

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

**ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA DE VINHOS PRODUZIDOS NA SERRA  
GAÚCHA ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE**

Mónica Lucía Vásquez Garzón  
Engenheira Química

Porto Alegre  
2011

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

**ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA DE VINHOS PRODUZIDOS NA SERRA  
GAÚCHA ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE**

Mónica Lucía Vásquez Garzón

Tese para obtenção do título de Doutora  
em Engenharia

Porto Alegre  
2011

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

ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA DE VINHOS PRODUZIDOS NA SERRA GAÚCHA  
ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE

Mónica Lucía Vásquez Garzón  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre  
2011

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – FEEVALE

Dr. Luiz Antenor Rizzon – Embrapa Uva e Vinho

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

*“O vinho é o espelho da alma. Saúde!”*

*Esquilo.*

*... à todo aquele que gosta de apreciar  
a arte e o prazer de um bom vinho...*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho e por ter me dado forças para superar todos os obstáculos, a minha Virgencita querida por iluminar meus dias e manter meu sorriso.

Aos meus amados Pais, Ana Francisca Garzón Diaz e Jorge Enrique Vásquez Salazar, pela vida que me deram e por todo amor incondicional. Por sempre acreditarem na minha capacidade e assim me proporcionaram todas as possibilidades de crescimento através do conhecimento. Por todos os sacrifícios que fizeram e o quanto trabalharam para que eu chegasse até aqui. Pela força, paciência, compreensão e incentivo que me deram nos momentos mais difíceis. Por não deixarem que eu desistisse dos meus sonhos por mais longe que eles estivessem. Vocês são meu exemplo de vida, amor, superação, caráter, honestidade e solidariedade. Mami e Papi os amo muito.

Agradeço aos meus irmãos Andres Enrique Vásquez Garzón e Leonardo Alfredo Vásquez Garzón, por estar sempre ao meu lado torcendo por mim, que mesmo longe me deram força e apoio pelo sorriso nas horas de dificuldade e a por serem meus grandes amigos ao longo da minha vida.

A Vanessa Coromoto Mora de Vásquez e minhas sobrinhas Valeria Andrea Vásquez Mora e Valentina Alejandra Vásquez Mora, porque sempre que pude compartilhar com elas me deram momentos de alegria, bem-estar e esperança.

Ao meu esposo, Luciano Marder, pela sua parceria, infinita amizade, amor e dedicação. Agradeço pela companhia, pelo incentivo de continuar neste mundo da pesquisa, por toda compreensão, paciência e apoio durante os momentos mais críticos do meu doutorado, e especialmente pela luta, força, sacrifícios, felicidade e amor que depositou e continua depositando na nossa vida juntos. Te amo Lu, gracias por ser essa “personita” maravilhosa que conquista todos mis dias.

As meus queridos amigos Roi Avidan e Tanara Sousa, Leticia Medina e Eduardo Rodrigues pelo carinho, pela força, compreensão e apoio. Obrigada por toda ajuda nos momentos difíceis.

A meu amigo Eng. Martin Bischoff, que me deu força e apoio para vencer os obstáculos e sempre tinha um ombro amigo e um conselho valioso nas horas de dificuldade, além de toda essa ajuda valiosa no laboratório.

A Professora Andrea Moura Bernardes do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelo apoio, amizade, incentivo, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela paciência com que me ajudou a concluir este trabalho. Muito obrigada por tudo!

Agradeço a Professora Jane Zoppas Ferreira chefe do LACOR/UFRGS, o meu reconhecimento pela amizade, auxílio, interesse e apoio ao longo do meu doutorado.

Aos demais professores de PPGEM, que de alguma forma contribuíram para meu crescimento neste doutorado.

Aos funcionários do LACOR, Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Escuto Beltrame, Virgínia Rodrigues Dihl, pelos auxílios prestados, e pela valiosa amizade que surgiu do convívio do dia a dia. Igualmente aos funcionários do PPGEM, Ana Paula Pires Freitas, Alda e Beatriz Maria Ferraz.

Aos bolsistas de iniciação científica, meu amigo Giancarlo Bonotto e o Eng. Oscar Bareiro, pelo auxílio na realização de muitos experimentos para o desenvolvimento deste doutorado.

Aos colegas e amigos do LACOR, Alvaro Meneguzzi, Inês Hexsel Grochau, Hugo Marcelo Veit, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Tiago Lemos Menezes, Rodrigo Calçada da Costa, Alexandre Giacobbo, Rodrigo Sanchotene Silva, Angela Cristina Kasper, Juliana dos Anjos Moraes, Pablo Araújo de Andrade, Gustavo Zaro, Fernanda Zoppas, Fabio Augusto Dornelles do Amaral, Evandro Gondran, Jonatan, José Luis Neves Xavier, Christa Korzenowski, Kátia Fernanda Streit, Tatiana Benvenuti, Daniela Buzzi, Carol Trindade, Flavia Lauxen, Paula Aliprandini, Patricia Melo Halmenschlager, Felipe, Flavio Bittencourt de Castro Junior, Ana Cristina de Almeida Garcia, Obrigada pela pareceria, amizade e estímulo.

Ao Dr. Luiz Antenor Rizzon da Embrapa Uva e Vinho (Bento Gonçalves – RS - Brasil) pelos vinhos empregados neste estudo, por sua atenção, interesse, colaboração, conhecimentos e a grande disposição a longo do meu doutorado, muito obrigada!. Agradeço também a Magda B. G. Salvador da Embrapa Uva e Vinho pelas análises químicas realizadas.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado, e especialmente a UFRGS pela oportunidade de me fazer parte da sua comunidade.

À todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, meus sinceros reconhecimentos no desenvolvimento deste trabalho.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVIII
RESUMO .....	XXI
ABSTRACT .....	XXII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Vinho.....	4
3.1.1 Composição do vinho .....	4
3.1.2 Processamento do vinho .....	6
3.2 Ácido Tartárico.....	12
3.3 Estabilização Tartárica do vinho .....	13
3.3.1 Processo Tradicional .....	13
3.3.2 Processos Alternativos .....	15
3.4 Eletrodialise .....	16
3.4.1 Membranas íon-seletivas.....	16
3.4.1.1 Propriedades das membranas .....	18
3.4.2 Montagem de um sistema de eletrodialise .....	19
3.4.3 Parâmetros de controle .....	21
3.4.3.1 Permesseletividade e número de transporte .....	21
3.4.3.2 Polarização por concentração e corrente limite .....	22
3.4.3.3 Extração Percentual .....	27
3.4.3.4 Eficiência de corrente.....	27
3.5 Eletrodialise na indústria de alimentos .....	28
3.6 Eletrodialise e estabilização tartárica de vinhos .....	30

4	METODOLOGIA.....	34
4.1	Materiais .....	34
4.1.1	Soluções Sintéticas .....	34
4.1.2	Vinhos.....	34
4.1.3	Membranas íon-seletivas.....	35
4.1.4	Células eletroquímicas .....	36
4.2	Métodos .....	38
4.2.1	Curvas corrente-potencial.....	38
4.2.1.1	Célula de dois e três compartimentos.....	39
4.2.1.2	Célula de cinco compartimentos.....	40
4.2.2	Ensaio de eletrodialise.....	42
4.2.2.1	Ensaio em célula de três compartimentos .....	42
4.2.2.2	Célula de cinco compartimentos .....	43
4.2.3	Ensaio de estabilização tartárica.....	45
4.2.4	Determinação de ácido tartárico, potássio e cálcio (vinho tinto) .	45
4.2.5	Determinação de ácidos orgânicos e cátions nos vinhos brancos ..	46
4.2.6	Determinação de ácido tartárico e cátions (vinho branco de mesa).....	47
4.2.7	Determinação de ácido tartárico e potássio (soluções de $K_2T$ )...	48
5	RESULTADOS .....	50
5.1	Soluções de tartarato de potássio .....	50
5.2	Influência da concentração .....	52
5.3	Influência do pH.....	54
5.4	Influência da presença de etanol .....	56
5.5	Remoção de íons tartarato e potássio de uma solução $K_2T$ .....	58
5.6	Conclusões preliminares I.....	59
5.7	Remoção de tartarato e potássio de uma solução de $K_2T$ (NEOSEPTA).....	61
5.8	Ensaio de eletrodialise (soluções de $K_2T$ 0,03 mol/L pH 3,7) .....	62
5.9	Conclusões preliminares II.....	66

5.10	Ensaio com vinho tinto Merlot/Tannat.....	67
5.11	Conclusões Preliminares III .....	70
5.12	Ensaio com vinhos brancos Chardonnay e Niágara .....	70
5.13	Efeito do tratamento na estabilização tartárica .....	77
5.14	Efeito do tratamento na concentração dos principais cátions.....	79
5.15	Efeito do tratamento na concentração dos principais ânions .....	82
5.16	Efeito do tratamento no pH .....	83
5.17	Eficiência de corrente para o potássio .....	84
5.18	Razão ácido tartárico/potássio.....	86
5.19	Ensaio comparativo entre as três variedades de vinhos .....	87
5.20	Ensaio com vinho branco de mesa (célula de três compartimentos) I .....	91
5.21	Ensaio com vinho branco de mesa (célula de três compartimentos) II .....	93
5.22	Ensaio com vinho branco de mesa (célula de cinco compartimentos) I .....	95
5.23	Ensaio com vinho branco de mesa (célula de cinco compartimentos) II .....	97
6	CONCLUSÕES .....	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	102
8	PUBLICAÇÕES OROGINADAS DA TESE .....	103
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	104

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral de vinificação em branco .....	7
Figura 2. Esquema geral de vinificação em tinto .....	11
Figura 3. Equilíbrio entre ácido tartárico ( $H^2T$ ), hidrogenotartarato ( $HT^-$ ) e tartarato ( $T^{2-}$ ). Precipitação de hidrogenotartarato de potássio (KHT).....	12
Figura 4. Esquema de uma instalação para o tratamento por frio dos vinhos segundo o sistema de estabilização tradicional.....	14
Figura 5. Esquema de uma instalação para o tratamento por frio dos vinhos segundo o sistema de contato .....	15
Figura 6. Distribuição iônica em uma membrana íon-seletiva catiônica .....	18
Figura 7. Representação esquemática de um sistema de eletrodialise. (MA: membrana aniônica - MC: membrana catiônica) .....	20
Figura 8. Diagrama esquemático ilustrando a polarização por concentração: gradientes de concentração e camadas limites de difusão em uma membrana catiônica .....	23
Figura 9. Típica curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva.....	25
Figura 10. Diagrama esquemático ilustrando a determinação da corrente limite plotando a resistência versus o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ ).....	26
Figura 11. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em acrílico transparente empregada nos estudos .....	36
Figura 12. Célula eletroquímica de três compartimentos confeccionada em acrílico transparente empregada nos estudos.....	37
Figura 13. Representação da célula de cinco compartimentos .....	38

Figura 14. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de dois compartimentos .....	39
Figura 15. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de três compartimentos .....	40
Figura 16. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de cinco compartimentos.....	41
Figura 17. Estrutura montada para a realização dos ensaios de eletrodíálise com a célula de 5 compartimentos .....	44
Figura 18. Vista detalhada da célula de cinco compartimentos empregada nos ensaios de eletrodíálise .....	44
Figura 19. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de ácido tartárico (obtida a um comprimento de onda igual a 530 nm) .....	46
Figura 20. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de tartarato (obtida a um comprimento de onda igual a 214 nm empregando uma solução de K <sub>2</sub> T).....	49
Figura 21. Curva corrente-potencial para uma solução de tartarato de potássio (0,03 mol/L) em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação. ....	51
Figura 22. Curvas corrente-potencial para soluções de K <sub>2</sub> T com concentrações entre 0,01 e 0,05 mol/L em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.....	53
Figura 23. Relação das densidades de corrente limite obtidas em função da concentração de tartarato de potássio na solução. ....	54
Figura 24. Curva corrente-potencial para uma solução de ácido tartárico (0,03 mol/L) em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.....	55
Figura 25. Diagrama de distribuição espécies do ácido tartárico em função do pH.....	56

Figura 26. Curvas corrente-potencial para soluções de $K_2T$ com e sem a presença de etanol na solução em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação	57
Figura 27. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio ( $K_2T$ 0,03 mol/L) em função do tempo a partir de um ensaio de eletrodialise. Célula de três compartimentos com membranas íon-seletivas: aniônica IONICS 204-SXZL-386 e catiônica IONICS 67-HMR-412.....	59
Figura 28. Curvas corrente-potencial para as membranas Neosepta CMX e AMX em contato com a solução de tartarato de potássio (pH 3,7). Célula de três compartimentos. Sem agitação. ....	63
Figura 29. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio (pH 3,7) em função do tempo de eletrodialise aplicando diferentes densidades de corrente. Célula de três compartimentos. ....	65
Figura 30. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio (pH 3,7) em função da densidade de corrente aplicada (180 min. de eletrodialise).....	65
Figura 31. Curva corrente-potencial obtidas para as membranas Neosepta CMX e AMX. Célula de três compartimentos. Sem agitação .....	68
Figura 32. Curvas corrente-potencial obtidas para as membranas IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) e IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho de variedade Chardonnay. Célula de cinco compartimentos .....	71
Figura 33. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) no vinho de variedade Chardonnay.....	72
Figura 34. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho de variedade Chardonnay.....	73
Figura 35. Variação da condutividade dos vinhos da variedade Chardonnay durante o ensaio de eletrodialise no tempo .....	74

Figura 36. Variação da condutividade dos vinhos da variedade Niágara durante o ensaio de eletrodialise no tempo .....	74
Figura 37. Concentração do cátion potássio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	79
Figura 38. Concentração do cátion cálcio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	80
Figura 39. Concentração do cátion magnésio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	80
Figura 40. Concentração do cátion sódio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	81
Figura 41. Concentração do ácido tartárico em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	83
Figura 42. Eficiência de corrente para o potássio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara .....	85
Figura 43. Evolução da razão ácido tartárico/potássio para os vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara durante o tratamento por eletrodialise .....	86
Figura 44. Extração percentual do ácido tartárico e do potássio em função do grau de deionização para o vinho Chardonnay .....	87
Figura 45. Concentração de potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%).....	88
Figura 46. Concentração de ácido tartárico nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%) .....	89
Figura 47. Razão ácido tartárico/potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%) .....	89
Figura 48. Quantidade removida de potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara com um grau de deionização 22,5% .....	90

Figura 49. Quantidade removida de ácido tartárico nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara com um grau de deionização 22,5% .....	90
Figura 50. Possível transporte do íon sódio dos compartimentos de concentração para o compartimento de diluição durante o tratamento de eletrodialise empregando uma célula de cinco compartimentos e solução de NaCl nos compartimentos de concentração .....	91
Figura 51. Curva corrente-potencial obtidas para as membranas IONICS 204-SZXL-386 (aniônica) e IONICS 67-HMR-412 (catiônica) do vinho branco de mesa seco. Com três compartimentos. Sem agitação. ....	94
Figura 52. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versos o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) no vinho branco de mesa seco.....	96
Figura 53. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versos o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho branco de mesa seco.....	96
Figura 54. Possível transporte do íon sódio dos compartimentos dos eletrodos para o compartimento de diluição durante o tratamento de eletrodialise empregando uma célula de cinco compartimentos e solução de KHT 2g/L pH 3 nos compartimentos de concentração .....	99



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais constituintes dos vinhos .....	5
Tabela 2. Condutividades e intensidade de tratamento de vinhos tratados pelo procedimento de eletrodialise .....	32
Tabela 3. Propriedades principais das membranas íon-seletivas IONICS 204-SXZL-386 e 67-HMR-412 .....	35
Tabela 4. Propriedades principais das membranas íon-seletivas Neosepta AMX e CMX .....	35
Tabela 5. Densidade corrente limite e condutividade das soluções de K <sub>2</sub> T com presença de etanol .....	58
Tabela 6. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio em função da densidade de corrente aplicada e do tempo de ensaio empregando membranas Neosepta CMX e AMX.....	61
Tabela 7. Extração percentual de íons tartarato e potássio em função da densidade de corrente aplicada empregando membranas Neosepta CMX e Neosepta AMX (180 minutos de eletrodialise).....	66
Tabela 8. Variação da concentração (ácido tartárico, potássio e cálcio) e estabilidade tartárica durante a eletrodialise .....	69
Tabela 9. Variação da concentração dos ácidos e cátions, do pH e estabilidade tartárica durante a eletrodialise dos vinhos de variedade Chardonnay e Niágara.....	76
Tabela 10. Condutividade e grau de deionização dos vinhos em estudo pelo procedimento de eletrodialise .....	78
Tabela 11. Variação da concentração do sódio e potássio durante a eletrodialise de vinho branco .....	92

Tabela 12. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante a eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de três compartimentos com solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,03 mol/L nos compartimentos catódico e anódico).....	95
Tabela 13. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante a eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de cinco compartimentos com solução de $\text{NaCl}$ 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração) .....	97
Tabela 14. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante a eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de cinco compartimentos com solução de KHT 2g/L pH 3 nos compartimentos de concentração) .....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$t_j^m$  = número de transporte do contra-íon através da membrana

F = constante de Faraday

$z_j$  = carga do contra-íon

$i$  = densidade de corrente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$J_j^m$  = fluxo do contra-íon ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )

V = volume da solução (L)

$C_j^f$  = concentração do contra-íon no tempo  $t'$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$C_j^0$  = concentração inicial do contra-íon ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

A = área aparente da membrana ( $\text{cm}^2$ )

$t'$  = tempo do ensaio (s)

P = permesseltividade da membrana

$t_j^s$  = número de transporte do contra-íon na solução

$\varphi^m$  = queda de potencial através da membrana

$\varphi^s$  = potencial elétrico na solução

$\varphi_{\text{Don}}$  = potencial de Donnan

$C_j^m$  = concentração do cátion ou do ânion na membrana

$C_j^s$  = concentração do cátion ou do ânion na solução

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

$i_{\text{lim}}$  = densidade de corrente limite

$C_0$  = concentração do sal no seio da solução

D = coeficiente de difusão do sal na solução

$\delta$  = espessura da camada limite de difusão

$D_C$  = coeficiente de difusão do cátion na solução

$D_A$  = coeficiente de difusão do ânion na solução

$D_j$  = coeficiente de difusão do cátion ou do ânion na solução

$\lambda_j$  = condutividade equivalente do cátion ou do ânion em solução

$\lambda_C$  = condutividade equivalente do cátion na solução

$\lambda_A$  = condutividade equivalente do ânion na solução

$I$  = corrente (mA)

$I_{lim}$  = corrente limite (mA)

$L$  = altura da membrana

$g$  = aceleração da gravidade

$Sc$  = o número de Schmidt

$\nu$  = viscosidade da solução

$\Delta C_g$  = queda de concentração na camada limite de difusão ( $g/cm^3$ )

$ep$  = extração percentual

$C_i$  = concentração inicial do íon em solução

$C_f$  = concentração em um determinado tempo do experimento

$ec$  = eficiência de corrente

$\Delta C$  = variação do número de mols do íon em solução

$\Delta t$  = intervalo de tempo do experimento

$gd$  = grau de deionização

$\lambda_i$  = condutividade inicial do vinho

$\lambda_f$  = condutividade em um determinado tempo do experimento

ED = eletrodialise

MC = membrana catiônica

MA = membrana aniônica

KHT = hidrogeno tartarato de potássio

OIV = Organização Internacional da Uva e do Vinho

## RESUMO

Neste trabalho o desempenho da eletrodialise na estabilização tartárica de diferentes vinhos produzidos na Serra Gaúcha foi avaliado como processo alternativo ao método tradicional de estabilização através de resfriamento. Foram empregados vinhos da variedade Merlot/Tannat (vinho tinto) e Chardonnay e Niágara (vinhos brancos). Além disso, foram estudadas as propriedades de transporte de íons tartarato através de uma membrana íon-seletiva aniônica comercial e o desempenho do sistema de eletrodialise em relação à remoção de íons potássio e tartarato de soluções sintéticas. Os experimentos foram realizados empregando células eletroquímicas de dois, três e cinco compartimentos. Os resultados obtidos a partir de soluções sintéticas permitiram observar que íons tartarato mantêm as características típicas de transporte para um sistema membrana aniônica/solução e que é possível remover íons potássio e tartarato de maneira efetiva através de um sistema de eletrodialise. Os resultados obtidos com as diferentes variedades de vinhos demonstram que é possível promover a respectiva estabilidade tartárica destes vinhos a partir da eletrodialise. Para obter a estabilidade tartárica apropriada, um grau de deionização de 22,5% deve ser aplicado. Os dados obtidos demonstram que a eletrodialise produz uma apreciável redução na concentração do potássio para os vinhos testados, sendo sua quantidade diretamente relacionada ao grau de deionização aplicado. De maneira similar, as concentrações de cálcio e magnésio reduzem em função do grau de deionização. O tratamento por eletrodialise produz também uma significativa redução na concentração do ácido tartárico presente nos vinhos, enquanto a concentração do ácido láctico em função do grau de deionização é mantida constante e a concentração do ácido málico não apresenta variações significativas. Problemas com relação ao transporte de íons sódio desde os compartimento adjacentes ao compartimento de alimentação do vinho foram observados. Estes problemas podem ser minimizados empregando soluções de hidrogenotartarato de potássio (KHT) nestes compartimentos.

## ABSTRACT

In this work the performance of electro dialysis process in the tartaric stabilization of different wines types produced in the Serra Gaúcha was evaluated as an alternative to the traditional method of stabilization by cooling. Wines of the Merlot/Tannat (red wine), Chardonnay and Niagara (white wines) types were used. Furthermore, the transport properties of tartrate ions through an commercial anion-exchange membrane and the performance of the eletrodialysis system regarding the removal of potassium and tartrate ions from synthetic solutions were studied. The experiments were performed using two-, three- and five-compartment electrochemical cells. The obtained results from synthetic solutions demonstrated that the tartrate ions maintain the typical transport characteristics of an anion-exchange membrane/solution system and it is possbible to remove effectively tartrate and potassium ions through an electro dialysis system. The obtained results with the different types of wines showed that is possible to promote its tartrate stability by eletrodialysis. To obtain the appropriate tartrate stability, a deionization degree of 22.5% should be applied. The obtained data showed that the electro dialysis produces an appreciable reduction in the concentration of potassium of the tested wines being its quantity directly related to the deionization degree applied. Similarly, the reduction in calcium and magneium concentrations reduces as a function of the deionization degree. The treatment by electro dialysis also produces a significant reduction in the concentration of tartaric acid present in the wines while the concentration of lactic acid is kept constant with the deionization degree and the concentration of malic acid does not vary significantly. Issues regarding the transport of sodium form the compartments adjacent to the feed compartment of the wine were observed. These problems can be minimized by using hidrogenotartrate potassium (KHT) solutions in these compartments.

## 1 INTRODUÇÃO

O ácido tartárico é um ácido pouco difundido na natureza, sendo que a videira é uma das poucas plantas produtoras deste ácido, por isso, é o ácido específico do vinho. É um constituinte natural e abundante do vinho suscetível a formar precipitados especialmente com o potássio (hidrogenotartarato de potássio, KHT). Esta precipitação é produzida rapidamente nos vinhos novos e mais lentamente nos vinhos velhos. Sendo natural e inócua para a saúde, esta precipitação deve ser evitada uma vez que prejudica gravemente o aspecto visual dos vinhos.

Para evitar a indesejável precipitação do KHT durante e após o engarrafamento de vinhos, tradicionalmente o excesso deste sal é removido submetendo o vinho a um resfriamento de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante vários dias, induzindo sua precipitação antes de seu engarrafamento. No entanto, este processo é demorado e não permite um controle preciso da concentração final deste sal. Além disso, esta operação pode afetar a qualidade do vinho devido à simultânea precipitação de polissacarídeos e polifenóis juntamente com os cristais de tartarato.

As limitações deste tipo de processo têm estimulado o desenvolvimento de tecnologias alternativas com possibilidades promissoras na estabilização de vinhos. Entre estas novas tecnologias, pode ser citada a eletrodialise, processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas íon-seletivas sob a ação de um campo elétrico externo. Estudos demonstram que a eletrodialise é um método eficiente para remover qualquer quantidade dos sais de tartarato necessária para obter vinhos com a desejada estabilidade tartárica, em contraste com a precipitação por resfriamento, onde a remoção destes sais é fixa. Além disso, a eletrodialise apresenta uma vantagem adicional de não interferir nos outros componentes do vinho que influenciam nas propriedades organolépticas.

Embora a eletrodialise já tenha alguma aplicação internacional na estabilização tartárica de vinhos, o processo ainda não é utilizado no Brasil. Além disso, parâmetros eletroquímicos de controle do processo têm sido muito pouco discutidos na literatura.

Tendo em vista a importância da estabilização tartárica do vinho e a grande produção de vinho no estado do Rio Grande do Sul, este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho da eletrodialise na estabilização tartárica de vinhos produzidos na Serra Gaúcha em substituição ao método tradicional de resfriamento.



## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho da eletrodialise na estabilização tartárica de vinhos produzidos na Serra Gaúcha, em substituição ao método tradicional de resfriamento.

Dentro desta proposta os objetivos específicos do trabalho foram:

- Estudar as propriedades de transporte de íons tartarato através de uma membrana íon-seletiva aniônica comercial.
- Avaliar o desempenho do sistema de eletrodialise em relação à remoção de íons potássio e tartarato de soluções sintéticas.
- Avaliar o desempenho da eletrodialise na estabilização tartárica de diferentes vinhos produzidos na Serra Gaúcha.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Vinho**

Segundo a Organização Internacional da Uva e do Vinho (O.I.V), o vinho é a bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica parcial ou total de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mostos de uvas. Seu teor alcoólico real não deve ser inferior a 8,5% em volume<sup>1</sup>.

##### **3.1.1 Composição do vinho**

O vinho apresenta uma mistura complexa de muitas espécies químicas originárias na sua maioria das uvas e algumas produzidas pelas leveduras durante a fermentação<sup>2</sup>. Os principais componentes do vinho são água, álcoois, poliálcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, proteínas e outras substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, açúcares, compostos aromáticos (álcoois superiores, aldeídos, ésteres), minerais e vitaminas<sup>3</sup>. A Tabela 1 apresenta alguns dos principais constituintes do vinho e respectivos teores médios.

O etanol, é depois da água, o componente mais importante no vinho. Durante a fermentação alcoólica as leveduras transformam os açúcares da uva (glicose e frutose) em etanol com liberação de CO<sub>2</sub>. O etanol desempenha um papel importante nas suas propriedades físico-químicas e organolépticas.

A acidez e pH do vinho resultam da presença de vários ácidos orgânicos do mosto. Entre estes ácidos o mais importante é o ácido tartárico, o ácido específico da uva. Este ácido é o principal responsável pela acidez do vinho<sup>2</sup>. O ácido málico presente em grandes quantidades em alguns vinhos confere um tipo de acidez muito característica. O ácido láctico, presente na uva em quantidades muito pequenas, resulta normalmente da descarboxilação do ácido málico durante a fermentação malo-láctica após ação de bactérias lácticas. O ácido acético resulta da oxidação do etanol, provocada muitas vezes por bactérias acéticas<sup>2</sup>.

Tabela 1. Principais constituintes dos vinhos<sup>2,4</sup>.

Constituinte	Concentração (g/L)
<b>Água</b>	750 - 900
<b>Etanol</b>	72 - 120
<b>Glicerol</b>	6 - 10
<b>Ácidos Orgânicos</b>	
Tartárico	1.5 - 4
Málico	0 - 4
Cítrico	0 - 0.5
Lático	0.1 - 3
Acético	0 - 0.5
<b>Sais Minerais</b>	
<b>Cátions</b>	
Potássio	0.5 - 1.5
Cálcio	0.08 - 0.14
Sódio	0.007 - 0.06
Magnésio	0.050 - 0.2
<b>Anions</b>	
Sulfato	0.1 - 0.4
Fosfato	0.07 - 0.7
<b>Matérias nitrogenadas</b>	
Aminoácidos	0.2 - 2.0
Peptídeos	0.07 - 0.7
Proteínas	0.02 - 0.04
<b>Polissacarídeos</b>	0.2 - 0.7
<b>Polifenóis</b>	
Antonciananas	0.2 - 0.5
Taninos	1 - 3
<b>Aromas</b>	
Alcoóis superiores	0.15 - 0.5
Ésteres	0 - 0.03
Acetaldeído	0.01 - 0.1

Os componentes inorgânicos do vinho são ânions e cátions. Os principais cátions são potássio, cálcio, magnésio e sódio. Os principais ânions inorgânicos são cloretos, fosfatos e sulfatos<sup>3</sup>.

Os compostos que conferem aroma ao vinho são na sua maioria álcoois e ésteres. Estes compostos, embora presentes em quantidades muito pequenas, são dos mais importantes, dado a sua influência nas características organolépticas do vinho.

Os polissacarídeos constituem, conjuntamente com os taninos, as principais macromoléculas presentes nos vinhos e têm um papel importante no chamado corpo do vinho.

Os polifenóis são um conjunto de compostos existentes que contêm um grupo fenol na sua estrutura molecular. Dentro de estes compostos os principais grupos são as antocianinas e os taninos<sup>2</sup>.

### **3.1.2 Processamento do vinho**

A Figura 1 mostra as principais operações utilizadas na vinificação em branco (conjunto de procedimentos e processos empregados para transformação de uva madura em vinho) em branco tradicional, cuja escolha, bem como a sua formatação e execução, pode variar de vinícola para vinícola, de acordo com a filosofia de trabalho, perfil de produto a ser obtido e equipamentos disponíveis.

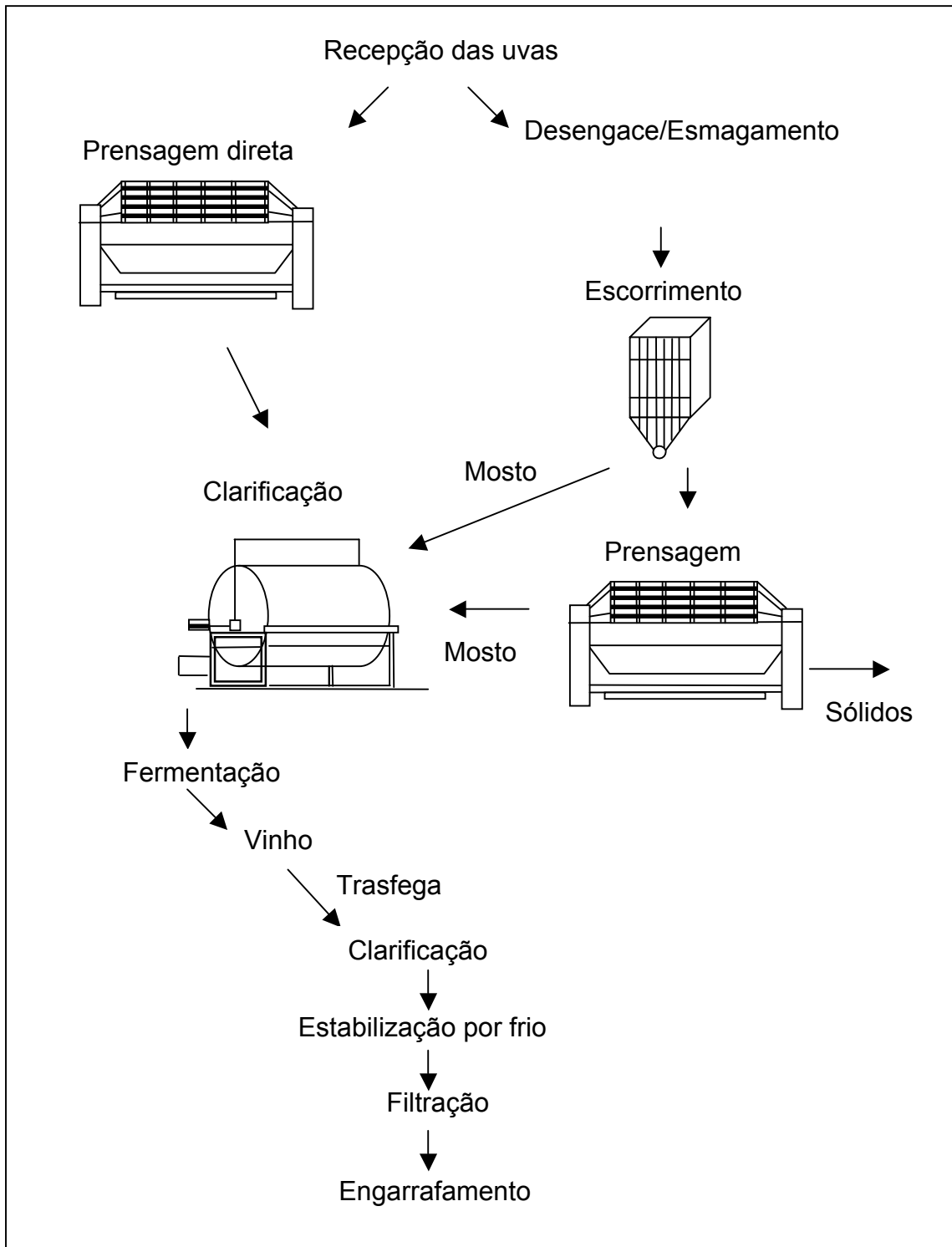


Figura 1. Esquema geral de vinificação em branco<sup>5</sup>.

A seguir são realizadas operações mecânicas com a finalidade de facilitar a extração do mosto. As principais operações mecânicas efetuadas destinam-se a separação da ráquis, ao esmagamento da uva e a extração e fracionamento do mosto.

O processamento do vinho começa com a recepção de uvas. As uvas são colhidas e transportadas até o local de vinificação, normalmente em caixas plásticas com capacidade de cerca de 20 Kg, perfuradas na parte inferior. A seguir é realizada a etapa da extração do mosto, também chamada de operação mecânica de trabalho das uvas, que tem por finalidade separar as partes do cacho (engace/ráquis e baga/grão) e extrair o mosto das bagas. Esta extração consiste do desengace, esmagamento, prensagem e escorrimento.

O desengace, ou separação da ráquis, objetiva separar os grãos do cacho, antes do esmagamento das uvas. No esmagamento é realizada a primeira separação entre o mosto e as partes sólidas (película e semente), e demais componentes do mosto, ocorrendo assim a sua liberação, facilitando a posterior clarificação. A prensagem das uvas antes da fermentação é realizada, quase que exclusivamente, na vinificação em branco, para elaboração de espumante, já que nesse caso, a mesma ocorre apenas com o líquido, sem a presença das partes sólidas. A prensagem pode ser realizada diretamente na uva inteira, na uva desengaçada e esmagada, e ainda na uva desengaçada e esmagada cujo mosto foi previamente escorrido. O escorrimento (ou esgotamento) tem por objetivo separar o mosto liberado pelo esmagamento das uvas.

Uma vez que o mosto é prensado, e necessário fazer o processo de clarificação, para limitar o efeito negativo de eventual maceração e, sobretudo, para eliminar as partículas em suspensão (borras) no mosto, capazes de imprimir características prejudiciais ao vinho branco. Seu objetivo é clarificar os mostos antes do início da fermentação, eliminando aquelas partículas que poderiam formar gostos amargos e aromas desagradáveis que são prejudiciais à qualidade.

O mosto, depois de ter sofrido a clarificação, é enviado para os recipientes, onde terá lugar a fermentação alcoólica. A fermentação alcoólica é realizada pelas leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), que estão presentes na

película da uva, mas que também podem ser adicionadas ao mosto. Essas leveduras transformam os açúcares da uva (glicose e frutose) principalmente em etanol e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Para cada 17 gramas de açúcar por litro presentes no mosto no início da fermentação alcoólica, as leveduras produzem aproximadamente 1% etanol.

A fermentação alcoólica dos vinhos brancos apresenta a particularidade de ser sempre mais lenta que a dos vinhos tintos e muitas vezes também mais trabalhosa pois, o mosto é fermentado sem as cascas e a baixa temperatura. Para uma boa qualidade do aroma é necessária que a fermentação seja conduzida a baixa temperatura (15 a 20°C). No final da fermentação, é realizada a trasfega onde o vinho é separado da borra através da passagem para outro recipiente, separando o resíduo que fica no fundo do tanque. Uma vez realizada a trasfega, o vinho passa por uma clarificação, que tem como objetivo eliminar células de leveduras, musilagenes e outras partículas que podem causar turvações ao vinho. Após esta etapa e antes do engarrafamento, o vinho é submetido a um etapa de estabilização com relação as precipitações tartáricas (tradicionalmente por frio) seguida de uma etapa de filtração<sup>2,3,5</sup>.

A vinificação em tinto se inicia com a recepção das uvas à cantina, onde são classificadas, separadas por variedade, pesadas e analisadas segundo o grau glucométrico médio do lote. Em seguida, as uvas são despejadas em tanques de recolhimento que têm um fundo inclinado com uma rosca sem fim, que encaminha as uvas ao esmagador, onde são esmagadas e os cachos desengaçados, separando os esgaços do mosto e do bagaço.

O mosto com as cascas é levado para cubas de fermentação, onde acontece a fermentação alcoólica, que dura de quatro a dez dias e é realizada a temperatura bem mais elevadas do que a dos brancos, normalmente entre 24 °C e 32 °C. Nos vinhos tintos, o mosto fermenta em contato com as cascas por um tempo variável, dependendo do tipo de vinho, das características da safra e da tradição da região. As cascas fornecem, por maceração, as matérias corantes, as substâncias odorantes, os componentes do extrato e os polifenóis.

A seguir o vinho é retirado o vinho da cuba - descuba - geralmente quando a densidade do vinho atinge cerca de 1,010 a 1,020. O vinho é bombeado para barris ou grandes vasos, onde a fermentação se concluirá ou

ele será conservado (fermentação lenta) consumindo os açúcares ainda contidos no líquido. Logo da fermentação alcoólica o vinho sofre uma fermentação malolática provocada por bactérias lácticas, transformando o ácido málico em ácido láctico.

Quando a encubação está concluída é retirado o bagaço, este resíduo segue para uma prensa, onde é prensado para recuperar o vinho nele contido, e obter o vinho prensa.

Após o término da fermentação alcoólica lenta o vinho tinto jovem é bombeado para grandes vasos, onde passa pelo processo de estabilização por frio, que consiste em permitir que o vinho se mantenha em repouso, para que as partículas residuais da fermentação e precipitações tartáricas se depositem no fundo. As temperaturas baixas favorecem a sedimentação. No decorrer da estabilização por frio é necessário trasfegar o vinho para outro vaso esterilizado, deixando a borra atrás. A operação de trasfega é geralmente executada no mínimo três vezes nesse processo.

Os vinhos tintos jovens que não serão amadurecidos são preparados para o engarrafamento. E os vinhos com potencial de envelhecimento, são bombeados para pipas ou barris de madeira para ser madurados por mais de 12 meses. Para obter um vinho totalmente límpido, além da depuração natural da estabilização por frio e da maturação, é necessário complementar o processo com a colagem, a filtração ou a centrifugação.

Por último, os vinhos passam por um envelhecimento adicional em garrafa mais ou menos longo (mínimo três anos) antes de serem comercializados<sup>5,6</sup>.

Na Figura 2 pode ser observado o esquema geral de uma vinificação em tinto.<sup>5</sup>



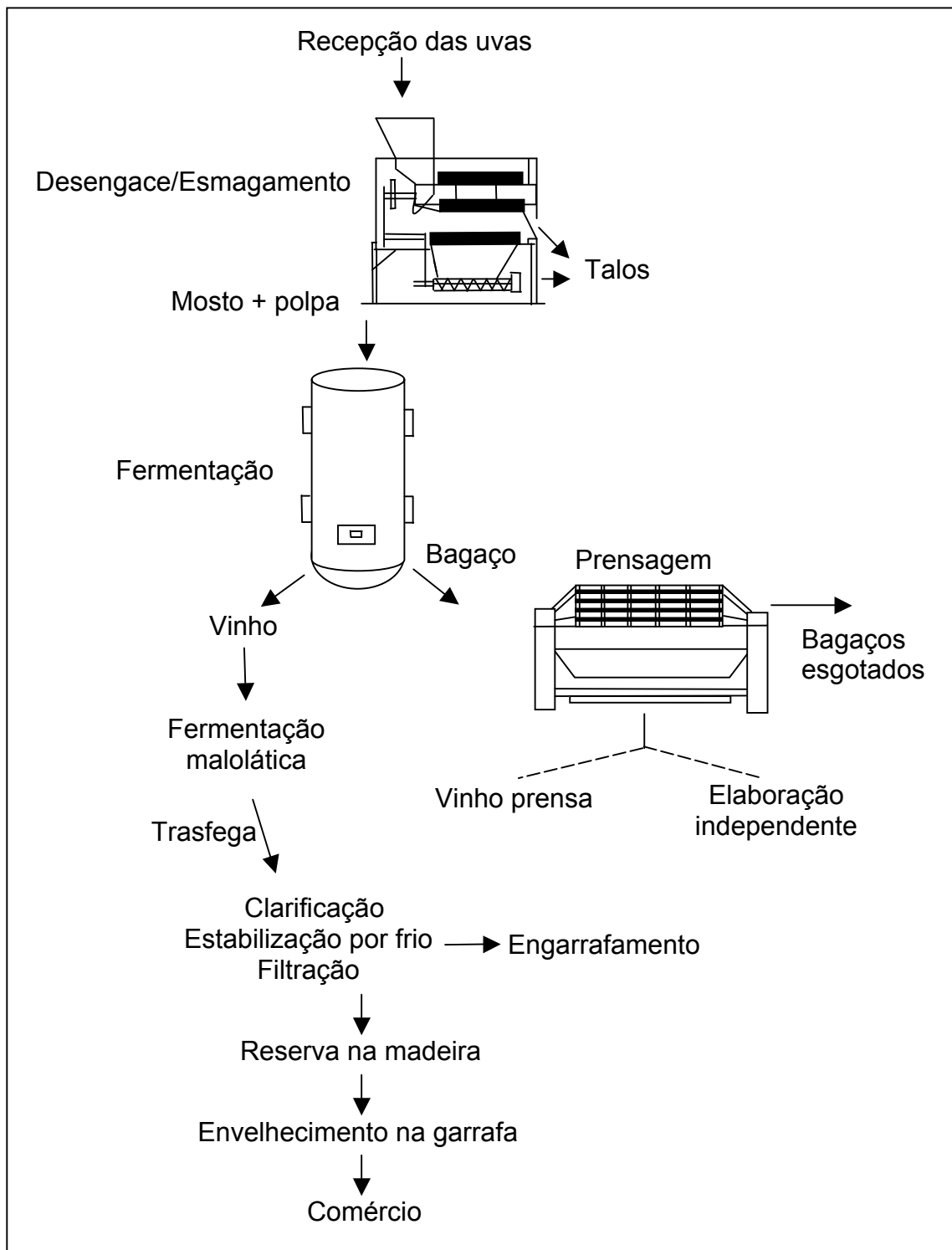


Figura 2. Esquema geral de vinificação em tinto<sup>5</sup>

### 3.2 Ácido Tartárico

O ácido tartárico é um ácido isomero L (+), pouco difundido na natureza, sendo que a videira é uma das poucas plantas produtoras deste ácido, por isso, é o ácido específico do vinho. Sob o ponto de vista químico, o ácido tartárico ( $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$ ), ou  $\text{H}_2\text{T}$ , é um biácido cujo peso molecular é 150,09. No vinho está presente normalmente em equilíbrio de três diferentes formas:  $\text{H}_2\text{T}$ ,  $\text{HT}^-$  ou  $\text{T}^{2-}$  (Figura 3), podendo formar precipitados com o potássio (hidrogenotartarato de potássio,  $\text{KHT}$ ) e o cálcio (tartarato de cálcio,  $\text{CaT}$ ), provocando depósitos que são prejudiciais, causando perdas comerciais quando ocorrem no vinho engarrafado. O ácido tartárico é um ácido forte que interfere diretamente no pH do vinho e é relativamente resistente à respiração oxidativa. Dependendo do pH a concentração de cada forma do sal é variável. Na faixa de pH típica do vinho (3 a 4) o  $\text{KHT}$  é predominante e sua solubilidade é a menor entre pH 3,4 e 4. O teor de ácido tartárico no mosto varia de 3 a 9 g/L, segundo a cultivar e as condições de produção da uva, especialmente a disponibilidade de água<sup>7,8</sup>.

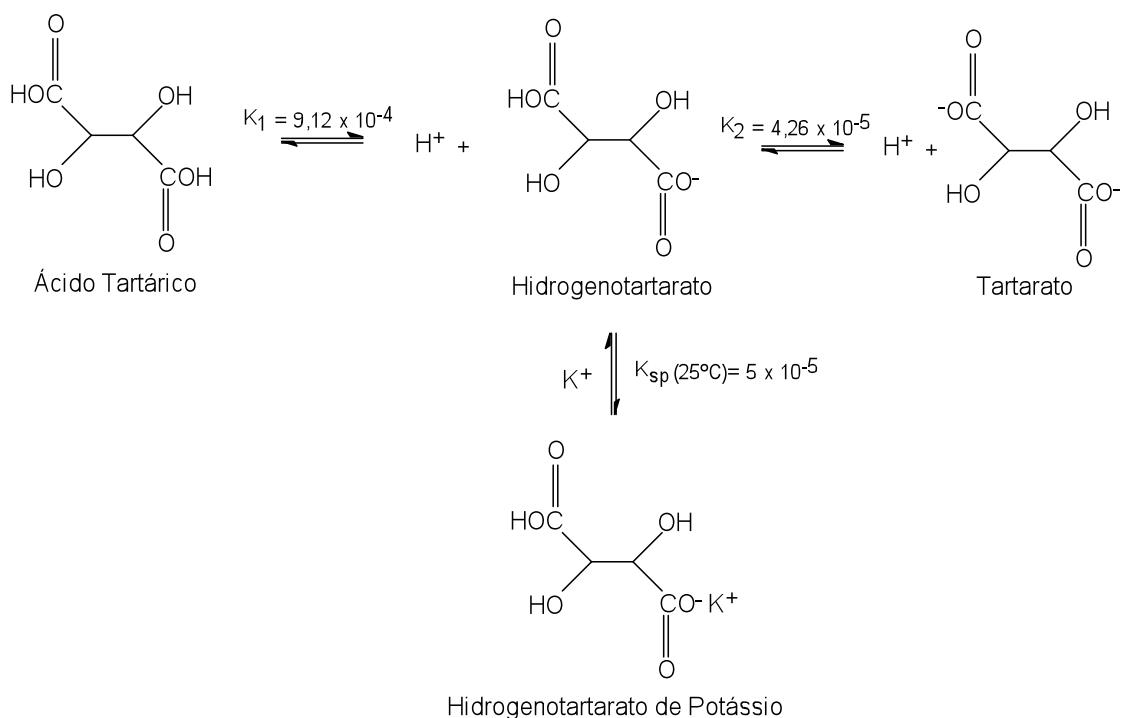


Figura 3. Equilíbrio entre ácido tartárico ( $\text{H}_2\text{T}$ ), hidrogenotartarato ( $\text{HT}^-$ ) e tartarato ( $\text{T}^{2-}$ ). Precipitação de hidrogenotartarato de potássio ( $\text{KHT}$ ).<sup>8</sup>

Além do pH, outros parâmetros como a temperatura e a concentração de álcool também influenciam na solubilidade do KHT. A solubilidade deste sal diminui com a redução da temperatura do vinho e com o aumento da concentração de etanol<sup>9, 10</sup>.

### **3.3 Estabilização Tartárica do Vinho**

Dois tipos de estratégias tem sido adotadas para evitar a indesejável precipitação dos sais de tartarato durante o armazenamento dos vinhos: a adição de compostos que inibem a formação dos cristais e a remoção do excesso destes sais no vinho. A metodologia mais antiga consiste em adicionar ao vinho substâncias de caráter coloidal que impedem o desenvolvimento dos cristais. Entre estas substâncias pode ser destacado o ácido metatartárico. O ácido metatartárico é uma substância de composição não muito bem definida quimicamente obtido por aquecimento do ácido tartárico até uma temperatura de aproximadamente 170 °C. O uso do ácido metatartárico não pode ser considerado uma solução definitiva ao problema já que este despolimeriza com o tempo liberando ácido tartárico, o que pode aumentar ainda mais os riscos iniciais de precipitação dos sais de tartarato. O tipo de abordagem mais utilizada na estabilização tartárica de vinhos consiste na remoção do excesso dos sais de tartarato presente no vinho<sup>2,11</sup>.

#### **3.3.1 Processo Tradicional**

Tradicionalmente o excesso destes sais é removido submetendo o vinho a um resfriamento de -4 °C durante vários dias, induzindo sua precipitação antes de seu engarrafamento<sup>12,13,14</sup>. O esquema deste tratamento pode ser observado na Figura 4.

O processo consiste das seguintes etapas: a) filtração do vinho à temperatura ambiente; b) passagem do vinho através de um trocador de calor (1) e de um equipamento frigorífico(2), resfriando o vinho a uma temperatura

próxima à temperatura de congelamento (de -4 a -5 °C); c) estabilização do vinho frio durante um determinado tempo (8 – 10 dias), em depósitos isotérmicos (3); filtração do vinho à temperatura do tratamento (4), e e) passagem do vinho tratado através de um trocador de calor (1). Em contracorrente com o vinho tratado circula vinho não tratado, com o que se consegue um pré-resfriamento do vinho e um rendimento do processo<sup>11</sup>.

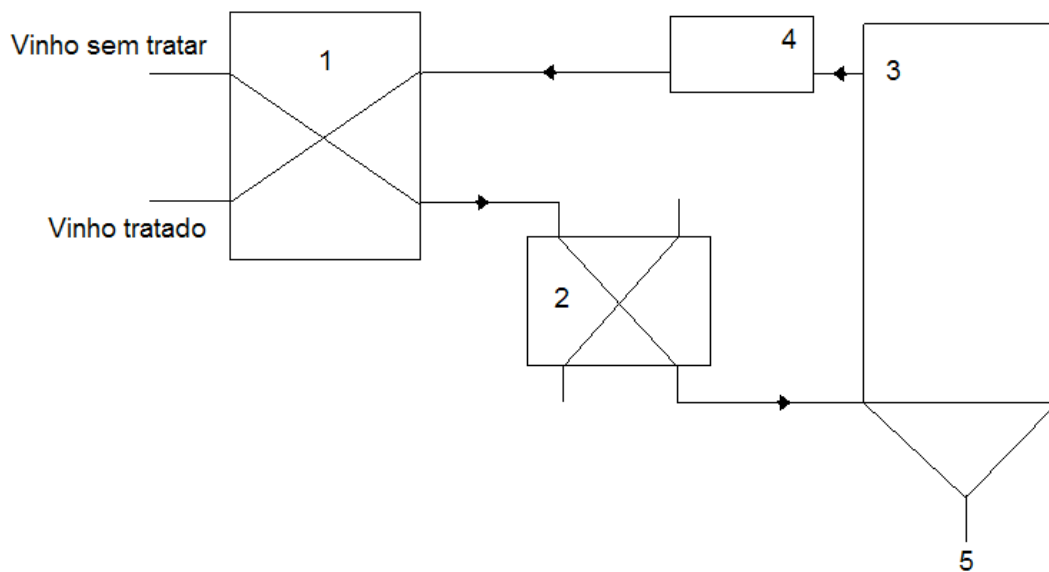


Figura 4. Esquema de uma instalação para o tratamento por frio dos vinhos segundo o sistema de estabilização tradicional. 1, trocador de calor; 2, equipamento frigorífico; 3, cristalizador; 4, filtro; 5, saída de tartaratos<sup>11</sup>.

Para acelerar este tratamento, cristais de KHT normalmente são adicionados. A cinética de cristalização do KHT depende de muitos fatores, tais como a temperatura, supersaturação inicial de KHT, granulometria dos cristais, composição do vinho e matéria coloidal. A complexidade deste processo não permite um controle preciso da concentração final adquirida de KHT, além disso, esta operação pode afetar a qualidade do vinho devido à precipitação simultânea de polissacarídeos e polifenóis juntamente com os cristais de tartarato<sup>15,16</sup>. O esquema deste tratamento conhecido como sistema de contato, pode ser observado na Figura 5. O processo consiste das seguintes etapas: a) filtração do vinho à temperatura ambiente; b) resfriamento do vinho sem

alcançar a temperatura de congelamento (1 e 2); c) adição de cristais de KHT (3); d) circulação do vinho através de um cristalizador com agitação (4); e) separação dos cristais de KHT formados por filtração ou centrifugação (5), e f) passagem do vinho através de um trocador de calor (1)<sup>11</sup>.

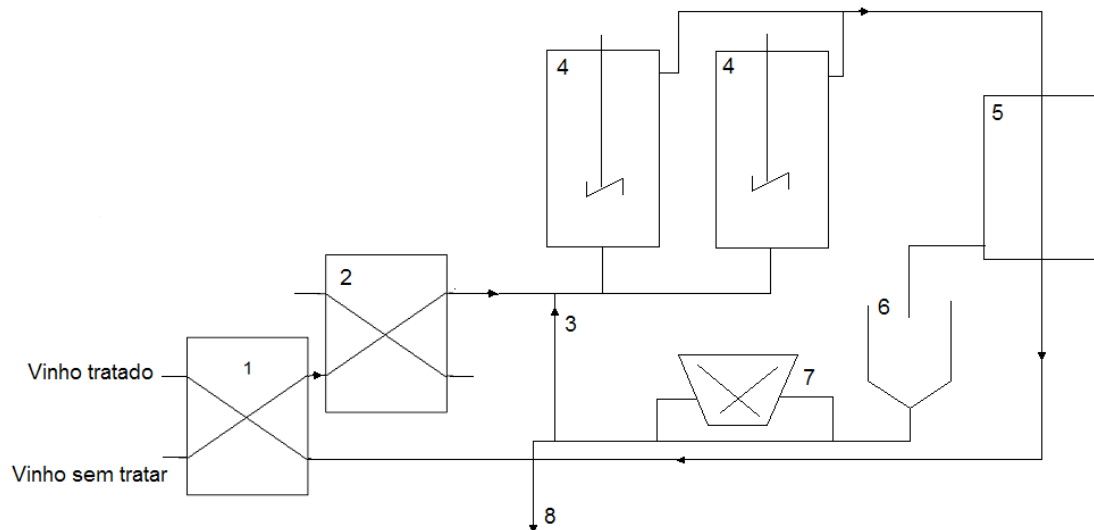


Figura 5. Esquema de uma instalação para o tratamento por frio dos vinhos segundo o sistema de contato: 1, trocador de calor; 2, equipamento frigorífico; 3, adição de cristais; 4, cristalizador com agitador; 5, filtro; 6, recuperação de tartaratos; 7, moinho; 8, saída de tartaratos.<sup>11</sup>

### 3.3.2 Processos Alternativos

As limitações do método de estabilização tartárica por resfriamento têm estimulado o desenvolvimento de outras técnicas para a remoção dos sais de tartarato, como por exemplo, os processos envolvendo resinas de troca iônica e o processo de eletrodialise.

O tratamento por resinas de troca-iônica consiste em passar o vinho através de uma coluna contendo resina na forma catiônica ou aniônica. Na forma catiônica a resina pode estar carregada com sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) ou uma mistura de  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ . Quando o vinho é tratado com resina catiônica carregada com sódio ocorre a troca de  $\text{Na}^+$  da resina pelo  $\text{K}^+$  (e outros íons

como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) do vinho. Isto pode resultar num aumento da concentração de sódio no vinho que por sua vez pode ser indesejável. Em tal situação uma resina carregada com  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  pode ser usada. Isto limita a quantidade de  $\text{Na}^+$  transferida ao vinho porém devido a troca entre o íon  $\text{H}^+$  (da resina) e o íon de  $\text{K}^+$  (do vinho) ocorre um aumento na acidez do vinho.

O tratamento através da eletrodialise (ED) está baseado na migração elétrica de íons e é uma operação de estágio único. Isto está em contraste com a troca iônica, que depois do processo de equilíbrio necessita de um estágio adicional para a regeneração das resinas<sup>11,17,18</sup>.

### **3.4 Eletrodialise**

A eletrodialise é um processo de separação eletroquímico onde espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas íon-seletivas sob a ação de um campo elétrico<sup>19</sup>. Embora seu princípio seja conhecido há mais de 100 anos, seu desenvolvimento como processo industrial ocorreu somente a partir dos anos 50, com o desenvolvimento de membranas íon-seletivas estáveis, de baixa resistência elétrica e com uma alta seletividade. Hoje em dia, representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e água do mar. É uma tecnologia aprovada com inúmeros sistemas operando no mundo inteiro.

Na Europa a eletrodialise domina os processos de dessalinização com plantas com capacidade excedentes a osmose inversa e destilação. É também aplicada na desmineralização de ácidos orgânicos e açúcares, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais, preparação de soluções isotônicas, estabilização do vinho e tratamento de efluentes industriais<sup>20,21</sup>.

#### **3.4.1 Membranas íon-seletivas**

Um dos componentes principais de um sistema de eletrodialise são as membranas íon-seletivas. Estas membranas são polímeros com ligações

cruzadas que apresentam poros de tamanho de nível molecular, de modo que não permitem um fluxo significativo de água, e no interior destes poros apresentam grupos funcionais positivos ou negativos ligados à matriz polimérica. Estes grupos fazem com que as paredes internas dos poros da membrana apresentem cargas elétricas, de modo que ocorre uma interação eletrostática entre estas cargas fixas e os íons que estão na solução. Dependendo do íon ligado à membrana esta pode ser seletiva a cátions (catiônicas), que contém grupos funcionais carregados negativamente como  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^-$ , ou seletiva a ânions (aniônicas) que contém grupos funcionais carregados positivamente como  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{RNH}_2^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $\text{R}_3\text{P}^+$  e  $\text{R}_2\text{S}^+$ .

Numa membrana catiônica, os ânions fixos estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis (contra-íons) nos interstícios do polímero, como indicado na Figura 6. Em contraste, os ânions móveis (co-íons), são excluídos da matriz polimérica devido à sua carga elétrica, que é idêntica a dos íons fixos. Devido à exclusão dos co-íons, a membrana catiônica permite a transferência apenas de cátions. A membrana aniônica ao contrário exclui os cátions e é permeável somente aos ânions. Este efeito “exclusão dos co-íons”, ou “exclusão Donnan” – em homenagem ao trabalho pioneiro de F. J. Donnan - é amplamente responsável pela seletividade das membranas. Além disso, esta exclusão leva ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico entre a membrana e a solução adjacente, denominado de potencial de Donnan,  $\varphi_{\text{Don}}$ . Este potencial não pode ser medido diretamente, no entanto, pode ser calculado assumindo um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução adjacente, de acordo com a equação:<sup>20,22</sup>

$$\varphi_{\text{Don}} = \varphi^m - \varphi^s = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{C_j^s}{C_j^m} \quad (2.1)$$

Onde:  $\varphi^m$  e  $\varphi^s$  são os potenciais elétricos na membrana e na solução,  $z_j$  é a carga do íon  $j$  (cátion ou ânion),  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta,  $C_j^m$  e  $C_j^s$  a concentração do cátion ou do ânion na membrana e na solução.

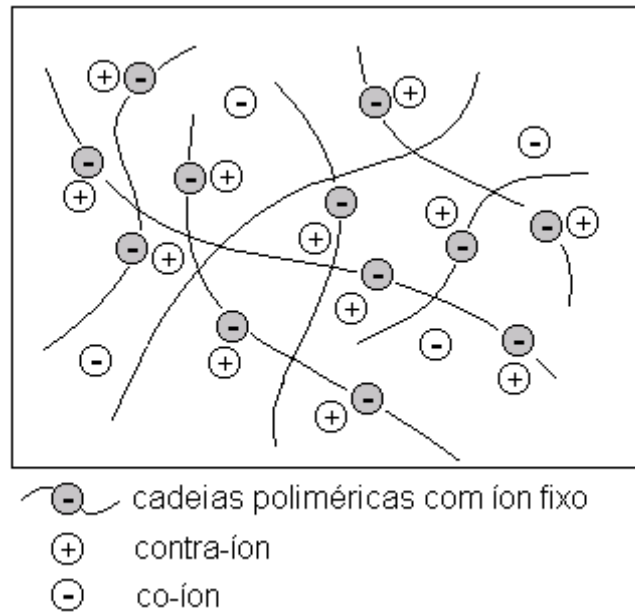


Figura 6. Distribuição iônica em uma membrana íon-seletiva catiônica<sup>20,22</sup>.

### 3.4.1.1 Propriedades das membranas

As propriedades das membranas íon-seletivas dependem da matriz polimérica e do tipo e da concentração das cargas fixas. A matriz polimérica determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e a concentração das cargas fixas determinam a permeseletividade e a resistência elétrica, mas podem também afetar significativamente as propriedades mecânicas da membrana.

Normalmente a matriz de uma membrana íon-seletiva consiste de polímeros hidrofóbicos e com um baixo grau de inchamento; no entanto com a introdução de cargas fixas podem tornar-se solúveis em água. Portanto, as ligações da matriz polimérica geralmente são cruzadas. O grau de ligações cruzadas e a concentração das cargas fixas afetam as propriedades das membranas de maneira contrária. Um grande número de ligações cruzadas melhora a seletividade e a estabilidade das membranas, reduzindo o inchamento, mas aumenta a resistência elétrica. Uma alta concentração de carga reduz a resistência e aumenta a seletividade, mas promove inchamento e assim necessita um número elevado de ligações cruzadas. A otimização entre seletividade, resistência elétrica, e estabilidade dimensional é conseguida pelo



ajuste apropriado do cruzamento das ligações e da concentração das cargas fixas.

As propriedades mais desejadas para as membranas íon-seletivas são:

(1) Alta permeseletividade: o termo permeseletividade refere-se à capacidade da membrana em apresentar-se ao mesmo tempo permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons.

(2) Baixa resistência elétrica: uma vez que a diferença de potencial elétrico é o responsável pelo transporte de íons através das membranas íon-seletivas na técnica de eletrodialise, haverá um menor consumo de energia se o sistema apresentar uma baixa resistência elétrica. Idealmente, a contribuição das membranas deve ser a menor possível, e a resistência total do sistema deve ser dada principalmente pela contribuição do fluxo de solução diluída no interior do sistema de eletrodialise.

(3) Boa estabilidade mecânica e dimensional: em um sistema de eletrodialise as membranas são normalmente submetidas a gradientes de pressão ao longo de sua extensão devido ao bombeamento das soluções. A fim de resistirem a estas condições de operação, é necessário que a membrana apresente suficiente resistência mecânica. Além disso, o inchamento e as deformações devido à absorção de água e à transição de uma solução diluída para uma concentrada devem ser suficientemente pequenas.

(4) Alta estabilidade química: as membranas íon-seletivas devem ser suficientemente inertes para que possam ser utilizadas em condições agressivas de operação sem sofrerem alterações químicas ou decomposição que levem a uma perda das demais propriedades<sup>20</sup>.

### **3.4.2 Montagem de um sistema de eletrodialise**

Na eletrodialise as membranas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades do sistema. As membranas são separadas uma das outras por

espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções podem circular. Este conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se de *stack*. Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida nestes compartimentos e um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions carregados positivamente migram em direção ao cátodo e os ânions, carregados negativamente, em direção ao ânodo.

Como as membranas possuem a capacidade de serem permeáveis a um tipo de íon e excluírem outro, os cátions passam pelas membranas catiônicas, mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions passam pelas membranas aniônicas, e são retidos pelas membranas catiônicas. Assim haverá um aumento na concentração dos íons em alguns compartimentos (compartimentos de concentração) enquanto em outros haverá uma diminuição na concentração (compartimentos de diluição), conforme Figura 7<sup>20,22,23</sup>.

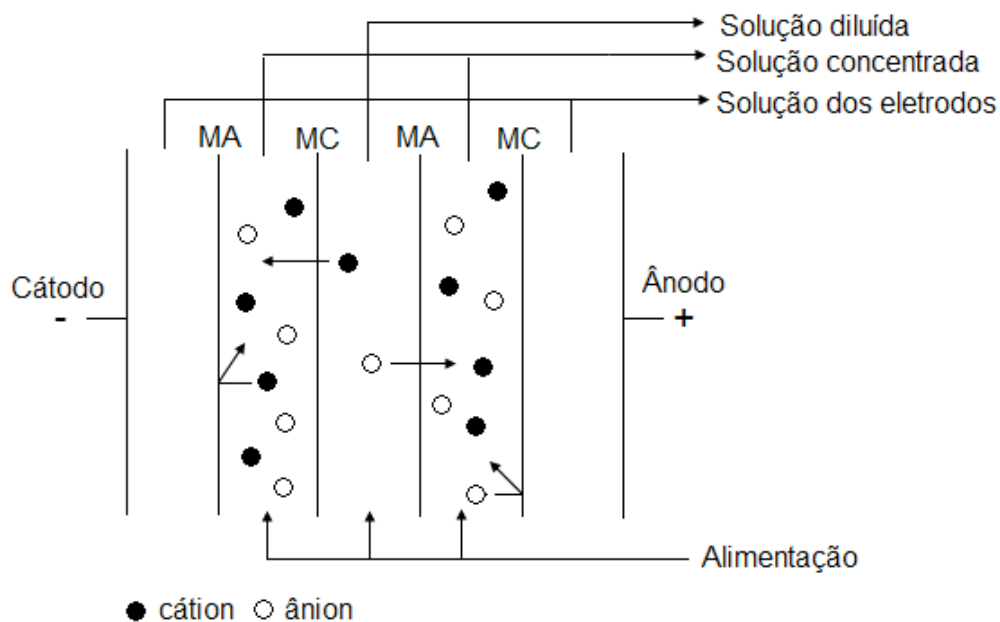


Figura 7. Representação esquemática de um sistema de eletrodialise. (MA: membrana aniônica – MC: membrana catiônica)<sup>22,23</sup>.

Os compartimentos que estão em contato com os eletrodos são, normalmente, independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho. Normalmente nos chamados compartimentos dos eletrodos, são

utilizadas soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que apresentam boa condutividade elétrica e não formam qualquer produto de reação indesejável<sup>24,25</sup>.

### 3.4.3 Parâmetros de controle

A condutividade elétrica, a concentração e o pH do eletrólito, bem como a corrente elétrica aplicada, são parâmetros básicos do controle de um sistema de eletrodialise. Entretanto, para garantir a viabilidade técnica e um eficiente uso do processo de eletrodialise, é fundamental conhecer o comportamento eletroquímico das membranas íon-seletivas como, por exemplo, sua estabilidade, resistência e permeseletividade. É importante também respeitar algumas condições específicas dos processos eletroquímicos, como a ocorrência de polarização por concentração e a densidade de corrente limite. Estes parâmetros são importantes para tomar decisões a respeito de qual membrana é a mais adequada e qual a máxima densidade de corrente que pode ser usada para uma determinada aplicação<sup>26</sup>.

#### 3.4.3.1 Permeseletividade e número de transporte

O termo permeseletividade está relacionado à capacidade de uma membrana íon-seletiva ser ao mesmo tempo permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons. Representa, portanto, uma das propriedades mais importantes e constitui um dos principais critérios de avaliação de desempenho e seleção de uma membrana íon-seletiva para uma determinada aplicação.<sup>27,29,29</sup>

Esta avaliação pode ser realizada com base no número de transporte do contra-íon através da membrana,  $t_j^m$ , o qual, obedecendo à lei de Faraday, é descrito pela seguinte equação:

$$t_j^m = \frac{z_j F J_j^m}{i} \quad (2.2)$$

onde  $z_j$  é a carga do contra-íon,  $F$  a constante de Faraday,  $i$  a densidade de corrente aplicada ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e  $J_j^m$  o fluxo do contra-íon ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), o qual é definido pela seguinte equação:

$$J_j^m = \frac{V(C_j^f - C_j^0)}{A \cdot t'} \quad (2.3)$$

onde  $V$  é o volume da solução (L),  $C_j^f$  é a concentração do contra-íon no tempo  $t'$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_j^0$  é a concentração inicial do contra-íon ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $A$  é a área aparente da membrana ( $\text{cm}^2$ ),  $t'$  é o tempo do ensaio (s).

Com base no número de transporte do contra-íon a permeseletividade da membrana,  $P$ , pode ser obtida de acordo com a seguinte relação:

$$P = \frac{t_j^m - t_j^s}{1 - t_j^s} \quad (2.4)$$

onde  $t_j^s$  é o número de transporte do contra-íon na solução.

Considerando que uma membrana seja 100% permeseletiva, toda a corrente é carregada pelos contra-íons e o número de transporte do contra-íon na membrana é igual a 1. Simultaneamente, os co-íons não participam do processo de transporte na membrana e tem um número de transporte igual a 0<sup>22,30</sup>.

### 3.4.3.2 Polarização por concentração e corrente limite

Em um processo de eletrodialise é desejável operar a densidades de corrente mais altas possíveis, com o objetivo de adquirir o máximo fluxo de íon por unidade de área de membrana. Porém, os níveis de operação são restringidos pela polarização por concentração<sup>31,32,33,34,35,36</sup>. Esta polarização ocorre devido à diferença do número de transporte dos íons na membrana e na solução e pode ser descrita assumindo camadas limites de difusão próximas a superfície da membrana.

Enquanto no seio da solução cátions e ânions carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente, na membrana, devido a exclusão dos co-

íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Este comportamento leva a um transporte iônico na membrana muito maior que na solução. Como resultado, gradientes de concentração são formados em regiões adjacentes á membrana, denominadas camadas limites de difusão, como pode ser observado na Figura 8<sup>22,30</sup>.

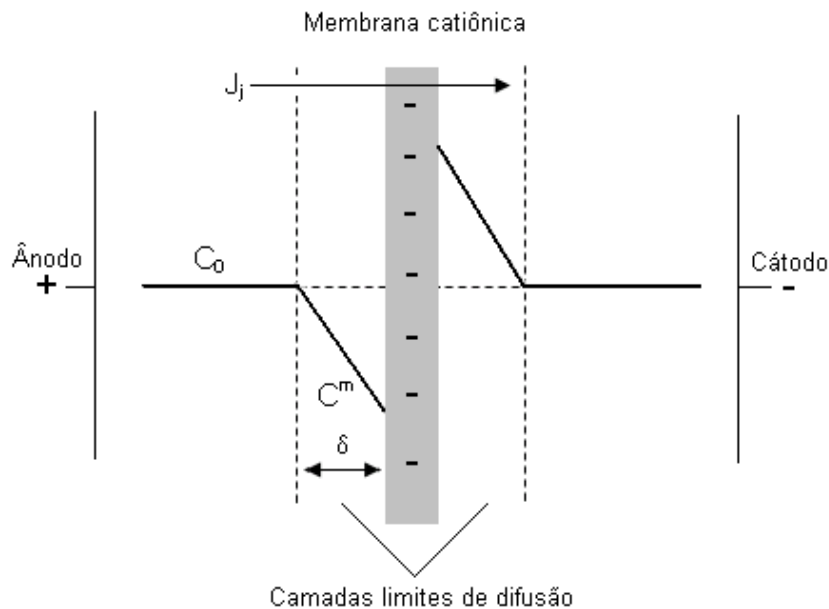


Figura 8. Diagrama esquemático ilustrando a polarização por concentração: gradientes de concentração e camadas limites de difusão em uma membrana catiônica. ( $J_i$  é o fluxo do contra-íon através da membrana,  $C_0$  é a concentração do sal no seio da solução,  $C^m$  é a concentração do sal na superfície da membrana,  $\delta$  é a espessura da camada limite)<sup>22,30</sup>.

No compartimento diluído, a concentração diminui com relação àquela do seio da solução, enquanto no compartimento do concentrado, a concentração aumenta. Dependendo da densidade de corrente aplicada, a concentração na superfície da membrana, no lado da diluição, pode alcançar valores iguais a zero.

O valor da densidade de corrente, no qual a concentração dos íons na superfície da membrana, no lado da diluição, alcança valores iguais a zero, é denominado de densidade de corrente limite,  $i_{lim}$ , e pode ser teoricamente calculado através da Equação<sup>22,30</sup>:

$$i_{lim} = \frac{C_0 D z_j F}{\delta (t_j^m - t_j^s)} \quad (2.5)$$

onde  $C_0$  é a concentração do sal no seio da solução,  $D$  é o coeficiente de difusão do sal na solução,  $z_j$  a carga do contra-íon,  $F$  a constante de Faraday,  $\delta$  a espessura da camada limite de difusão,  $t_j^m$  e  $t_j^s$  os números de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente.

O coeficiente de difusão do sal na solução,  $D$ , que aparece na Equação 2.5, pode ser calculado a partir da seguinte relação<sup>37</sup>:

$$D = \frac{2D_C D_A}{D_C + D_A} \quad (2.6)$$

onde  $D_C$  e  $D_A$  são os coeficientes de difusão do cátion e do ânion, respectivamente.

O coeficiente de difusão do cátion ou do ânion na solução,  $D_j$ , pode ser calculado a partir da condutividade equivalente dos íons à diluição infinita,  $\lambda_j$ , mediante a equação de Nernst - Einstein<sup>38,39</sup>:

$$D_j = \frac{RT\lambda_j}{z_j F^2} \quad (2.7)$$

O número de transporte dos íons na solução,  $t_j^s$ , pode ser obtido também a partir da condutividade equivalente dos íons à diluição infinita, mediante a Equação<sup>38,39</sup>:

$$t_j^s = \frac{\lambda_j}{\lambda_C + \lambda_A} \quad (2.8)$$

onde  $\lambda_C$  e  $\lambda_A$  representam a condutividade equivalente do cátion e do ânion, respectivamente.

Experimentalmente a densidade de corrente limite pode ser obtida a partir do método que relaciona a densidade de corrente aplicada,  $i$ , com o potencial da membrana obtido,  $\varphi_m$ <sup>22,40</sup>. Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções eletrolíticas, a resposta da densidade de corrente em função do potencial da membrana, a qual é mostrada esquematicamente na Figura 9, é composta por três regiões distintas que permitem identificar a

ocorrência de polarização por concentração e determinar o valor da densidade de corrente<sup>40</sup>.

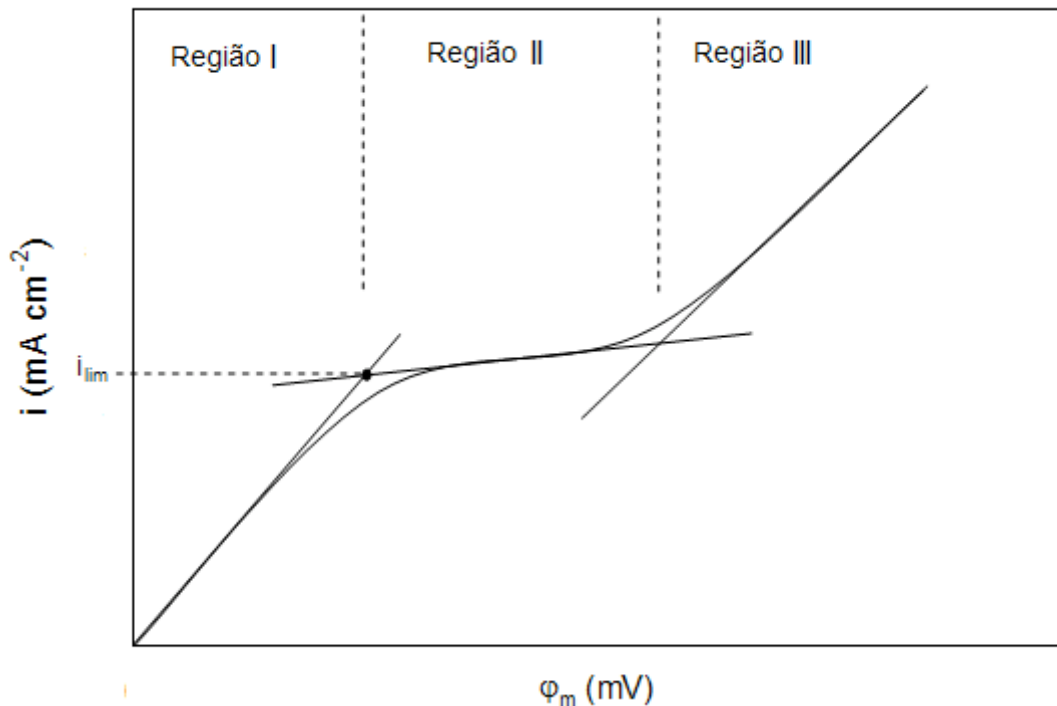


Figura 9. Típica curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva<sup>22</sup>.

Região I – caracterizada por uma variação quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução.

Região II – caracterizada por um patamar correspondendo à densidade de corrente limite onde é produzido um aumento brusco do potencial da membrana, como conseqüência da polarização pelo transporte de massa: a concentração das espécies iônicas que cruzam a membrana atinge valores próximos a zero na superfície da membrana, ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão.

Região III – caracterizada por um novo aumento da densidade de corrente, a qual pode ser atribuída a dissociação da água em íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  na interface membrana/solução<sup>40,41, 42</sup>.

A determinação da densidade corrente limite a partir de uma curva potencial versus densidade de corrente porém nem sempre é clara<sup>43</sup>. Conseqüentemente, *Cowan* e *Brown*<sup>44</sup> recomendam traçar a resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) em seu lugar. Nesta projeção a densidade de corrente limite corresponde ao ponto de inflexão da curva<sup>45</sup> conforme esquematizado na Figura 10.

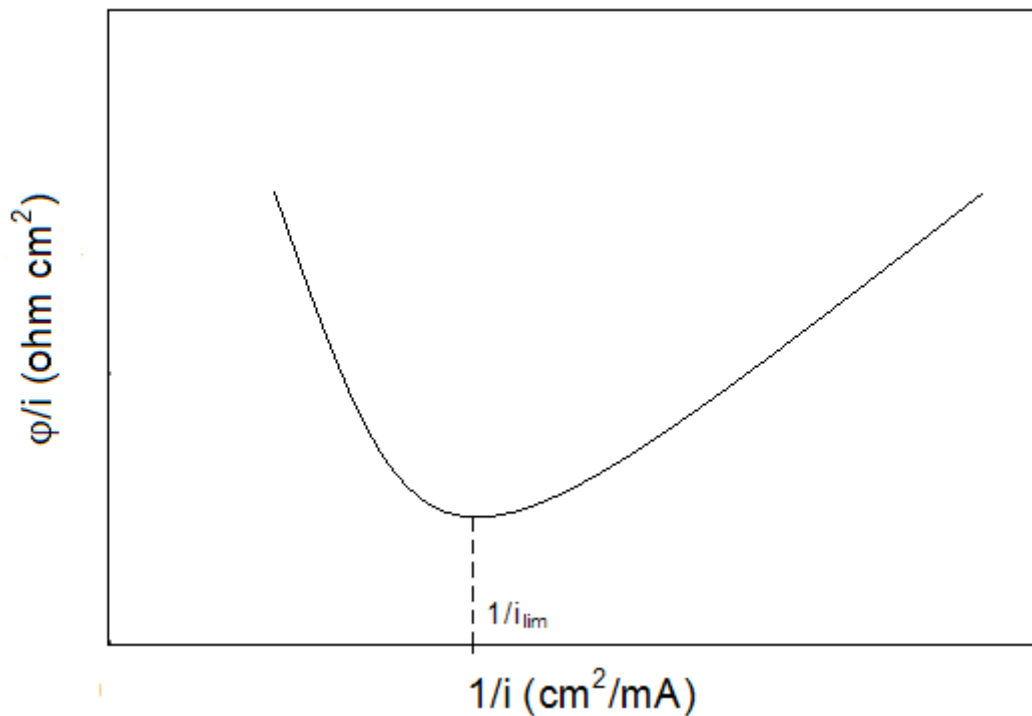


Figura 10. Diagrama esquemático ilustrando a determinação da corrente limite plotando a resistência versus o inverso da densidade de corrente ( $1/i$ )<sup>45</sup>.

Se em um processo de eletrodialise a densidade de corrente limite é excedida, a eficiência do processo deve diminuir drasticamente devido a um aumento da resistência elétrica da solução. Além disso, efeitos como a dissociação da água em íons  $H^+$  e  $OH^-$  podem ocorrer, causando uma mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causando problemas operacionais adicionais como *scaling* (depósitos de hidróxidos metálicos na superfície das membranas)<sup>19,46</sup>. Caso as membranas não sejam resistentes o suficiente a ambientes ácidos ou alcalinos, também pode ocorrer a degradação das mesmas<sup>19</sup>.



Outro problema operacional semelhante ao *scaling* que pode ocorrer em um processo de eletrodialise é o *fouling*. O *fouling* é uma das mais importantes limitações de operação em um processo de eletrodialise. É causado através da deposição de macromoléculas orgânicas ou bactérias, sobre a superfície da membrana. Esta deposição, também chamado de *biofouling*, poderia ocorrer utilizando estas membranas em vinho, por este ter moléculas maiores como os polifenóis e outras substâncias orgânicas, causando deterioração da membrana, declínio no fluxo de transporte dos eletrólitos e um aumento da resistência<sup>30,47,48,49,50,51,52</sup>. Isto normalmente ocorre para as membranas aniônicas, uma vez que a maioria dos materiais orgânicos estão carregados negativamente. Para evitar o *fouling* pode-se empregar uma pré-filtração, lavagem com ácidos e bases, operação com eletrodo reverso e o uso de membranas especiais *anti-fouling*.<sup>30</sup>

#### 3.4.3.3 Extração Percentual

A extração de um determinado íon em solução é função da corrente aplicada durante o processo de eletrodialise e pode ser obtida através do cálculo da extração percentual (ep) definida pela Equação<sup>53</sup>:

$$ep = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2.9)$$

onde:  $C_i$  é a concentração inicial do íon em solução e  $C_f$  a concentração em um determinado tempo do experimento.

#### 3.4.3.4 Eficiência de corrente

Um outro parâmetro muito importante para o desempenho total do processo de eletrodialise é a eficiência de corrente. A eficiência de corrente determina a porção da corrente total que passa através de um *stack* de eletrodialise que é usada para transferir íons de uma solução de alimentação. O aumento da extração de íons no processo de eletrodialise pode ser conseguido

pelo simples aumento da densidade de corrente, desde que não se atinja a densidade de corrente limite. Entretanto o consumo de energia também vai aumentar. Dessa forma, não se pode garantir que um aumento da densidade de corrente traga um aumento de rendimento do processo, considerando a extração efetuada e a energia consumida.

A quantidade de corrente que realmente é utilizada para extrair o eletrólito pode ser calculada através da eficiência de corrente ( $ec$ )<sup>54</sup> definida pela Equação:

$$ec = \frac{zFDC}{IDt} \quad (2.10)$$

onde:  $z$  é a carga do íon,  $F$  é a constante de *Faraday*,  $\Delta C$  é a variação do número de mols do íon em solução,  $I$  é a corrente aplicada no sistema e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo do experimento.

### 3.5 Eletrodialise na indústria de alimentos

A eletrodialise tem encontrado grande aplicação junto às indústrias de alimentos e bebidas. Entre as principais aplicações podem ser citadas a desmineralização de caldo de cana e beterraba<sup>55,56,57,58,59,60</sup>, dessalinização do soro de queijo<sup>61,62,63</sup>, desacidificação de sucos de frutas<sup>64,65,66,67,68,69</sup> e estabilização de vinhos.

Os melaços de cana ou de beterraba são os principais sub-produtos do processo de produção de açúcar. Apesar de um teor médio de açúcar de 50 % (w/w), a recuperação do açúcar ainda é dificultada pela presença de impurezas como sólidos suspensos e sais inorgânicos. Grande ênfase tem sido dada aos cátions de metais alcalinos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), denominados íons melassigênicos. Para eliminar os cátions multivalentes, os melaços são geralmente misturados com cal ou  $CaCl_2$  e aquecidos, causando a precipitação de  $CaSO_4$  e  $MgSO_4$ , que são então separados por centrifugação. Vários processos alternativos, como a eletrodialise, tem sido propostos. Por exemplo, o caldo de cana pode ser clarificado através da filtração ou microfiltração para

minimizar o entupimento das membranas, concentrado, dessalinizado por 50-80% utilizando eletrodialise convencional, concentrado novamente, e então cristalizado, obtendo assim cristais de tamanho uniforme e melaços de cor marrom, mas palatável. Os principais problemas da aplicação da eletrodialise na indústria de açúcar são a pequena vida útil das membranas, especialmente para as membranas aniônicas, e a alta viscosidade dos xaropes de açúcar de cana ou de beterraba<sup>70</sup>.

O soro de queijo contém cálcio, fósforo e outros sais inorgânicos que devem ser removidos para possibilitar a produção de alimentos como sorvetes, bolos, pães e bolos para bebês. O processo de dessalinização do soro de queijo consiste de quatro etapas gerais: concentração de sólidos de 6% para 20-30%, ajuste de pH e clarificação para remover proteínas insolúveis, eletrodialise para remover 25-90% dos sais, concentração e secagem para produção de um pó. Na dessalinização do soro de queijo, uma desmineralização de 90% é considerada como limite prático devido a diminuição na condutividade elétrica com o aumento da desmineralização. Em um campo elétrico, leite e soro se comportam como eletrólitos fracos. A condutividade do leite integral é de aproximadamente  $5 \text{ mS.cm}^{-1}$ , enquanto o leite e o soro totalmente desmineralizados tem uma condutividade elétrica desprezível. Por isso, a eletrodialise não pode ser conduzida até próximo a 100%<sup>71</sup>.

O uso da eletrodialise convencional (alternando membranas catiônicas e aniônicas) tem sido sugerida para reduzir a acidez de vários sucos de frutas, como suco de uva, laranja, limão e abacaxi sem nenhuma adição química. Para minimizar o entupimento das membranas uma etapa preliminar de clarificação através da ultrafiltração é sugerida. No caso da ultrafiltração de suco de laranja, o processo de eletrodialise permite uma redução de 30% em sua acidez total sem detectar alterações de cor nem da concentração de ácido ascórbico, açúcar livre e flavonóides e uma pequena diminuição no pH. Para a desacidificação de suco de laranja também tem sido sugerido usar a eletrodialise somente com membranas aniônicas e dois compartimentos. Desta maneira, somente os ânions, principalmente o citrato, são removidos do suco e substituídos por íons hidroxila provenientes de uma solução de KOH disposta no compartimento adjacente<sup>70</sup>.

Por ser objeto de estudo neste trabalho, a utilização da eletrodialise frente a prevenção das precipitações tartáricas (estabilização do vinho) será discutida detalhadamente na secção 3.6.

### 3.6 Eletrodialise e estabilização tartárica de vinhos

Por ser um processo de separação que permite remover espécies iônicas de uma solução eletrolítica, a eletrodialise encontra grande aplicação no que diz respeito à estabilização tartárica de vinhos, pois permite a remoção de íons hidrogenotartarato ( $\text{HT}^-$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) do vinho. Também permite a remoção de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), o que possibilita a estabilização do vinho frente ao tartarato de cálcio ( $\text{CaT}$ )<sup>7,15</sup>.

Estudos demonstram que para um vinho estar estabilizado não há necessidade de 100% de remoção destas espécies iônicas e que a quantidade de remoção depende do tipo de vinho a ser estabilizado. Em estudo realizado por F. Gonçalves e colaboradores<sup>15</sup>, com um vinho branco português (Vinho Verde branco), os autores demonstram que uma remoção de aproximadamente 20% de ácido tartárico e 36% de potássio é suficiente para sua estabilização.

Muitas vezes o processo é controlado pelo grau de deionização (diminuição percentual da condutividade do vinho), que é obtido pela Equação:

$$\text{gd} = \frac{\lambda_i - \lambda_f}{\lambda_i} \times 100 \quad (2.11)$$

onde:  $\lambda_i$  é a condutividade inicial do vinho e  $\lambda_f$  a condutividade em um determinado tempo do experimento.

No caso do vinho branco mencionado anteriormente os estudos demonstram que um grau de deionização próximo a 25% é suficiente para garantir a estabilização deste vinho. Já em trabalho realizado por J. Gómez Benitez e colaboradores<sup>18</sup>, com três variedades de vinhos de Jerez (Fino, Médio e Cremoso), foi demonstrado que para garantir a estabilização do vinho Fino é necessário um grau de deionização de 26%, enquanto os vinhos Médio e Cremoso exigem um grau de deionização inferior a 20%. Estudos realizados em diferentes variedades de vinhos durante os últimos anos demonstram que a

redução na condutividade requerida para a estabilidade tartárica varia tipicamente entre 6 e 30%<sup>9,72,73</sup>.

A Tabela 2 apresenta alguns exemplos do tratamento de vinhos pelo processo de eletrodialise<sup>72</sup>. Esta Tabela indica a condutividade inicial e a diminuição de condutividade necessária para a obtenção da estabilidade frente às precipitações tartáricas destes vinhos.

Tabela 2. Condutividade e intensidade de tratamento de vinhos tratados pelo procedimento de eletrodialise<sup>72</sup>.

<b>Tipo de vinho</b>	<b>Condutividade inicial (<math>\mu\text{S}</math>) à 20 °C</b>	<b>Diminuição da condutividade (%)</b>
<b>Vinhos brancos</b>		
Vinho de mesa Francês	2011	25
Vinho de mesa Italiano	1508	20
Vinho de base <i>Champagne</i>	1830	21
Vinho de base <i>Blanquette</i>	1570	24
<i>Graves</i>	1397	6
<i>Sauternes</i>	2264	12
<i>Barsac</i>	2334	12
<b>Vinhos rosados</b>		
	1690	14
	1960	6
<b>Vinhos tintos</b>		
Vinho de mesa Francês	1946	10
Vinho de <i>pays du Gard</i>	2180	13
Vinho de mesa Italiano	1960	7
<i>Côte du Rhône</i>	1708	7
<i>Bordeaux générique</i>	1929	11
<i>Pauillac</i>	2320	7
<i>Beaujolais village</i>	1785	20
<i>Brouilly</i>	1685	10

De uma maneira geral a queda na condutividade a ser aplicada aos vinhos tintos varia entre 5 a 20%. Para os vinhos brancos estes valores podem chegar algumas vezes a 30%<sup>72</sup>.

Estudos detalhados têm demonstrado que polifenóis (antocianinas e taninos), polissacarídeos, aminoácidos e compostos voláteis não são afetados pelo tratamento. Testes comparativos demonstram que o método de estabilização por frio modifica o estado da matéria corante com mais intensidade que a eletrodialise. Comparada aos tratamentos clássicos a eletrodialise dispensa o uso de filtração, adição de cristais de tartarato ou ácido metatartárico, de acordo com as metodologias utilizadas<sup>10,18,74</sup>.

Embora os testes iniciais de eletrodialise para a estabilização tartárica de vinhos tenham sido realizados em 1941 os experimentos mais sistemáticos foram realizados na década de 1970 os quais levaram à automação do sistema por Escudier e colaboradores junto ao *French National Agronomic Research Institute (INRA)* em cooperação com *Eurodia/Ameridia*<sup>70</sup>.

Várias unidades de tratamento industrial estão em funcionamento na França, Itália e Espanha desde 1997. Análises sensoriais ao longo do tempo em uma ampla gama de produtos confirmam a neutralidade do procedimento na qualidade organoléptica (é extremamente difícil diferenciar entre os vinhos antes e após o tratamento). Desde 1995 muitos dados têm sido coletados com vinhos de denominação de origem em áreas de produção de vinho na França, Itália, Espanha e Portugal. Os excelentes resultados qualitativos sobre as características dos vinhos (estabilidade e análise sensorial) levaram este sistema a ser reconhecido pela O. I. V. como uma boa prática de fabricação e aprovado e autorizado na Europa para vinhos regionais e de mesa<sup>70,74</sup>.

## **4 METODOLOGIA**

O desenvolvimento do trabalho foi realizado em três etapas principais. Na primeira, foram realizados estudos com soluções aquosas (sintéticas) de tartarato de potássio ( $K_2T$ ), visando estudar as propriedades de transporte de íons tartarato através de uma membrana íon-seletiva aniônica comercial e testar o desempenho de um sistema de eletrodialise em relação à remoção de íons potássio e tartarato. Na segunda etapa, foram realizados estudos com um vinho tinto da variedade Merlot/Tannat numa célula de três compartimentos e a terceira etapa foram realizados estudos com vinhos brancos da variedade Chardonnay e Niágara utilizando uma célula de cinco compartimentos.

### **4.1 Materiais**

#### **4.1.1 Soluções Sintéticas**

As soluções Sintéticas empregadas neste estudo foram preparadas a partir da dissolução de tartarato de potássio ( $C_4H_4K_2O_6 \cdot 1/2H_2O$  P.A - Teor mínimo 99% VETEC) e ácido tartárico ( $C_4H_6O_6$  P.A - Teor mínimo 99% CRQ – Cromato Produtos Químicos Ltda) em água deionizada. Foram empregadas soluções de  $K_2T$  com concentrações entre 0,01 e 0,05 mol/L e soluções de  $H_2T$  com concentração de 0,03 mol/L (uma vez que abrangem concentrações típicas do tartarato em vinhos). Além disso, foram utilizadas soluções de  $K_2T$  0,03 mol/L com 5, 10 e 15% de etanol (Etanol 95% Fmaia).

#### **4.1.2 Vinhos**

Os vinhos empregados neste estudo foram um vinho tinto da variedade Merlot/Tannat, vinho branco da variedade Niágara e vinho branco da variedade Chardonnay, produzidos e cedidos pela Embrapa Uva e Vinho com sede em Bento Gonçalves, RS, Brasil. Os vinhos foram coletados antes de passar pelo método de estabilização por frio. No Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul



(LACOR/UFRGS) os vinhos foram mantidos a temperatura de 24 °C em um banho termostático controlado para evitar a precipitação de sais de tartarato. Além destes vinhos, produzidos e cedidos pela Embrapa Uva e Vinho, também foi empregado nos estudos um vinho branco de mesa seco da variedade Niágara (já estabilizado provavelmente por frio) e adquirido no comércio local.

#### 4.1.3 Membranas íon-seletivas

Neste trabalho foram empregadas dois tipos de membranas íon-seletivas aniônicas (Ionics 204-SXZL-386 e Neosepta AMX) e dois tipos de membranas catiônicas (Ionics 67-HMR-412 e Neosepta CMX), cujas propriedades principais são apresentadas nas Tabela 3 e 4.

Tabela 3. Propriedades principais das membranas íon-seletivas Ionics 204-SXZL-386 e 67-HMR-412<sup>75,76</sup>.

Propriedades	204-SXZL-386	67-HMR-412
Espessura (mm)	0,50	0,56 – 0,58
Conteúdo de água (% de resina úmida)	46	46
Troca-iônica (meq/g de resina seca)	2,20	2,10
Resistência específica (ohm/cm <sup>-2</sup> ) <sup>1</sup>	14,0	10,1
Número de transporte íon sódio <sup>1</sup>	0,99	0,99

<sup>1</sup> Equilibrada com solução de NaCl 0,01 mol/L

Tabela 4. Propriedades principais das membranas íon-seletivas Neosepta AMX e CMX<sup>77</sup>.

Propriedades	AMX	CMX
Espessura (mm)	0,16 – 0,18	0,17 – 0,19
Conteúdo de água <sup>1</sup> (% de resina úmida)	25 – 30	25 – 30
Troca-iônica (meq/g de resina seca)	1,4 – 1,7	1,5 – 1,8
Resistência específica (ohm/cm <sup>-2</sup> ) <sup>2</sup>	2,5 – 3,5	2,5 – 3,5
Número de transporte <sup>3</sup>	0,98<	0,98<

<sup>1</sup> Equilibrada com solução de NaCl 0,5 mol/L

<sup>2</sup> Equilibrado com solução de NaCl 0,5 mol/L a 25 °C

<sup>3</sup> Medido por eletroforese com água do mar a uma densidade de corrente 2 A/dm<sup>2</sup>

#### 4.1.4 Células eletroquímicas

Para o desenvolvimento dos estudos foram empregados três tipos de células eletroquímicas, todas confeccionadas em acrílico transparente.

(a) Célula eletroquímica de dois compartimentos: esta configuração de célula, representada na Figura 11, é composta de dois compartimentos simétricos de 180 mL, separados pela membrana aniônica (IONICS 204-SXZL-386) com área efetiva de 12,6 cm<sup>2</sup>. Nas extremidades de cada compartimento são colocados os eletrodos (eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e rutênio). Esta é uma configuração típica de célula eletroquímica empregada na avaliação das propriedades de transporte de íons através de membranas íon-seletivas a partir de curvas corrente-potencial (método discutido detalhadamente em 4.2.1).

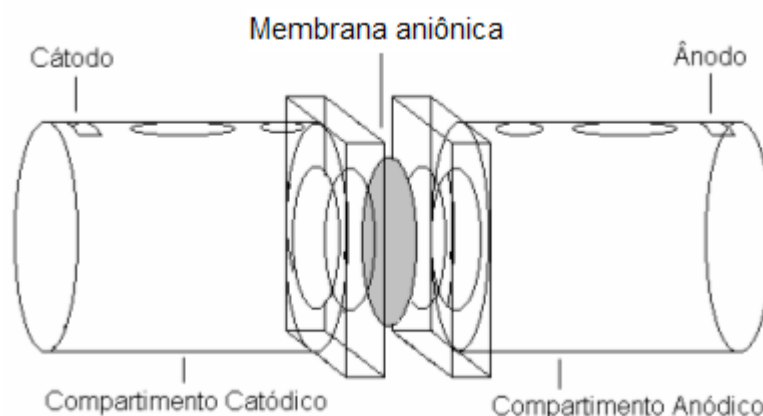


Figura 11. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em acrílico transparente empregada nos estudos<sup>22</sup>.

(b) Célula eletroquímica de três compartimentos: esta configuração de célula, representada na Figura 12, apresenta um compartimento intermediário de 200 mL. Entre o compartimento catódico e o compartimento intermediário é colocada a membrana catiônica (IONICS 67-HMR-412 ou Neosepta CMX) e entre o compartimento anódico e o compartimento intermediário é colocada a membrana aniônica (IONICS 204-SXZL-386 ou Neosepta AMX), ambas como área efetiva de 12,6 cm<sup>2</sup>. Nas extremidades da célula são colocados os eletrodos (eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e rutênio). Nesta configuração de célula os eletrodos não estão em contato com a solução de

trabalho (soluções sintéticas ou vinho), evitando assim, que possíveis reações que ocorram nos eletrodos interfiram nos resultados.

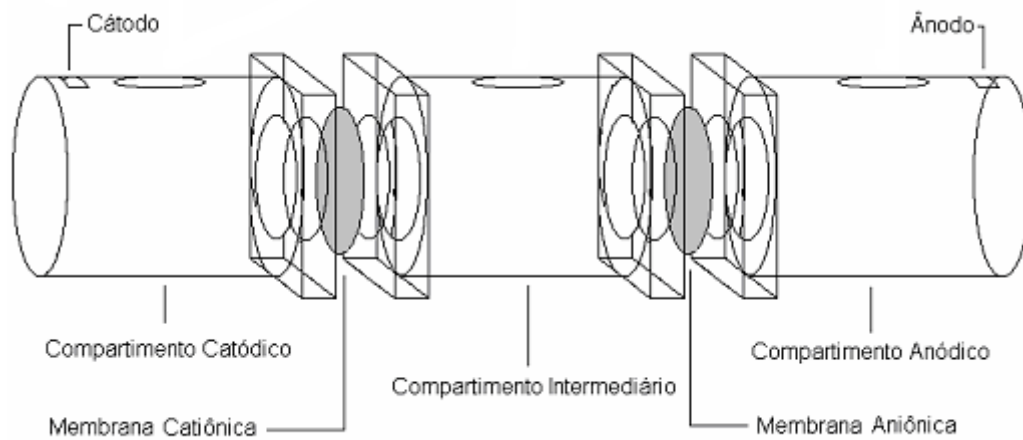


Figura 12. Célula eletroquímica de três compartimentos confeccionada em acrílico transparente empregada nos estudos<sup>22</sup>.

(c) Célula eletroquímica de cinco compartimentos: esta configuração de célula, representada na Figura 13, é composta de cinco compartimentos separados alternadamente por membranas catiônicas (IONICS 67-HMR-412) e aniônicas (IONICS 204-SXZL-386) com área efetiva de 16 cm<sup>2</sup>. Neste tipo de célula as soluções são circuladas através dos compartimentos com o auxílio de bombas centrífugas. No interior de cada compartimento foram colocadas prolongações perfuradas que promovem um fluxo turbulento das soluções. Nas extremidades de cada compartimento são colocados os eletrodos (eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e rutênio). Nesta configuração de célula, a exemplo da célula de três compartimentos, os eletrodos não estão em contato com a solução de trabalho (vinhos), evitando assim, que possíveis reações que ocorram nos eletrodos interfiram nos resultados. Além disso, esta configuração de célula é uma reprodução mais próxima de um “stack” de eletrodiálise, uma vez que as soluções são circuladas através dos compartimentos com o auxílio de bombas centrífugas.

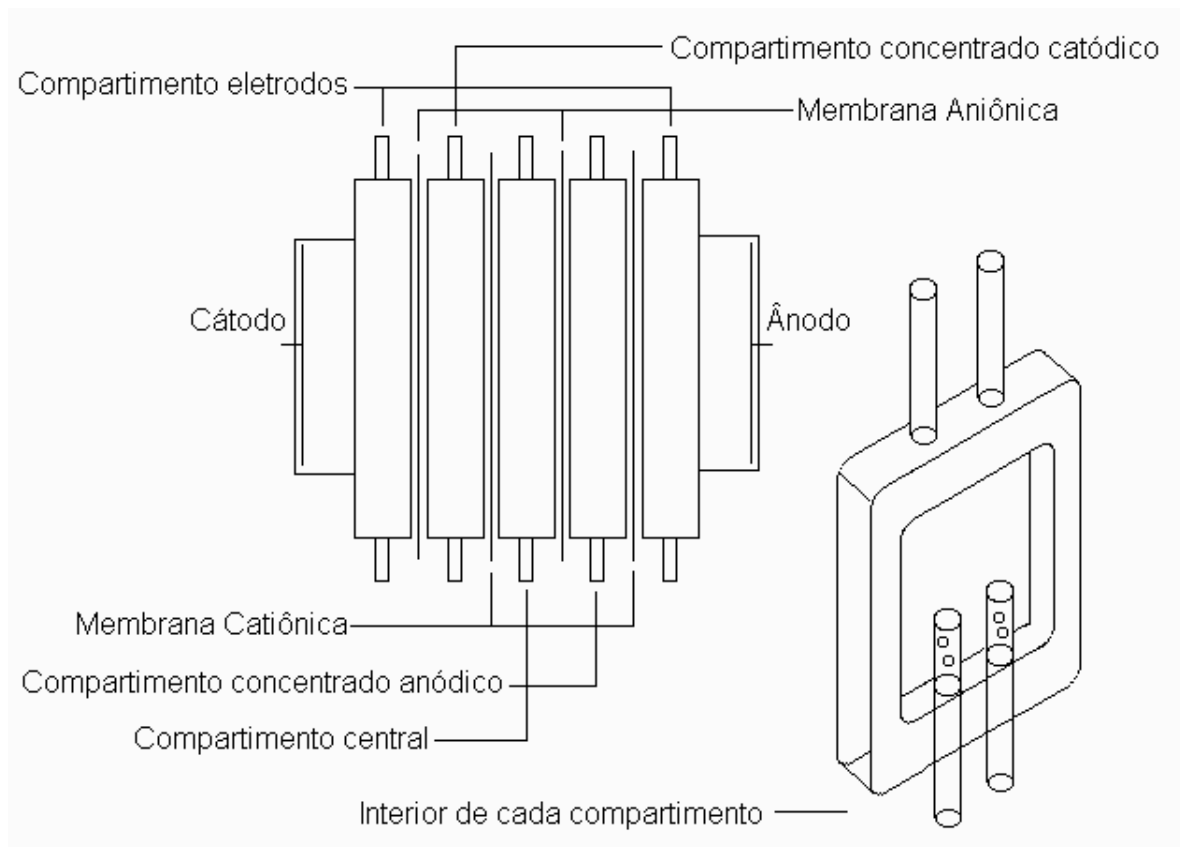


Figura 13. Representação da célula de cinco compartimentos<sup>78</sup>.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Curvas corrente-potencial

Com o objetivo de conhecer o comportamento e as propriedades de transporte de íons tartarato através de uma membrana íon-seletiva aniônica e determinar as densidades de correntes a serem empregadas nos ensaios de eletrodiálise, primeiramente foram realizados ensaios que relacionam a corrente aplicada com o potencial obtido (curvas corrente-potencial). Estes ensaios foram realizados empregando as células eletroquímicas de dois, três e cinco compartimentos.

#### 4.2.1.1 Célula de dois e três compartimentos

O ensaio consistiu em aplicar um aumento escalonado de corrente entre os dois eletrodos de titânio revestidos com óxidos de titânio e rutênio dispostos nas extremidades das células eletroquímicas medindo a diferença de potencial entre dois eletrodos de Ag/AgCl imersos em capilares Luggin e dispostos próximos à superfície da membrana. A diferença de potencial foi registrada após um período de estabilização do sistema (tipicamente 120 segundos). Na Figura 14 pode ser observada a montagem experimental para o caso da célula eletroquímica de dois compartimentos. Para o caso da célula eletroquímica de três compartimentos, a montagem experimental é semelhante, sendo os capilares Luggin dispostos próximo à superfície da membrana aniônica ou catiônica (Figura 15).

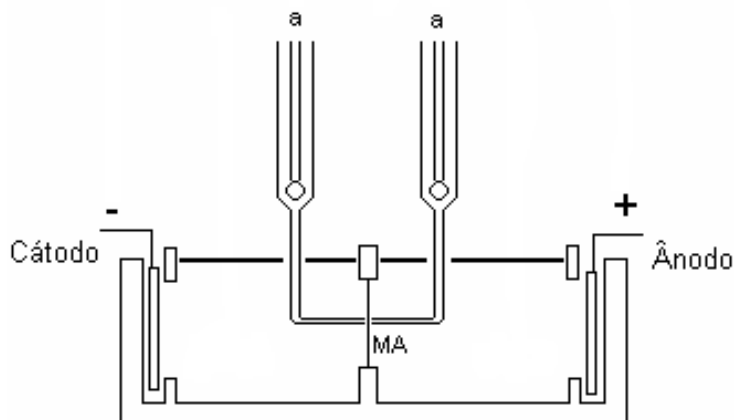


Figura 14. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de dois compartimentos (MA: membrana aniônica; a: eletrodos de referência imersos em capilares Luggin)<sup>22</sup>.

Diferentes soluções foram utilizadas, dependendo da célula eletroquímica empregada. Na célula de dois compartimentos foram empregadas soluções de  $K_2T$  com concentrações entre 0,01 a 0,05 mol/L,  $H_2T$  com concentração de 0,03 mol/L e  $K_2T$  0,03 mol/L com 5, 10 e 15% de etanol. Em ambos os compartimentos da célula soluções de mesma composição foram empregadas. Na célula de três compartimentos foram empregadas soluções de  $Na_2SO_4$  0,03 mol/L, nos compartimentos anódico e catódico e soluções de  $K_2T$  0,03 mol/L,

$K_2T$  0,03 mol/L com pH 3,7 e o vinho tinto Merlot/Tannat, no compartimento intermediário da célula. Ensaio com o vinho branco de mesa seco (disposto no compartimento intermediário) também foram realizados com esta configuração de célula. Além disso, alguns experimentos foram realizados empregando soluções de hidrogenotartarato de potássio (KHT) 2 g/L com ajuste de pH a 3,0 com ácido nítrico ( $HNO_3$ ).

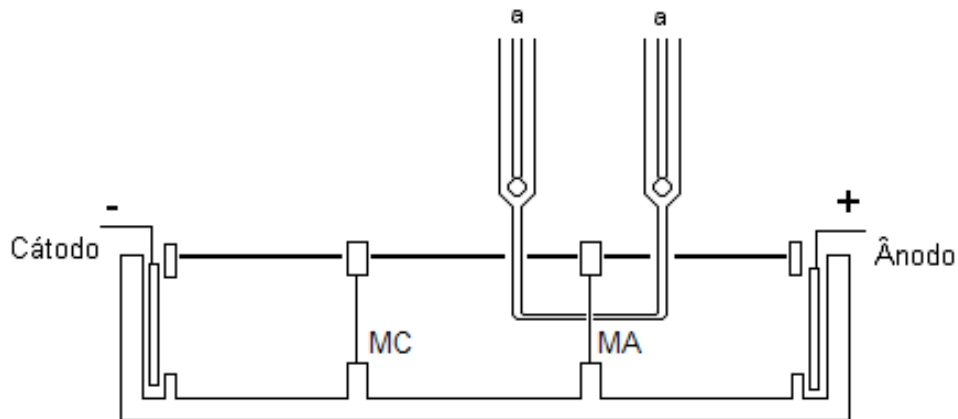


Figura 15. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de três compartimentos. (MA: membrana aniônica; MC: membrana catiônica; a: eletrodos de referência imersos em capilares Luggin)

Antes da realização dos ensaios, o sistema permanecia em equilíbrio por no mínimo 24 horas com soluções de mesma composição e concentração das soluções empregadas nos ensaios. No caso dos ensaios com vinho, a solução de equilíbrio empregada era uma solução de  $K_2T$  0,03 mol/L a pH 3,7. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e sem agitação.

#### 4.2.1.2 Célula de cinco compartimentos

Em cada compartimento da célula se fez circular independentemente 500 mL de solução, com exceção da solução dos eletrodos onde a solução é circulada em circuito fechado para evitar variações de pH devido às reações dos eletrodos. O compartimento de diluição (central) foi alimentado com o vinho enquanto os compartimentos de concentração com soluções de NaCl 0,03 mol/L. Os compartimentos dos eletrodos foram alimentados com soluções de

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  5%. Nesta configuração de célula foram empregados os vinhos brancos de variedade Chardonnay e Niágara. Também foram realizados ensaios com o vinho branco de mesa seco. Além disso, alguns experimentos foram realizados empregando soluções de KHT 2 g/L pH 3,0 nos compartimentos de concentração da célula.

Os ensaios foram realizados aplicado um aumento escalonado de corrente entre os dois eletrodos de titânio revestidos com óxidos de titânio e rutênio dispostos nas extremidades das células eletroquímicas medindo a diferença de potencial entre dois eletrodos (fios de platina) dispostos próximos à superfície das membranas aniônicas e catiônicas do compartimento central da célula (Figura 16).

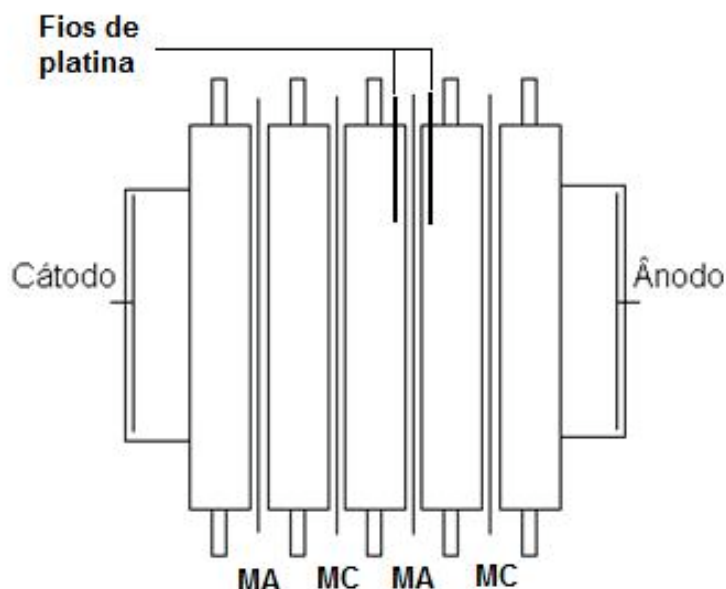


Figura 16. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de cinco compartimentos (MA: membrana aniônica. MC: membrana catiônica).

Antes da realização dos ensaios, o sistema permaneceu em equilíbrio por 24 horas com soluções da mesma concentração para os compartimentos de concentração e dos eletrodos, e solução de  $\text{K}_2\text{T}$  0,03 mol/L a pH 3,7 para o compartimento central.

## 4.2.2 Ensaio de eletrodialise

### 4.2.2.1 Ensaio em célula de três compartimentos

Os ensaios de eletrodialise foram realizados primeiramente com soluções de  $K_2T$  0,03 mol/L e  $K_2T$  0,03 mol/L pH 3,7, com o objetivo de testar o desempenho do sistema de eletrodialise em relação à deionização da solução, que indica a remoção das espécies iônicas em solução. Em seguida, foram realizados ensaios com o vinho tinto Merlot/Tannat, com o objetivo de testar o desempenho do sistema de eletrodialise na estabilização tartárica do vinho. Também foram realizados ensaios com o vinho branco de mesa seco. As soluções de  $K_2T$  0,03 mol/L e  $K_2T$  0,03 mol/L pH 3,7 e os vinhos foram dispostos no compartimento intermediário da célula. Nos compartimentos catódico e anódico foram empregadas soluções de  $Na_2SO_4$  0,03 mol/L. Também foram realizados alguns ensaios com soluções de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos catódico e anódico.

O ensaio consistiu em aplicar densidades de corrente (como máximo densidades de corrente a um valor de 80% da densidade de corrente limite determinada previamente nas curvas corrente-potencial), entre os dois eletrodos dispostos nas extremidades da célula eletroquímica, monitorando a condutividade da solução/vinho disposta no compartimento intermediário da célula com auxílio de um Condutímetro Handylab LF1 Schott.

Antes da realização dos ensaios, o sistema permanecia em equilíbrio por no mínimo 24 horas com soluções de mesma composição e concentração das soluções empregadas nos ensaios. No caso dos ensaios com vinho, a solução de equilíbrio empregada era uma solução de  $K_2T$  0,03 mol/L a pH 3,7. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e com agitação mecânica.



#### 4.2.2.2 Célula de cinco compartimentos

Foram realizados ensaios com o vinho tipo Chardonnay e Niágara, com o objetivo de testar o desempenho do sistema de eletrodialise na estabilização tartárica destes vinhos. Também foram realizados ensaios com vinho branco de mesa seco. Em cada compartimento da célula se fez circular independentemente 500 mL de solução, com exceção da solução dos eletrodos, onde a solução é circulada em circuito fechado para evitar variações de pH devido às reações dos eletrodos. O compartimento de diluição (central) foi alimentado com o vinho enquanto os compartimentos de concentração com soluções de NaCl 0,03 mol/L. Os compartimentos dos eletrodos foram alimentados com soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%. Também foram realizados alguns ensaios com soluções de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração da célula.

Os ensaios consistiram em aplicar densidade de corrente de um valor de 80% da densidade de corrente limite, determinada previamente nas curvas corrente-potencial, entre os dois eletrodos dispostos nas extremidades da célula eletroquímica, monitorando a condutividade dos vinhos disposta no compartimento central da célula com auxílio de um Condutivímetro Handylab LF1 Schott. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Antes da realização dos ensaios, o sistema permaneceu em equilíbrio por 24 horas com soluções da mesma concentração para os compartimentos de concentração e dos eletrodos, e solução de K<sub>2</sub>T 0,03 mol/L a pH 3,7 para o compartimento central.

Na Figura 17 pode ser observada a estrutura montada para a realização dos ensaios de eletrodialise com a célula de cinco compartimentos (fontes de corrente, bombas, recipientes para as soluções/vinho, célula de eletrodialise, condutivímetro) e na Figura 18 a célula de cinco compartimentos em destaque.

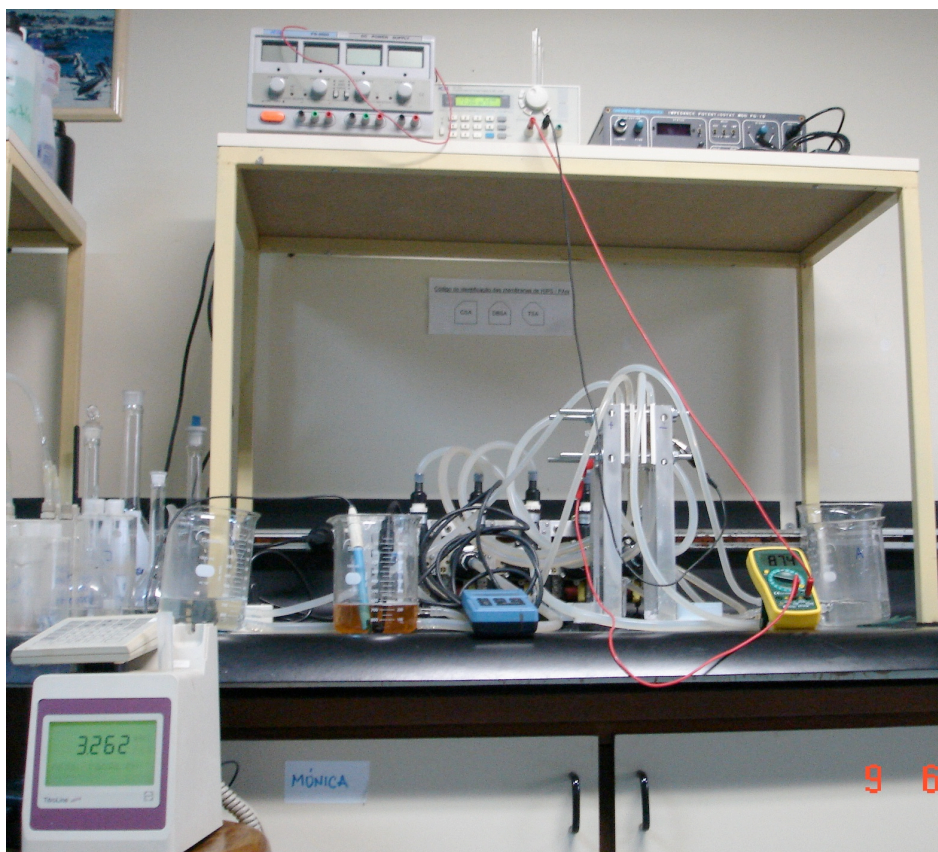


Figura 17. Estrutura montada para a realização dos ensaios de eletrodíálise com a célula de cinco compartimentos

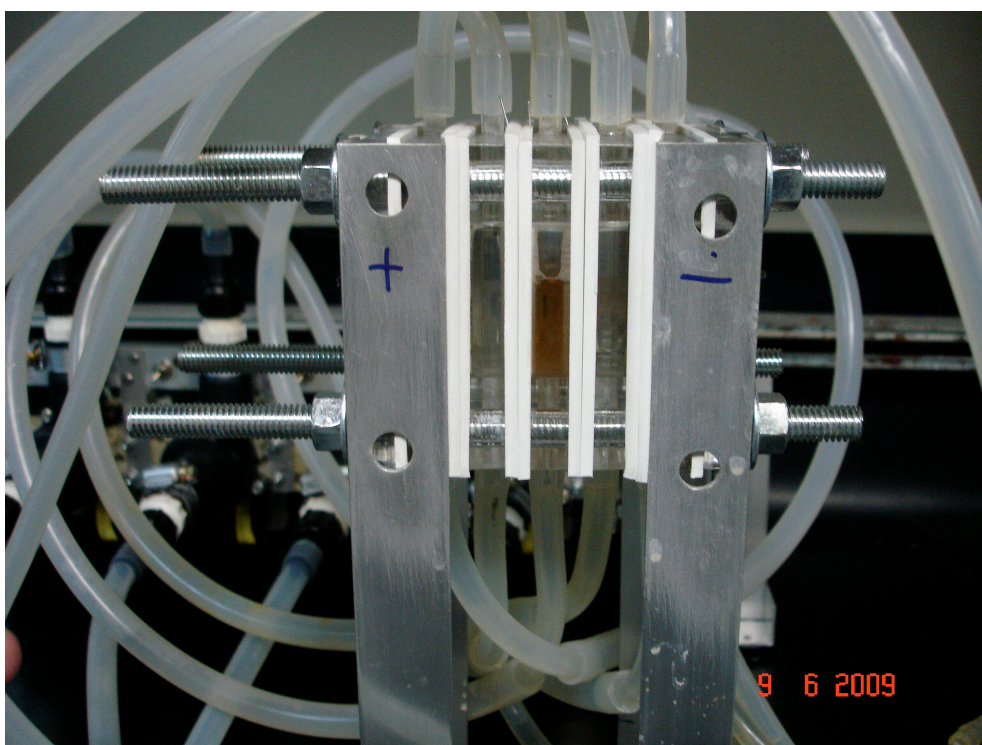


Figura 18. Vista detalhada da célula de cinco compartimentos empregada nos ensaios de eletrodíálise.

### **4.2.3 Ensaio de estabilização tartárica**

Os ensaios de eletrodialise empregando o vinho foram realizados até o vinho alcançar graus de deionização de 7,5%, 15%, 22,5% e 30%, os quais foram obtidos monitorando a condutividade da amostra de vinho durante os ensaios de eletrodialise e calculados segundo a Equação 2.11. Estas amostras, juntamente com uma amostra controle (0% de deionização), foram submetidas a um resfriamento de -4°C por um período de oito dias e posteriormente avaliadas qualitativamente com respeito a formação de precipitados (inspeção visual)<sup>12</sup>. Para o resfriamento das amostras de vinho foi utilizado um banho Ultratermostato/Criostato Nova Ética Modelo 521-3D – Faixa de Trabalho -30 a 100°C. Para cada grau de deionização foram determinados também as concentrações de ácido tartárico, potássio e cálcio do ensaio de três compartimentos. Para os ensaios de cinco compartimentos foi determinado as concentrações dos ácidos tartárico, málico e láctico e as concentrações dos cátions potássio, sódio, cálcio e magnésio.

### **4.2.4 Determinação de ácido tartárico, potássio e cálcio (vinho tinto)**

Para os ensaios de três compartimentos o ácido tartárico no vinho foi determinado a partir do método colorimétrico com metavanadato<sup>79</sup>. Este método consiste em uma reação colorimétrica entre o metavanadato amônico e o ácido tartárico em solução de ácido acético. À amostra de vinho a analisar se adicionam diretamente uma solução acética de nitrato de prata 0,1 mol/L, carvão ativado e uma solução de metavanadato amônico. Por filtração se eliminam as substâncias precipitadas pela prata e as adsorvidas pelo carvão ativado e se mede a absorbância da coloração produzida pela reação entre o ácido tartárico e o metavanadato em um espectrômetro UV/visível em um comprimento de onda de 530 nm. Realizou-se uma curva de calibração, preparando cinco soluções padrão de diferentes concentrações de ácido tartárico entre 0 a 4 g/L, seguindo o método, como pode ser observado na Figura 19. A partir da equação da reta obtida ( $y = 0,1978x - 0,0122$ ) foram

determinadas as concentrações de ácido tartárico nas amostras de vinho submetidas aos ensaios de eletrodialise. Potássio e cálcio foram determinados por fotometria de chama empregando um Fotômetro de Chama DM-61 DIGIMED.

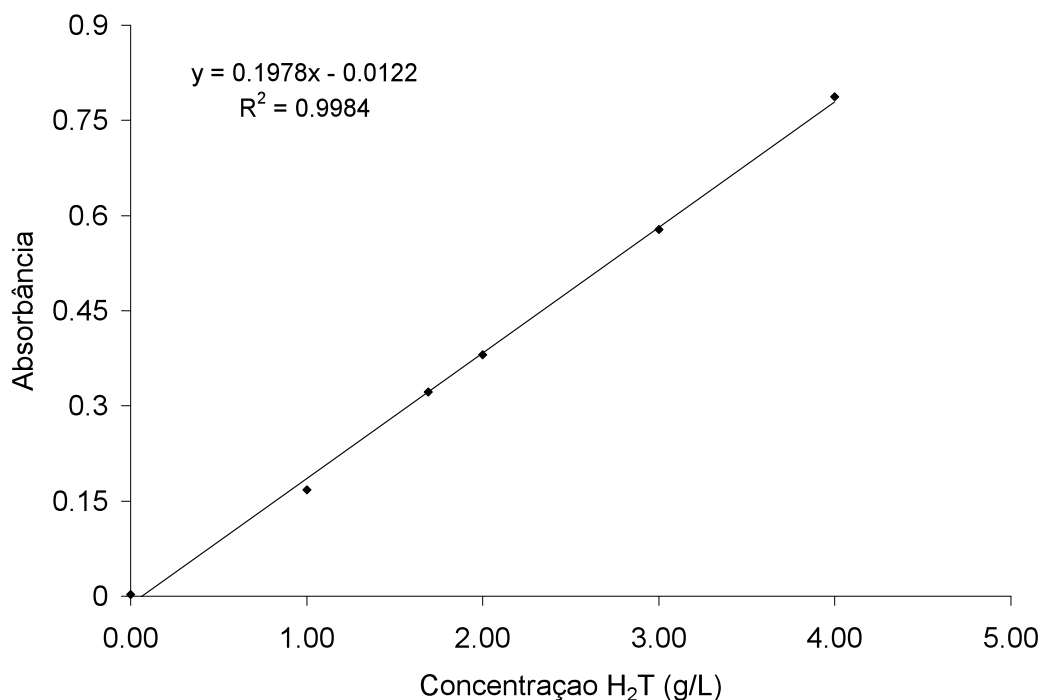


Figura 19. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de ácido tartárico (obtida a um comprimento de onda igual a 530 nm).

#### 4.2.5 Determinação de ácidos orgânicos e cátions nos vinhos brancos

Para os ensaios de cinco compartimentos com os vinhos brancos de variedade Chardonnay e Niágara, as análises de ácidos orgânicos e cátions foram realizados nos laboratórios de Enoquímica e de Instrumentação de Embrapa Uva e Vinho, em Bento Gonçalves, RS. Para a determinação dos cátions, utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-Elmer, modelo 2380, com módulo de atomização em chama. O potássio e o sódio foram determinados por emissão de chama enquanto que o cálcio e magnésio por absorção atômica. Misturas de acetileno/ar foram empregadas nas proporções recomendadas pelo fabricante do instrumento para os

diferentes elementos. O magnésio, potássio e sódio inicialmente foram diluídos em água deionizada ultra pura com qualidade MilliQ, e o cálcio diluído em solução de óxido de lantânio e ácido clorídrico, padrões Merck para espectroscopia. Os comprimentos de onda (nm) para cada cátion foram: Potássio (766,7); Sódio (589,0); Cálcio (422,7) e Magnésio (285,2). Os padrões foram obtidos através de ampolas de padrões para absorção atômica Merck. As concentrações foram obtidas através de comparação com uma curva de calibração para cada cátion analisado.

Os ácidos tartárico, málico e láctico foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo líquido Perkin-Elmer, operando em condição isocrática, com detector Diode Array e um injetor Rheodyne 7125 de 20 µL. A separação dos ácidos tartárico, málico e láctico foi realizada com coluna Varian MCH-NCAP-5 de 15 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. O detector foi fixado no comprimento de onda de 212 nm. Na diluição utilizou-se um eluente constituído de água ultrapura, acidificada com ácido fosfórico a pH 2,5. As amostras de vinho foram previamente diluídas a 10% com água ultrapura, filtradas através de membrana de éster de celulose de 0,45 µm e injetadas no aparelho. Quantidades conhecidas de uma solução padrão dos ácidos tartárico, málico e láctico foram dissolvidas em água e analisadas. As concentrações de ácidos tartárico, málico e láctico foram obtidas através da relação entre a área dos picos das amostras dos vinhos<sup>80, 81</sup>.

#### **4.2.6 Determinação de ácido tartárico e cátions (vinho branco de mesa)**

Para os ensaios com o vinho branco de mesa seco da variedade Niágara, as análises de ácido tartárico e cátions (sódio, potássio e magnésio) foram realizadas no LACOR utilizando um cromatógrafo de íons Dionex. Para a análise do ácido tartárico foi empregada uma coluna Acclaim AO 5 µm (4 x 150 mm) e as seguintes condições operacionais: fase móvel 100 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com pH 2,65 com MSA, fluxo 0,60 mL/min, temperatura 30 °C, detecção 210 nm, volume de injeção de 5 µL e solução estoque 100% de acetonitrila. Para análise dos cátions foi empregada uma coluna IonPac CS12A Analytical (2 x 250 mm) e

as seguintes condições operacionais: eluente 20 mM ácido metano-sulfônico, fluxo 0,25 mL/min, temperatura ambiente, detecção por condutividade supressora, corrente aplicada 15 mA e volume de injeção 2,5  $\mu\text{L}$ <sup>82,83</sup>. As amostras de vinho foram previamente diluídas a 10% com água Milli-Q e injetadas no aparelho. As concentrações de ácido tartárico e dos cátions nas amostras de vinho foram obtidas através de comparação com as respectivas curvas de calibração.

#### **4.2.7 Determinação de ácido tartárico e potássio (soluções de $\text{K}_2\text{T}$ )**

Nos ensaios de eletrodialise realizados com soluções de  $\text{K}_2\text{T}$  (soluções sintéticas), o ácido tartárico foi determinado diretamente por espectroscopia de UV/Vis a um comprimento de onda de 214 nm (comprimento de onda empregado quando este ácido é determinado por cromatografia líquida com detector de ultravioleta)<sup>24</sup>. Foram empregadas soluções de  $\text{K}_2\text{T}$  com diferentes concentrações (28 a 450 mg/L de tartarato) preparadas a partir de uma solução estoque de  $\text{K}_2\text{T}$  0,03 mol/L pH 3,7. Relacionando a intensidade de absorção para diferentes concentrações de tartarato pode ser obtida uma boa relação linear entre estas duas variáveis, como pode ser observado na Figura 19. A partir da equação da reta obtida ( $y = 0,00201x + 0,05996$ ) foram determinadas as concentrações de tartarato nas soluções experimentais. Potássio foi determinado por fotometria de chama empregando um Fotômetro de Chama DM-61 DIGIMED.

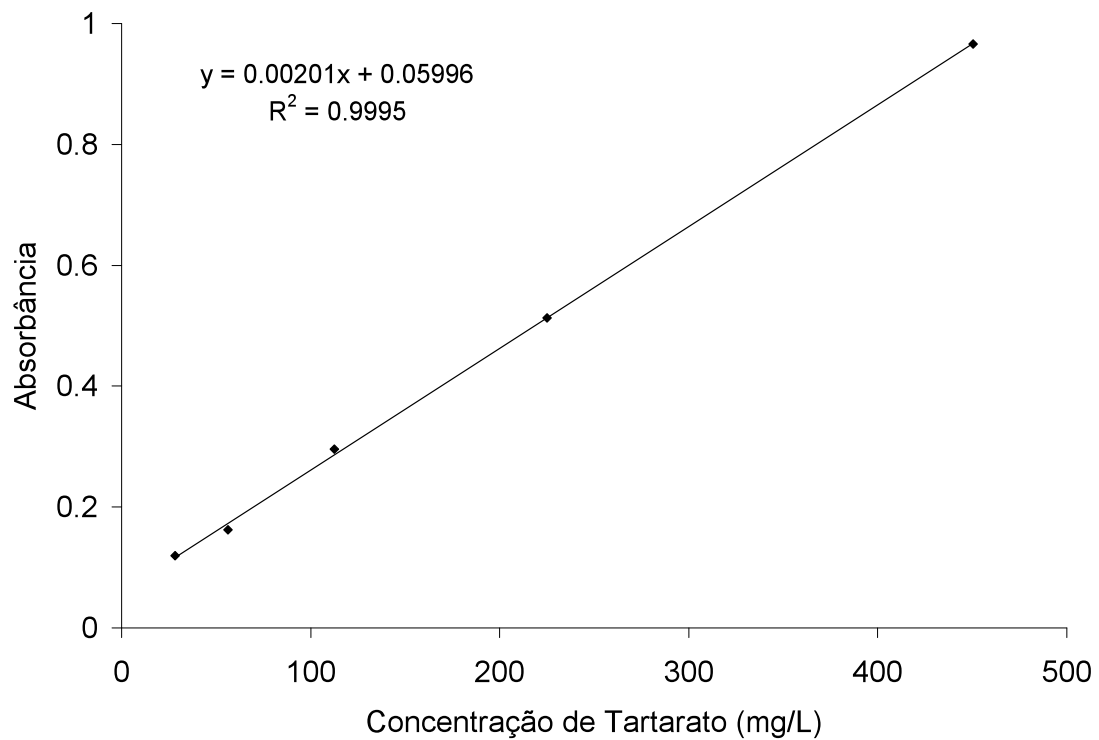


Figura 20. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de tartarato (obtida a um comprimento de onda igual a 214 nm empregando uma solução de  $K_2T$ ).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Soluções de Tartarato de Potássio

O comportamento e as propriedades de transporte de íons como sódio, potássio e cloreto, através de membranas íon-seletivas, tem sido amplamente estudados por muitos autores nas últimas décadas e uma grande quantidade de informações está disponível na literatura<sup>84,85,86,87,88</sup>. No entanto, estudos e dados experimentais disponíveis para membranas íon-seletivas em contato com ânions orgânicos são relativamente escassos<sup>89,90,91</sup>.

Tendo em vista o interesse em empregar a eletrodialise na estabilização tartárica de vinhos, esta primeira etapa do trabalho teve como objetivo estudar as propriedades de transporte de íons tartarato através de uma membrana íon-seletiva aniônica comercial. Estes estudos foram realizados a partir de curvas corrente-potencial empregando uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386.

A Figura 21 mostra a curva corrente – potencial obtida para a solução de tartarato de potássio de 0,03 mol/L ( $K_2T$  0,03 mol/L). Pode ser observado nesta Figura que são obtidas as três regiões características que compõem este tipo de curva, bem como o valor da densidade de corrente limite, determinado pela intersecção das tangentes correspondentes a primeira e segunda região da curva corrente-potencial.



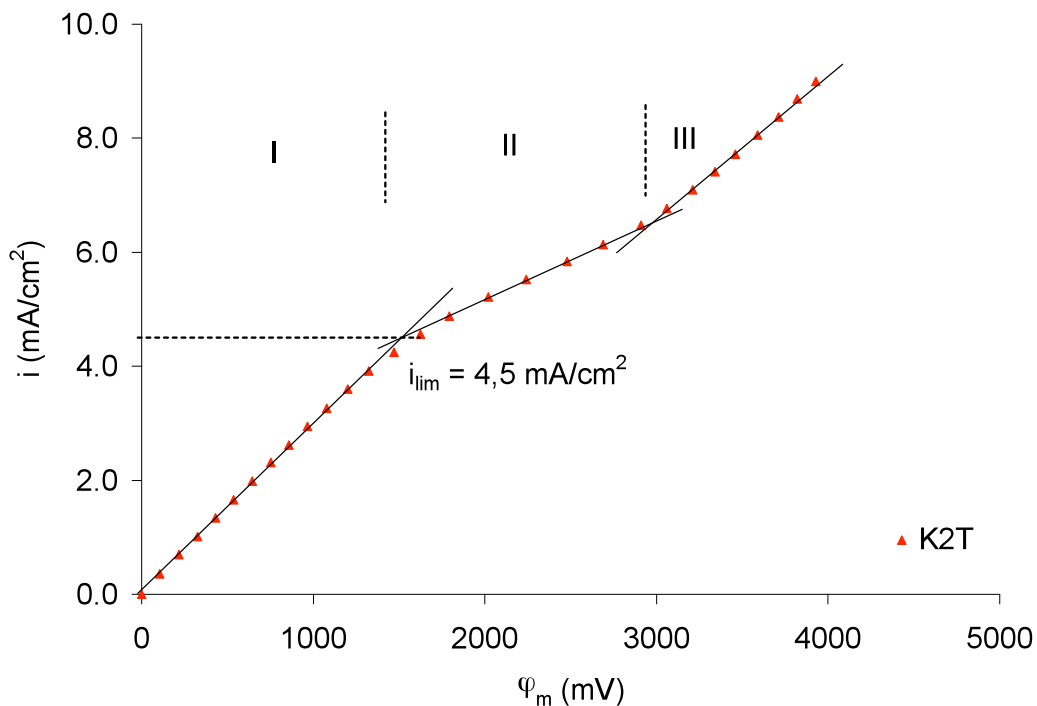


Figura 21. Curva corrente-potencial para uma solução de tartarato de potássio (0,03 mol/L) em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.

Com o valor da densidade de corrente limite obtido na curva corrente-potencial apresentada na Figura 21, o número de transporte dos íons de tartarato através da membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-XZL-386 foi estimado. De acordo com a Equação 2.5, se  $C_0$ ,  $z_j$ ,  $\delta$ ,  $D$  e  $t_j^s$  são conhecidos, então  $t_j^m$  pode ser estimado a partir do valor da densidade de corrente limite. Sob condições naturais de convecção gravitacional, por uma placa vertical, a espessura efetiva da camada limite de difusão  $\delta$ , é uma função do coeficiente de difusão, e pode ser estimada a partir da equação de Levich<sup>92</sup>:

$$\delta \approx \frac{L^{1/4}}{0,7Sc^{1/4} \left( \frac{g\Delta C_g}{4\nu^2} \right)^{1/4}} \quad (2.12)$$

onde  $L$  é a altura da membrana,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\nu$  é a viscosidade da solução,  $\Delta C_g$  o gradiente de concentração na camada limite entre a interface e o seio da solução (expressado em  $g/cm^3$ ) e  $Sc$  o número de Schmidt.

O número de Schmidt pode ser calculado a partir da seguinte Equação:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.13)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade da solução e  $D$  o coeficiente de difusão do sal na solução.

Assumindo que para a solução utilizada neste estudo a viscosidade cinemática é  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s, a espessura da camada limite foi estimada a partir da Equação 2.12. O valor obtido foi de  $\delta = 378$   $\mu$ m. O coeficiente de difusão do tartarato de potássio ( $D = 1.33 \times 10^{-5}$  cm/s) foi obtido a partir dos dados da condutividade equivalente  $\lambda$ , a diluição infinita usando a equação de Nernst-Einstein (discutido em 3.4.3.2, página 24). O número de transporte do tartarato na solução ( $t_j^s = 0.45$ ) também foi calculado empregando os dados da condutividade equivalente<sup>92</sup>.

O número de transporte do tartarato através da membrana, calculado através da Equação 2.5 e, assumindo que o íon tartarato esta sob a forma de um íon divalente, foi de 0,9, o que representa uma boa seletividade da membrana para este íon. Desde o ponto de vista de um processo de separação eletroquímico por membranas, como a eletrodialise, este aspecto é muito favorável, pois indica que quase a totalidade da corrente elétrica dentro da membrana íon-seletiva está sendo transportada pelo contra-íon, o que é essencial para garantir um bom desempenho deste processo de separação.

## 5.2 Influência da concentração

Na Figura 22 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas para soluções de tartarato de potássio com concentrações que variam entre 0,01 e 0,05 mol/L. Pode ser observado nessa Figura que para todas as soluções as curvas corrente-potencial apresentam as três regiões características deste tipo de curva, bem como os valores da densidade de corrente limite.

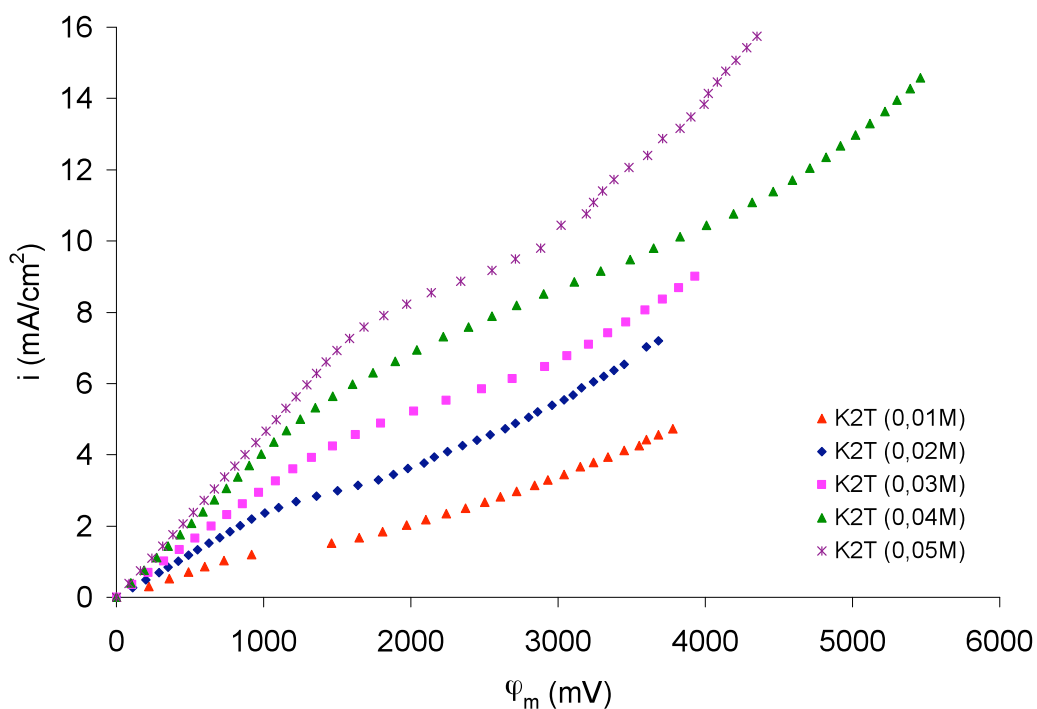


Figura 22. Curvas corrente-potencial para soluções de  $K_2T$  com concentrações entre 0,01 e 0,05 mol/L em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-XZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.

Relacionando as densidades de corrente limite obtidas em função da concentração (Figura 23) pode ser observado que esta aumenta linearmente com o aumento da concentração da solução. Este comportamento segue a tendência da Equação 2.5. Assumindo que  $D$ ,  $\delta$ ,  $t_j^s$  e  $t_j^m$  permanecem constantes, esta equação prevê uma relação linear entre a densidade de corrente limite e a concentração da solução. De acordo com estes resultados, pode-se estimar que o número de transporte dos íons tartarato através da membrana íon-seletiva se mantém constante para a faixa de concentração da solução estudada.

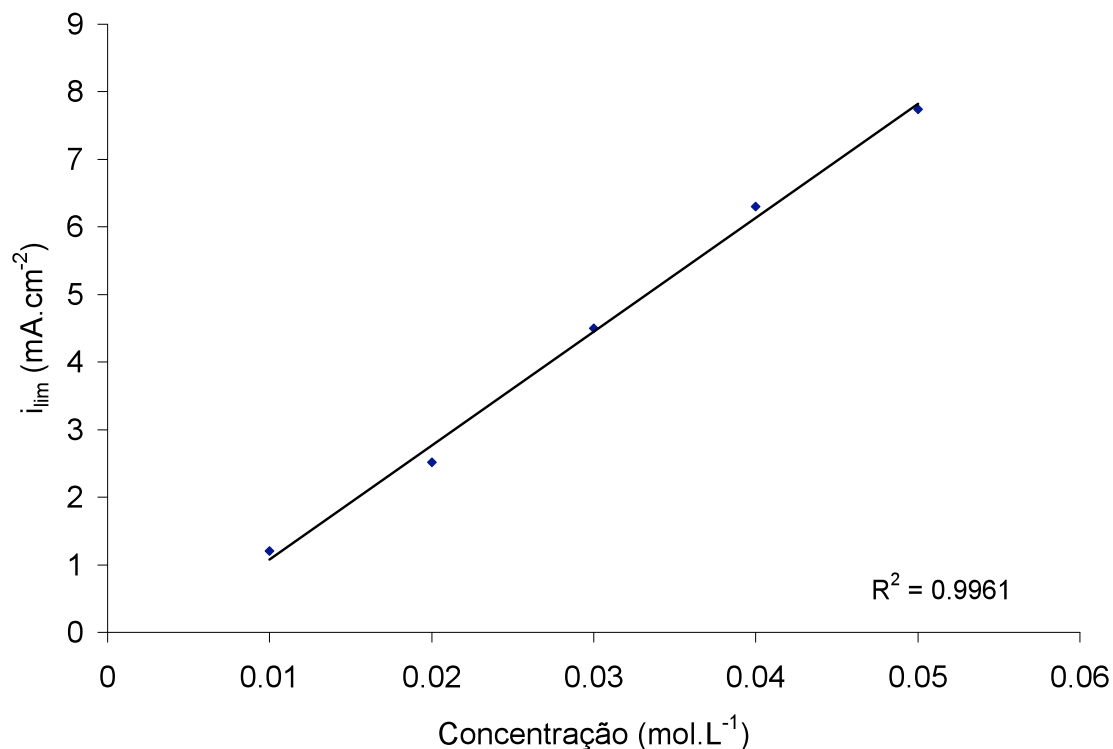


Figura 23. Relação das densidades de corrente limite obtidas em função da concentração de tartarato de potássio na solução.

### 5.3 Influência do pH

As soluções de tartarato de potássio (K<sub>2</sub>T) utilizadas para os estudos, apresentadas no Capítulo 4.1.1, têm um valor de pH entre 6,0 e 6,5. Nesta etapa um estudo foi realizado empregando uma solução de ácido tartárico de 0,03 mol/L para verificar a influência do pH sobre as propriedades de transporte de íons tartarato através da membrana. Esta solução apresenta um pH em torno de 2,5.

Na Figura 24 pode ser observada a curva corrente-potencial obtida. Esta Figura revela que a diminuição do pH não afeta a forma típica das curvas corrente-potencial, no entanto afeta o valor da corrente limite. Pode ser observado que o valor da densidade de corrente limite é menor para solução de ácido tartárico em comparação com a solução de tartarato de potássio (Figura 21).

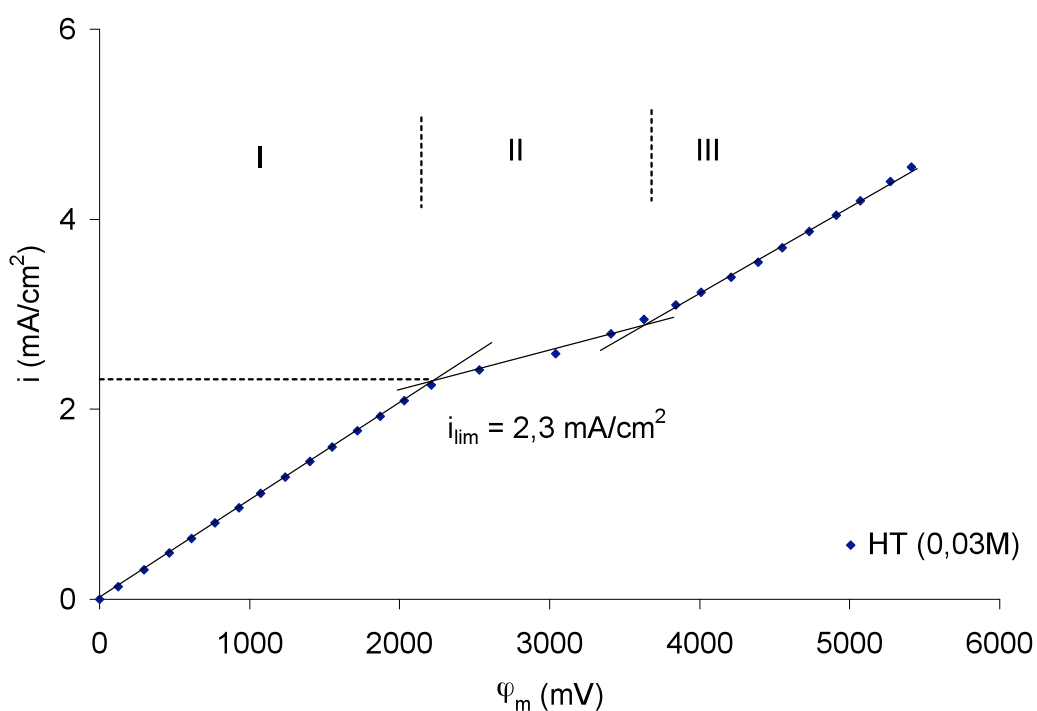
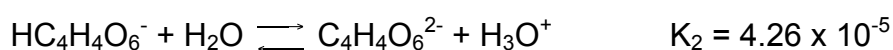
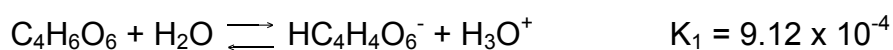


Figura 24. Curva corrente-potencial para uma solução de ácido tartárico (0,03 mol/L) em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.

Este comportamento deve estar associado á forma iônica do tartarato em solução. Em um valor de pH entre 6,0 e 6,5, este íon deve apresentar sob a forma de íon divalente. Em um pH igual a 2,5 este íon deve estar sob a forma de um íon monovalente. Este comportamento é claramente visto no diagrama de distribuição das espécies de ácido tartárico apresentado na Figura 25. Este diagrama foi obtido pelas seguintes constantes de equilíbrio<sup>93,94</sup>:



Considerando a Equação 2.5, o valor da densidade de corrente limite depende da carga elétrica do íon que está sendo transportado através da membrana. Geralmente, para uma mesma concentração molar, íons monovalentes devem apresentar uma densidade de corrente limite menor em

relação a íons divalentes. Associado a isso, a um pH de 2,5 uma parte do ácido tartárico se encontra sob a forma não ionizada. Esse comportamento leva a uma diminuição na concentração dos íons cruzando a membrana o que segundo a Equação 2.5 também deve conduzir a uma densidade de corrente limite menor.

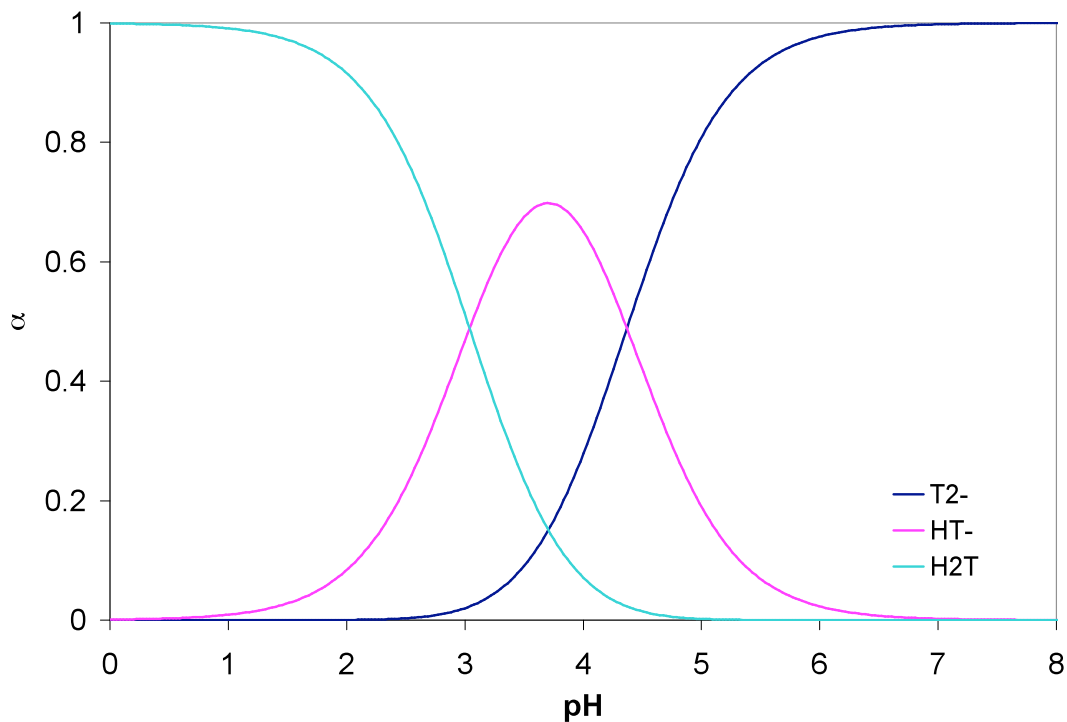


Figura 25. Diagrama de distribuição espécies do ácido tartárico em função do pH<sup>94</sup>.

Na maioria dos vinhos a concentração de  $HT^-$  é a mais alta (por exemplo, a um pH = 3,4 que é um pH típico dos vinhos, o total de ácido tartárico é 64,5% como  $HT^-$ , 28,1% como  $H_2T$  e somente 7,4% como  $T^{2-}$ .<sup>95</sup>

#### 5.4 Influência da presença de etanol

Uma vez que vinhos são soluções hidro-alcólicas, ou seja, contém um determinado grau de etanol, nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios com soluções de tartarato de potássio 0,03 mol/L com a presença de etanol na solução (variando entre 5 – 15%).

A Figura 26 mostra as curvas de corrente-potencial para 0,03 mol/L de tartarato de potássio com 5, 10, e 15% de etanol. Como pode ser observado na Figura 26, a presença de etanol não afeta a forma típica das curvas corrente-potencial de soluções aquosas. No entanto, os valores da densidade de corrente limite foram fortemente influenciados pelo teor de etanol. A Figura mostra que o valor da densidade de corrente limite diminui com o aumento da concentração de etanol na solução.

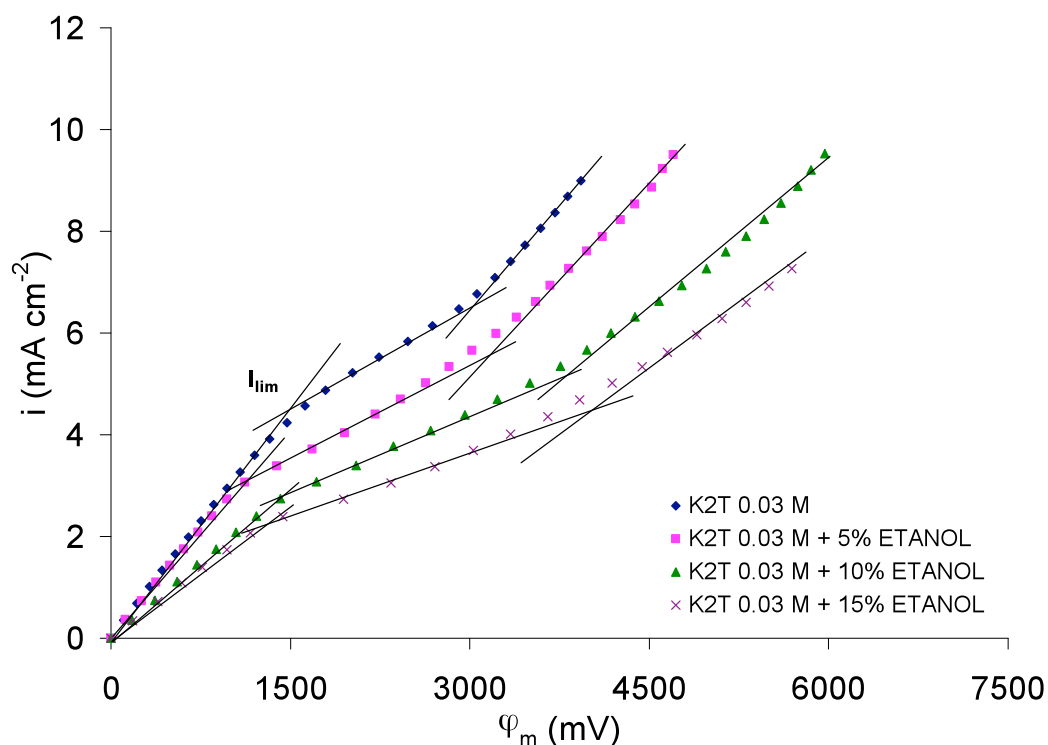


Figura 26. Curvas corrente-potencial para soluções de  $K_2T$  com e sem a presença de etanol na solução em contato com a membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Célula de dois compartimentos. Sem agitação.

Este comportamento deve estar relacionado com a diminuição da solubilidade e ionização do sal na solução devido a presença do etanol. Como pode ser observado na Tabela 5, uma vez presente na solução, o etanol causa uma diminuição na condutividade da mesma. Se a solubilidade/ionização do sal diminui, os íons tartarato disponíveis que podem ser transportados através da membrana diminuem. Isso, de acordo com a Equação 2.5, leva a uma diminuição na densidade de corrente limite (desde que as demais variáveis da equação sejam mantidas sem alterações).

Tabela 5. Densidade corrente limite e condutividade das soluções de K<sub>2</sub>T com presença de etanol.

Solução	$i_{lim}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )
0	4,5	5,37
5	3,1	4,61
10	2,7	3,77
15	2,3	3,18

### 5.5 Remoção de íons tartarato e potássio de uma solução de K<sub>2</sub>T

Finalizando esta etapa do estudo, foram realizados ensaios para verificar o desempenho de um sistema de eletrodialise no que diz respeito à remoção de íons tartarato e potássio de uma solução de K<sub>2</sub>T (deionização de uma solução de K<sub>2</sub>T). Estes ensaios foram realizados empregando uma célula de eletrodialise de três compartimentos. Esta configuração de célula (representada na Figura 12) apresenta um compartimento central de 200 mL entre os compartimentos da célula eletroquímica de dois compartimentos (180 mL cada). Entre o compartimento anódico e o compartimento central foi colocada a membrana aniônica (IONICS 204-SXZL-386) e entre o compartimento catódico e o compartimento central foi colocada uma membrana catiônica (IONICS 67-HMR-412).

Os ensaios foram realizados com soluções de tartarato de potássio 0,03 mol/L no compartimento intermediário da célula e soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 mol/L nos compartimentos anódico e catódico. Para a realização dos ensaios foi aplicada uma densidade de corrente a 80% do valor da densidade de corrente limite obtida na curva corrente-potencial para a solução de K<sub>2</sub>T 0,03 mol/L (Figura 21) por um período de 180 minutos. O valor da densidade de corrente aplicada foi de 3,6 mA/cm<sup>2</sup>. Em cada compartimento da célula foram empregados agitadores mecânicos que permitem manter as condições hidrodinâmicas da célula constantes e minimizar os efeitos da polarização por concentração. Durante a realização dos ensaios a condutividade da solução



disposta no compartimento intermediário da célula foi monitorada e o grau de deionização da solução de  $K_2T$  foi obtido a partir da Equação 2.11.

Na Figura 27 é apresentado o grau de deionização da solução em função do tempo. Pode ser observado nesta Figura que o grau de deionização desta solução aumenta com o tempo. Este comportamento indica que as espécies iônicas (íons tartarato e potássio) estão sendo removidas das soluções de tartarato de potássio através das respectivas membranas. Quanto maior a remoção das espécies iônicas, menor a condutividade da solução e, conseqüentemente maior grau de deionização. Em 180 minutos de ensaio um grau de deionização de 41 % é obtida.

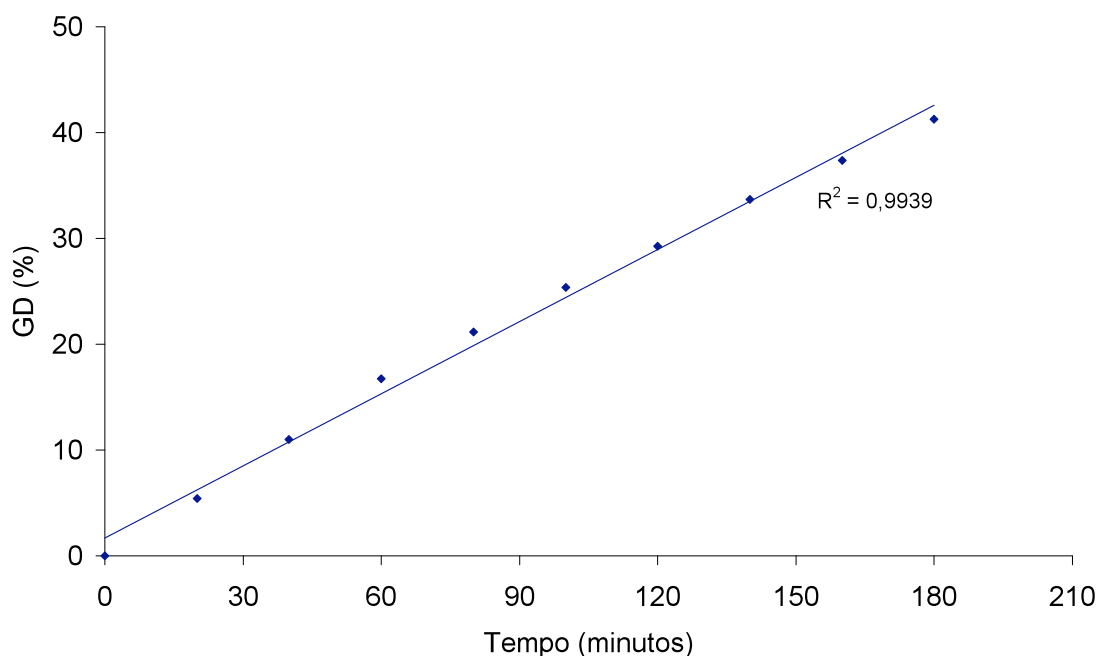


Figura 27. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio ( $K_2T$  0,03 mol/L) em função do tempo a partir de um ensaio de eletrodialise. Célula de três compartimentos com membranas íon-seletivas: aniônica IONICS 204-SXZL-386 e catiônica IONICS 67-HMR-412.

## 5.6 Conclusões preliminares I

Os dados corrente-potencial obtidos nesta etapa do trabalho nos permitiram observar que íons tartarato mantêm as características típicas de transporte para um sistema membrana aniônica/solução. Estes dados

proporcionaram informações adicionais a respeito da densidade de corrente limite e do número de transporte de íons tartarato através da membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386. Informações a respeito da influência do pH e da presença de etanol sobre a densidade de corrente limite do sistema também foram obtidas. Além disso, dados obtidos em ensaios de eletrodialise nos permitiram observar a possibilidade de remover íons tartarato a partir de soluções aquosas de tartarato de potássio.

Com relação ao número de transporte de íons tartarato através da membrana íon-seletiva aniônica IONICS 204-SXZL-386 pode ser observado que este íon apresenta um número de transporte de 0,9 para um intervalo de concentrações entre 0,01 e 0,05 mol/L.

Com relação à influência do pH da solução pode ser observado que a pH mais ácido a densidade de corrente limite do sistema é menor em comparação a uma solução com pH próximo a neutralidade. Esse comportamento deve estar associado à forma iônica do tartarato em solução. Em um pH próximo à neutralidade este íon deve estar sob a forma de um ânion divalente ( $T^{2-}$ ). Em um pH mais ácido este íon deve estar sob a forma de um ânion monovalente ( $HT^-$ ) e não ionizada ( $H_2T$ ).

Com relação à presença de etanol na solução pode ser observado que uma vez em solução o etanol conduz a uma densidade de corrente limite menor. Esse comportamento deve estar associado a uma diminuição na solubilidade do sal na solução.

Com base no grau de deionização obtido nos ensaios de eletrodialise pode ser observado que um sistema de eletrodialise formado por um par de membranas íon-seletivas IONICS (catiônica e aniônica) deve ser eficiente na remoção de íons tartarato e potássio. Em 180 minutos de eletrodialise um grau de deionização de 41% foi obtido.

## 5.7 Remoção de tartarato e potássio de uma solução de K<sub>2</sub>T (NEOSEPTA)

Com o objetivo de avaliar o desempenho de outro par de membranas íon-seletivas comerciais no que diz respeito à remoção de íons tartarato e potássio de uma solução de K<sub>2</sub>T (deionização de uma solução de K<sub>2</sub>T), estudo semelhante ao realizado anteriormente na célula de três compartimentos empregando membranas IONICS foi realizado empregando membranas NEOSEPTA (catiônica NEOSEPTA CMX e aniônica NEOSEPTA AMX). Para efeitos de comparação entre os dois pares de membranas foi empregada uma densidade de corrente a 80% da densidade de corrente limite obtida anteriormente para a membrana IONICS 204-SXZL-386 (Figura 20). Além disso, foram utilizadas também densidades de corrente a 60 e 40% da densidade de corrente limite obtida para a membrana IONICS 204-SXZL-386. Na Tabela 6 pode ser observado os graus de deionização do tartarato em função da densidade de corrente aplicada e do tempo de eletrodialise.

Tabela 6. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio em função da densidade de corrente aplicada e do tempo de ensaio empregando membranas Neosepta CMX e Neosepta AMX.

Tempo (min)	Grau de deionização (%)		
	3,6 mA/cm <sup>2</sup>	2,7 mA/cm <sup>2</sup>	1,8 mA/cm <sup>2</sup>
0	0,0	0,0	0,0
20	4,7	2,5	2,2
40	8,8	5,4	3,9
60	13,0	8,6	5,4
80	18,2	12,2	7,6
100	22,6	15,8	9,6
120	27,0	19,3	11,6
140	31,4	22,2	13,8
160	35,6	26,1	15,8
180	39,9	29,2	17,8

A partir dos dados obtidos pode ser observado que o grau de deionização da solução de  $K_2T$  0,03 mol/L empregando membranas Neosepta é semelhante ao obtido para membranas IONICS. Como pode ser observado na Tabela 6 a uma densidade de corrente de 3,6 mA/cm<sup>2</sup> o grau de deionização do solução de  $K_2T$  empregando membranas Neosepta é de aproximadamente 40%. Os ensaios anteriores demonstraram que com membranas IONICS este grau de deionização era de 41%. Pode ser observado ainda nesta Tabela que o grau de deionização do tartarato depende da densidade de corrente aplicada. Quanto maior densidade de corrente aplicada maior grau de deionização da solução.

### **5.8 Ensaios de eletrodialise (soluções de $K_2T$ 0,03 mol/L pH 3,7)**

Nos estudos anteriores foram empregadas soluções de tartarato de potássio 0,03 mol/L. Estas soluções apresentam um pH igual a 6,0. Com o objetivo de realizar estudos com soluções com características mais próximas ao vinho, nesta etapa do trabalho foram empregadas soluções de tartarato de potássio com pH 3,7 (pH característico do vinho). O pH da solução foi ajustado com  $H_2SO_4$ . Foi empregada a célula de três compartimentos e as membranas catiônica Neosepta CMX e aniônica Neosepta AMX. No compartimento intermediário da célula foi colocada a solução de tartarato de potássio com pH 3,7 e nos compartimentos anódico e catódico soluções de  $Na_2SO_4$  0,03 mol/L.

Antes de realizar os ensaios de eletrodialise e para evitar que fenômenos secundários associados à polarização por concentração, como a dissociação da água em íons  $H^+$  e  $OH^-$ , pudessem ocorrer, foram determinadas as densidades de corrente limite para a membrana íon-seletiva catiônica e para a aniônica.

Na Figura 28 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas. Pode ser observado nesta Figura o valor das correntes limites, determinados pela intersecção das tangentes correspondentes a primeira e a segunda região das curvas, para ambas as membranas íon-seletivas.

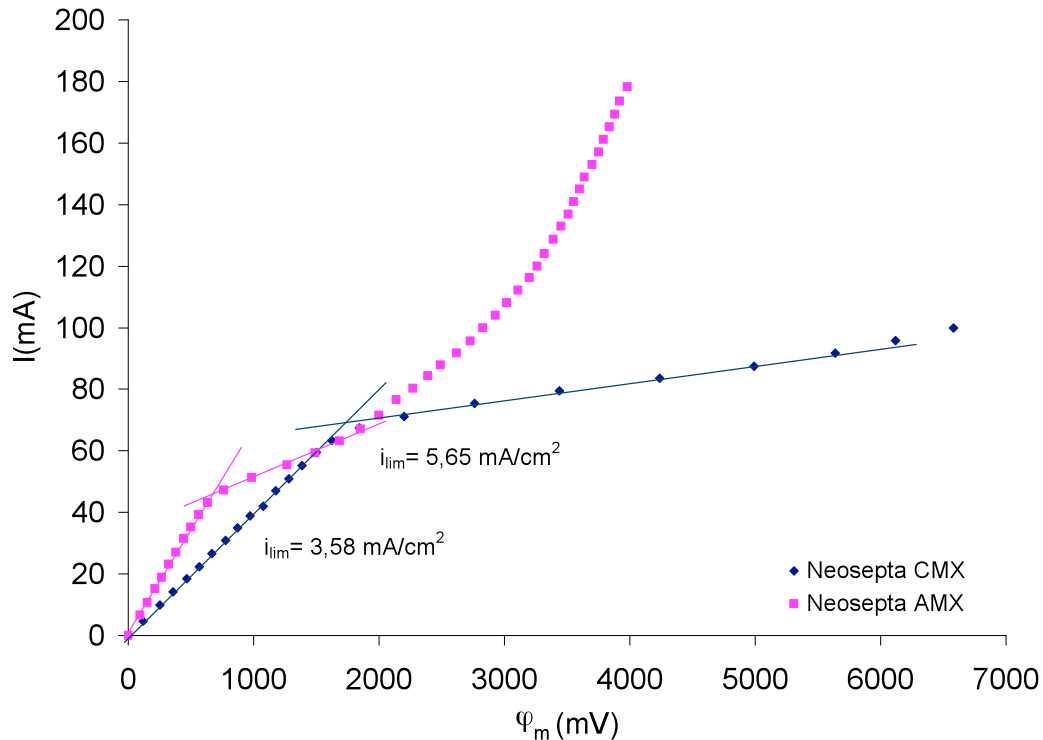


Figura 28. Curvas corrente-potencial para as membranas Neosepta CMX e AMX em contato com a solução de tartarato de potássio (pH 3,7). Célula de três compartimentos. Sem agitação.

Como pode ser observado na Figura 28, a densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica ( $3,58 \text{ mA/cm}^2$ ) é inferior à observada para a membrana catiônica ( $5,65 \text{ mA/cm}^2$ ). Sendo assim, a densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica foi a densidade de corrente limite utilizada como referência para a escolha das densidades de corrente a serem aplicadas nos ensaios de eletrodialise. É recomendado utilizar densidades de corrente a 80% do valor da densidade de corrente limite, para evitar os fenômenos associados a polarização por concentração, como a dissociação da água. Os ensaios de eletrodialise foram realizados empregando densidades de corrente a 80, 60 e 40% do valor da densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica, ou seja, 2,9; 2,2 e  $1,4 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente. Ensaios com duração de 180 minutos foram realizados.

Durante a realização dos ensaios foi monitorada a condutividade da solução de tartarato de potássio disposta no compartimento intermediário da célula e calculado o grau de deionização da solução (diminuição percentual da

condutividade da solução) através da Equação 2.11. Foram determinadas também as concentrações inicial e final de potássio e tartarato em cada experimento e calculada a extração percentual destes íons pela Equação 2.9.

Os resultados obtidos (Figura 29) demonstram que em todos os casos, o grau de deionização da solução aumenta linearmente com o tempo. Este comportamento indica que as espécies iônicas estão sendo removidas da solução de tartarato de potássio através das respectivas membranas. Quanto maior a remoção de espécies iônicas, menor a condutividade da solução e, conseqüentemente, maior o grau de deionização. Pode ser observado ainda que, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior o grau de deionização da solução para um mesmo tempo de eletrodialise. Para uma densidade de corrente de  $2,87 \text{ mA/cm}^2$  um grau de deionização de aproximadamente 32% é obtido após 180 minutos de eletrodialise. Para uma densidade de corrente de  $2,12 \text{ mA/cm}^2$  este grau de deionização é de aproximadamente 25% e para  $1,4 \text{ mA/cm}^2$  aproximadamente 18%. Relacionando os graus de deionização obtidos em função da densidade de corrente aplicada, pode ser observado que este aumenta linearmente com a densidade de corrente, como mostra a Figura 30.

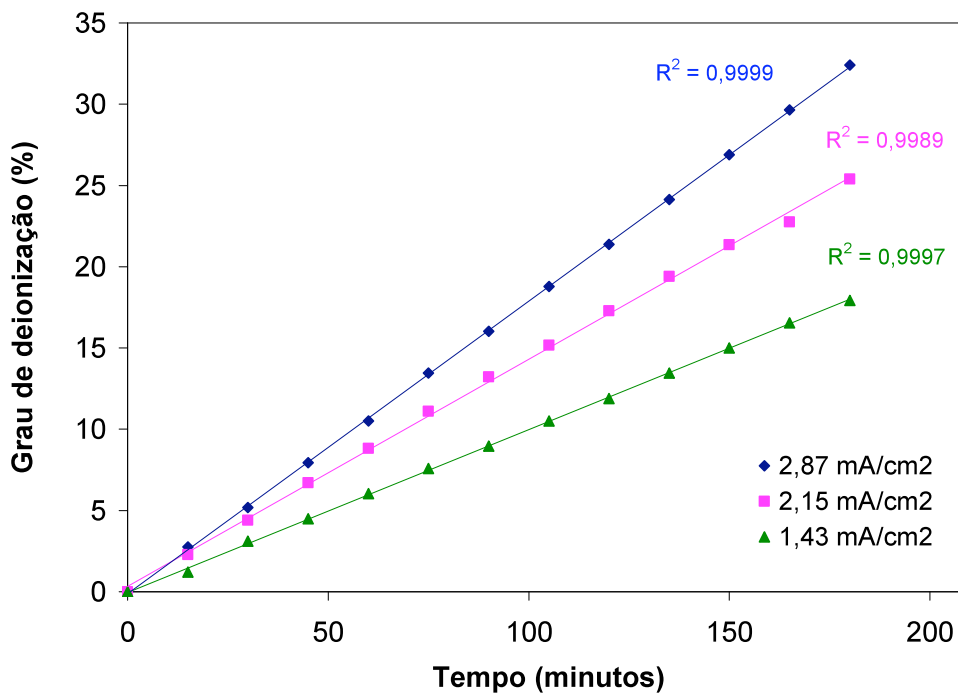


Figura 29. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio (pH 3,7) em função do tempo de eletrodialise aplicando diferentes densidades de corrente. Célula de três compartimentos.

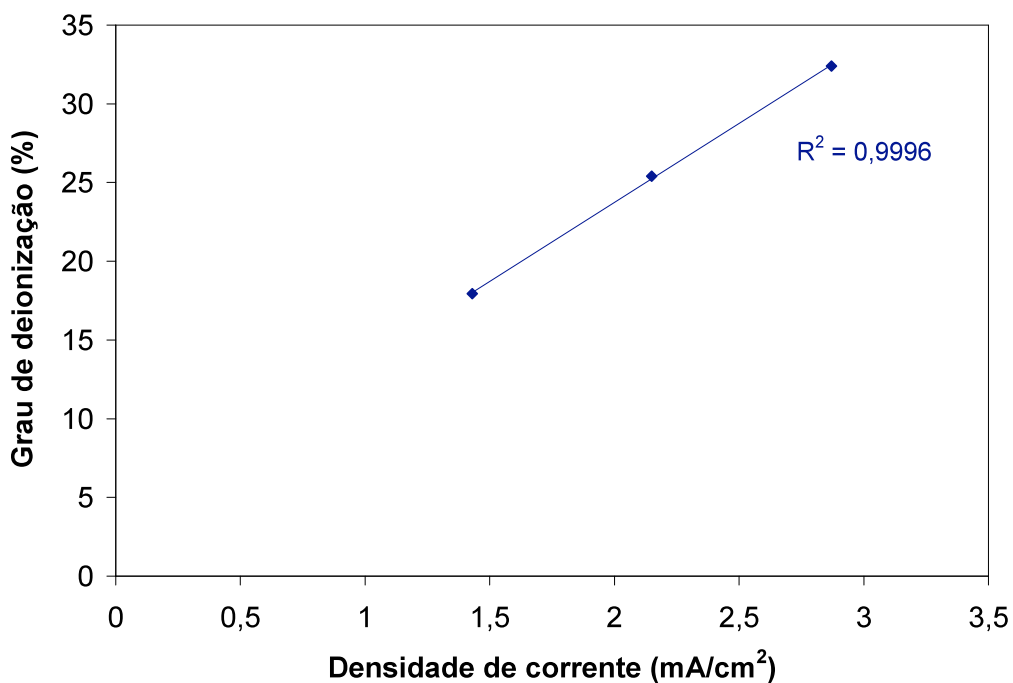


Figura 30. Grau de deionização da solução de tartarato de potássio (pH 3,7) em função da densidade de corrente aplicada (180 minutos de eletrodialise).

Na Tabela 7 podem ser observados os valores da extração percentual dos íons potássio e tartarato (calculado a partir da Equação 2.9) obtidas em cada experimento (180 minutos de eletrodialise).

Tabela 7. Extração percentual de íons tartarato e potássio em função da densidade de corrente aplicada empregando membranas Neosepta CMX e Neosepta AMX (180 minutos de eletrodialise).

	Extração percentual (%)		
	2,9 mA/cm <sup>2</sup>	2,2 mA/cm <sup>2</sup>	1,4 mA/cm <sup>2</sup>
Potássio	35,1	28,4	19,1
Tartarato	34,2	24,5	13,3

Pode ser observado nesta Tabela que a remoção dos íons potássio e tartarato depende da densidade de corrente aplicada. Quando maior a densidade de corrente aplicada maior a remoção destas espécies iônicas. Pode ser observado ainda que para todas as densidades de corrente aplicadas a remoção do íon potássio é ligeiramente superior à do íon tartarato.

## 5.9 Conclusões preliminares II

Os resultados obtidos indicam a possibilidade de empregar a eletrodialise e o par de membranas íon-seletivas em estudo (Neosepta CMX e Neosepta AMX) para a estabilização tartárica, com base no grau de deionização obtido para soluções aquosas de tartarato de potássio com pH 3,7. O grau de deionização e conseqüentemente a estabilização tartárica dependerão do tempo de eletrodialise e da densidade de corrente aplicada ao sistema.



## 5.10 Ensaio com vinho tinto Merlot/Tannat

Uma vez observada a possibilidade de empregar a eletrodialise com um par de membranas íon-seletivas em estudo (Neosepta CMX e Neosepta AMX) para a estabilização tartárica foram realizados estudos com vinho tinto da variedade Merlot/Tannat. Assim como nos estudos anteriores foi empregada uma célula de três compartimentos. A amostra de vinho foi colocada no compartimento intermediário. Nos compartimentos anódico e catódico foram colocadas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,03 mol/L.

Para evitar que fenômenos secundários associados a polarização por concentração, como a dissociação da água na interface membrana/solução em íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , pudessem ocorrer, antes da realização dos ensaios de eletrodialise foram determinadas as densidades de corrente limite em ambas as membranas. Na Figura 31 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas. Pode ser observado nesta Figura que a densidade de corrente limite, determinada pela intersecção das tangentes correspondentes a primeira e a segunda região das curvas, é menor para a membrana íon-seletiva aniônica. Os ensaios de eletrodialise foram então realizados com uma densidade de corrente de  $1,3 \text{ mA/cm}^2$  (80% do valor da densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica). Foram realizados ensaios por períodos de tempo necessários para atingir graus de deionização de 7,5%, 15%, 22,5% e 30%, calculados a partir da condutividade do vinho (medida durante os ensaios de eletrodialise) de acordo com a Equação 2.11. Estas amostras juntamente com uma amostra controle (0% de deionização) foram submetidas a um resfriamento de  $-4^\circ\text{C}$  por um período de 8 dias e posteriormente avaliadas com respeito a formação de precipitados. Para cada grau de deionização foram determinadas também as concentrações de ácido tartárico, potássio e cálcio.

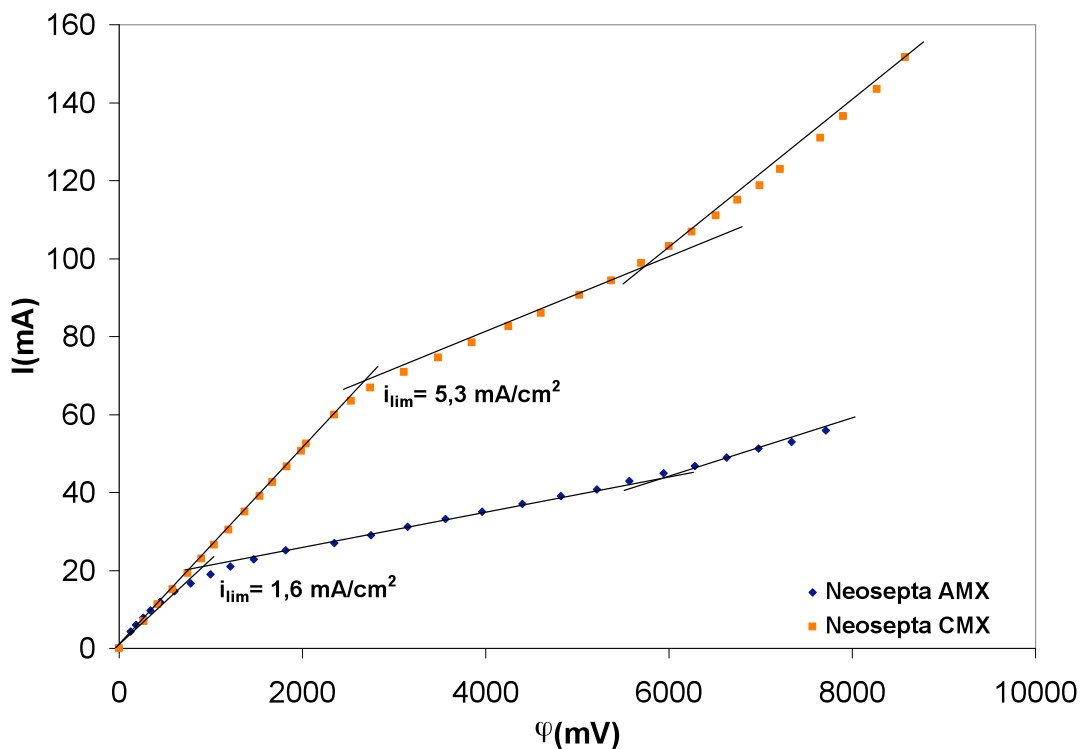


Figura 31. Curva corrente-potencial obtidas para as membranas Neosepta CMX e AMX. Célula de três compartimentos. Sem agitação.

A influência do tratamento por eletrodialise sobre a estabilização tartárica e a concentração de ácido tartárico, potássio e cálcio pode ser observada na Tabela 8. Como pode ser observado nesta Tabela a eletrodialise produz uma apreciável redução tanto na concentração do ácido tartárico como na concentração dos cátions potássio e cálcio. Pode ser observado ainda que esta redução está diretamente associada ao grau de deionização do vinho. Os resultados obtidos a partir da avaliação da estabilidade tartárica por frio mostram a formação de precipitados nas amostras com grau de deionização de 0 e 7,5%, diminuindo para a amostra com 15% e não observado para as amostras com grau de deionização de 22,5 e 30%. Com base nestes resultados pode ser estimado que um grau de deionização de 22,5% deve ser suficiente para estabilizar o vinho Merlot/Tannat através do processo de eletrodialise. Estes resultados são semelhantes aos obtidos em trabalho realizado por M. Moutounet e colaboradores<sup>72</sup> para vinhos tintos *Beaujolais village*. Neste trabalho, estes autores mostram que esta variedade de vinho tinto deve ser

submetida a um grau de deionização de 20% para assegurar a sua estabilidade frente às precipitações tartáricas.

Tabela 8. Variação da concentração (ácido tartárico, potássio e cálcio) e avaliação da estabilidade tartárica após a eletrodialise.

Tempo de eletrodialise (horas)	0	1,4	3,1	5,2	7,0
Grau de deionização (%)	0	7,5	15	22,5	30
Ácido tartárico (g/L)	3,0	2,6	2,3	2,2	2,1
Potássio (mg/L)	1722	1487	1340	1220	1009
Cálcio (mg/L)	56	40	31	31	31
Estabilidade Tartárica*	+++	+++	+	-	-

\*Estabilidade Tartárica: (+++) grande formação de precipitado (+) pequena formação de precipitado (-) sem precipitado.

Na Tabela 8 podem ser observados ainda os tempos de eletrodialise necessários para produzir os respectivos graus de deionização do vinho em estudo. Como mostra esta Tabela para obter a estabilização tartárica do vinho em estudo a partir da eletrodialise (grau de deionização de 22,5%) um tempo de aproximadamente cinco horas é necessário. Assumindo que para obter esta estabilização, empregando o processo convencional por frio, vários dias são necessários (8 - 10 dias), estes resultados demonstram a vantagem da eletrodialise no que diz respeito ao tempo gasto nesta etapa de elaboração do vinho. Vale salientar que este estudo foi realizado em escala de bancada e que em um processo contínuo, em escala industrial, é provável que este tempo seja ainda menor.

### **5.11 Conclusões preliminares III**

Os resultados obtidos indicam que é possível remover hidrogenotartarato (ânion do ácido tartárico), potássio e cálcio a partir do seletivo transporte destes íons através de membranas íon-seletivas e que um grau de deionização de 22,5% deve ser suficiente para estabilizar o vinho empregado no estudo através do processo de eletrodialise. Em relação ao método convencional de resfriamento a eletrodialise é significativamente vantajosa no que diz respeito ao tempo necessário para essa estabilização. Enquanto a eletrodialise necessita aproximadamente cinco horas em ensaio de bancada o recomendado para o método convencional é de 8 a 10 dias.

### **5.12 Ensaios com vinhos brancos Chardonnay e Niágara**

Nesta etapa do trabalho foram realizados estudos com vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara. Os estudos foram realizados usando uma célula eletroquímica de cinco compartimentos separados por membranas íon-seletivas catiônicas (Ionics 67-HMR-412) e aniônicas (Ionics 204-SXZL-386) como é mostrado na Figura 13.

Antes da realização dos ensaios de eletrodialise, primeiramente foram determinadas as densidades de corrente limite. Este ensaio foi realizado empregando o vinho da variedade Chardonnay. Na Figura 32 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas para ambas as membranas íon-seletivas.

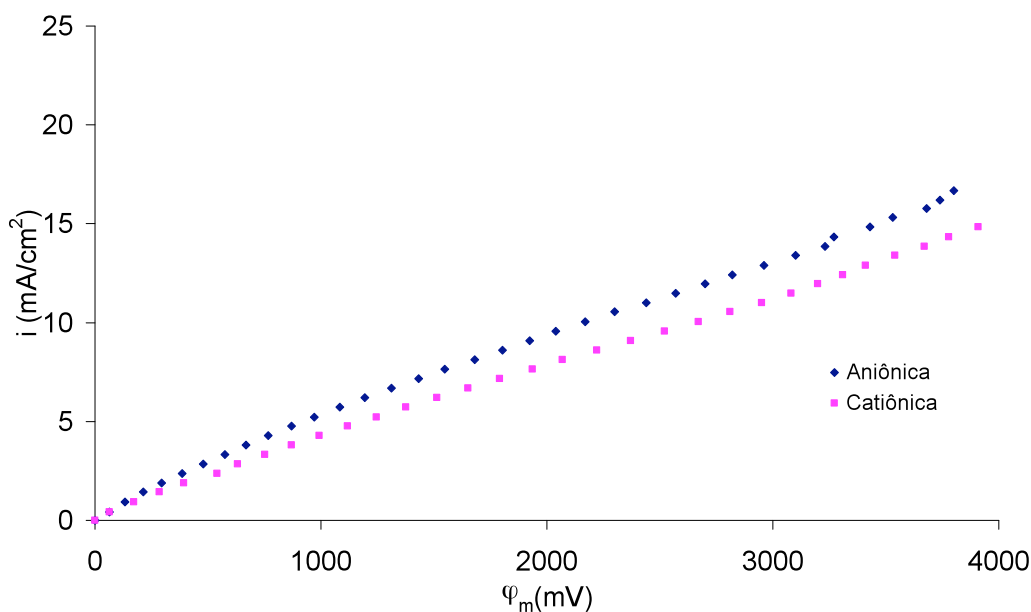


Figura 32. Curva corrente-potencial obtidas para as membranas IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) e IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho de variedade Chardonnay. Célula de cinco compartimentos.

Ao contrário das curvas corrente-potencial obtidas anteriormente na célula de três compartimentos, as curvas obtidas na célula de cinco compartimentos não apresentaram claramente as três regiões típicas de uma curva corrente-potencial dificultando a determinação da densidade de corrente limite.

De acordo com o discutido na secção 3.4.3.3 a determinação da densidade de corrente limite a partir de uma curva potencial versus densidade de corrente nem sempre é clara. Nestes casos, *Cowan e Brown*<sup>44</sup> recomendam traçar a resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) em seu lugar. Nesta projeção a densidade de corrente limite deve corresponder ao ponto de inflexão da curva. Nas Figuras 33 e 34 podem ser observadas as curvas resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtidas a partir dos dados apresentados na Figura 32. A partir destas curvas foi possível determinar a densidade de corrente limite a qual corresponde ao ponto de inflexão apresentado nas mesmas.

Embora estas curvas não apresentem a mesma forma mostrada na Figura 10, outros estudos mostram curvas semelhantes as obtidas neste trabalho, identificando a corrente limite como o ponto de inflexão da curva. Um exemplo é o trabalho de M.L. Lameloise e colaboradores<sup>96</sup>, onde estudaram a concentração e a purificação do íon malato de efluentes de uma indústria de bebidas usando eletrodialise.

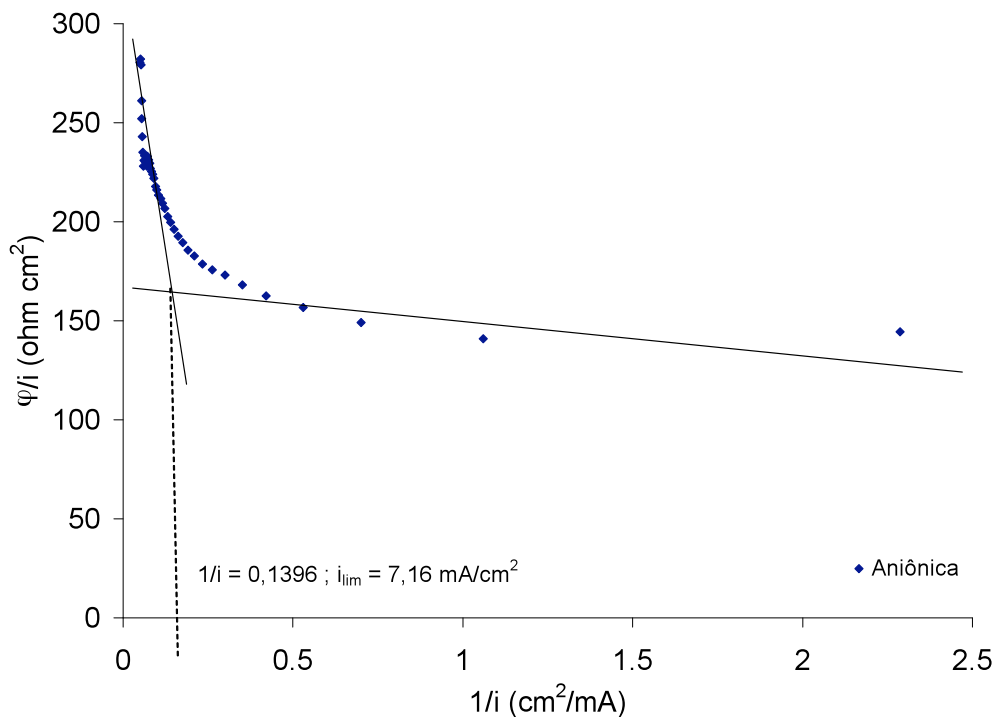


Figura 33. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) no vinho de variedade Chardonnay.

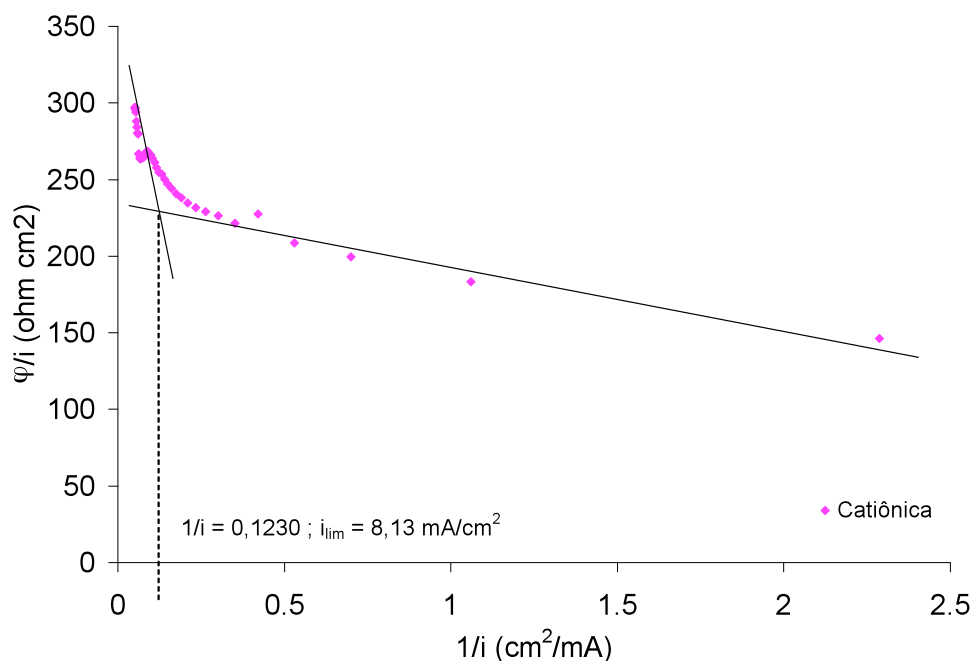


Figura 34. Curva resistência ( $j/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho de variedade Chardonnay.

Pode ser observado nestas Figuras que a densidade de corrente limite, é menor para a membrana íon-seletiva aniônica. Os ensaios de eletrodialise foram então realizados com uma densidade de corrente de  $5,6 \text{ mA/cm}^2$  (80% do valor da densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica). Aplicou-se esta densidade de corrente entre os dois eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e rutênio dispostos nas extremidades da célula.

Experimentos foram realizados com graus de deionização de 7,5; 15; 22,5 e 30%, calculados a partir da condutividade para ambos os vinhos (medida durante os experimentos de eletrodialise). A variação da condutividade do vinho com o tempo durante a eletrodialise encontra-se representada na Figura 35 para o vinho branco de variedade Chardonnay e na Figura 36 para o vinho branco de variedade Niágara. As amostras coletadas juntamente com uma amostra controle (0% de deionização) foram submetidas a um resfriamento de  $-4^\circ\text{C}$  por um período de 8 dias e posteriormente avaliadas com respeito a formação de precipitados. Para cada grau de deionização foram determinadas

também as concentrações de ácido tartárico, ácido málico e ácido lático, e dos cátions mais abundantes potássio, cálcio, sódio e magnésio, para ambos os vinhos.

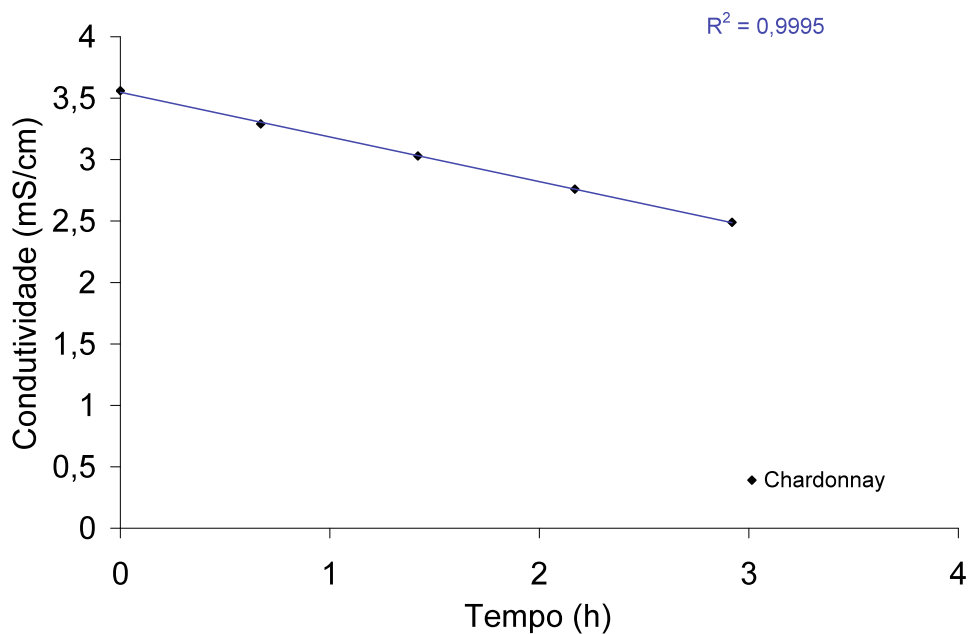


Figura 35. Variação da condutividade dos vinhos da variedade Chardonnay durante o ensaio de eletrodialise no tempo.

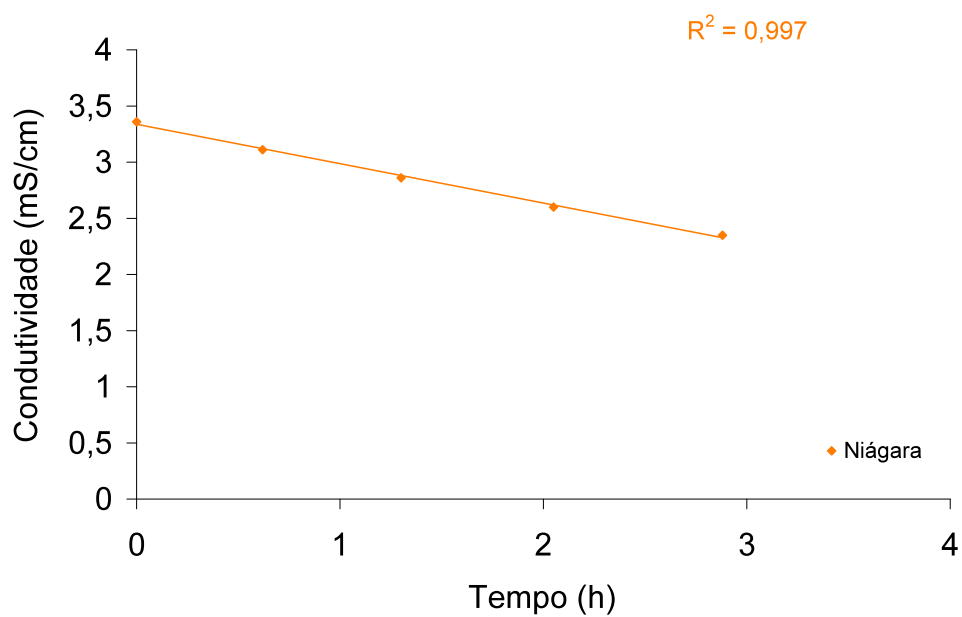


Figura 36. Variação da condutividade dos vinhos da variedade Niágara durante o ensaio de eletrodialise no tempo.



A influência do tratamento por eletrodialise sobre a estabilização tartárica e a concentração de ácido tartárico, málico e láctico e os cátions potássio, cálcio, sódio e magnésio pode ser observada na Tabela 9. Informações a respeito da influência do tratamento por eletrodialise sobre o pH dos vinhos também podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Variação da concentração dos ácidos e cations, do pH e estabilidade tartárica durante a eletrodialise dos vinhos de variedade Chardonnay e Niágara

	Vinho Chardonnay					Vinho Niágara				
	0	7.5	15	22.5	30	0	7.5	15	22.5	30
Grau de Deionização (%)	5.6	5.2	4.8	4.7	4.2	4.6	4.6	4.4	4	3.8
Ácido Tartárico (g/L)	3.7	3.5	3.4	3.4	3.3	1.8	1.7	1.6	1.5	1.5
Ácido Málico (g/L)	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ácido Láctico (g/L)	918.5	774.6	660.3	588.3	461.3	871.9	775.5	692.3	574	460.1
Potássio (mg/L)	6.2	33.8	25	28.2	26.2	5	56.3	31.8	31	24.1
Sódio (mg/L)	59.2	48.1	44.4	41.3	38.9	61.2	53.9	53.9	51	42.2
Cálcio (mg/L)	74.4	67.1	57.8	61	59.1	63.5	52.2	52.9	48.1	43.8
Magnésio (mg/L)	+++	++	+	-	-	+++	++	+	-	-
Estabilidade Tartárica*	3.27	3.24	3.17	3.12	3.07	3.27	3.22	3.17	3.1	3.03
pH	0	0.67	1.42	2.17	2.92	0	0.62	1.3	2.05	2.88
Tempo de eletrodialise (h)										

\*Estabilidade tartárica: (+++) grande formação de precipitado (++) mediana formação de precipitado (+) pequena formação de precipitado (-) sem precipitado

### 5.13 Efeito do tratamento na estabilização Tartárica

Os resultados obtidos a partir da avaliação da estabilidade tartárica por frio mostram a formação de precipitados nas amostras com grau de deionização de 0 e 7,5%, diminuindo para a amostra com 15% e sem nenhuma precipitação para as amostras com grau de deionização de 22,5 e 30%. Com base nestes resultados pode ser estimado que um grau de deionização de 22,5% deve ser suficiente para estabilizar os vinhos Chardonnay e Niágara. Estes resultados são semelhantes aos obtidos em trabalhos realizados por M. Moutounet e colaboradores<sup>72</sup> para vinhos brancos de mesa Francês, de mesa Italiano, de base para *Champagne* e de base para *Blanquette* e por F. Gonçalves e colaboradores<sup>15</sup> para um vinho verde branco português. Estes estudos mostram que estas variedades de vinhos brancos devem ser submetidas a um grau de deionização de 25% (vinho de mesa Francês), 20% (vinho de mesa Italiano), 21% (vinho de base *Champagne*), 24% (vinho de base *Blanquette*) e 25% (vinho verde português). Com relação aos vinhos tintos, pode ser observado que o grau de deionização necessário para garantir a estabilização tartárica do vinho Merlot-Tannat, que foi de 22,5%, é semelhante ao obtido em trabalho realizado por M. Moutounet e colaboradores para o vinho tinto Beaujolais Village. Este estudo mostra que esta variedade de vinho deve ser submetido a um grau de deionização de 20%.

Na Tabela 10 pode ser observada a condutividade inicial e o grau de deionização para os vinhos estudados. Comparando estes dados, com os dados apresentados no estudo de Moutounet e colaboradores (Tabela 2), pode ser observado que não há relação direta entre a condutividade inicial e o grau de deionização necessária para garantir a estabilização tartárica de diferentes variedades de vinhos.

Tabela 10. Condutividade e grau de deionização dos vinhos em estudo pelo procedimento de eletrodialise.

<b>Tipo de vinho</b>	<b>Condutividade inicial (<math>\mu\text{S}</math>) à 28 °C</b>	<b>Grau de Deionização (%)</b>
<b>Vinhos Brancos</b>		
Chardonnay	3560	22,5
Niágara	3360	22,5
<b>Vinho Tinto</b>		
Merlot/Tannat	2950	22,5

Na Tabela 9 podem ser observados também os tempos de eletrodialise necessários para produzir os respectivos graus de deionização dos vinhos brancos estudados. Para obter a estabilização tartárica no vinho de variedade Chardonnay a partir da eletrodialise (grau de deionização de 22,5%) um tempo de 2,17 horas é suficiente. De forma similar acontece com o vinho de variedade Niágara, sendo necessário um tempo de 2,05 horas para alcançar a estabilidade tartárica.

Comparando aos dados obtidos anteriormente para o vinho tinto Merlot/Tannat na célula de três compartimentos, onde o tempo de eletrodialise necessário para obter a estabilização tartárica deste vinho foi de aproximadamente cinco horas (grau de deionização de 22,5%), pode ser observada uma redução ainda mais significativa no tempo do tratamento por eletrodialise para a estabilização tartárica dos vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara empregado uma célula de cinco compartimentos comparado ao processo convencional por frio onde vários dias são necessários (tipicamente de 8 a 10 dias).

## 5.14 Efeito do tratamento na concentração dos principais cátions

A eletrodialise produz uma apreciável redução na concentração do potássio para ambos os vinhos testados, sendo sua quantidade diretamente relacionada ao grau de deionização aplicado, como se observa na Figura 37 para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

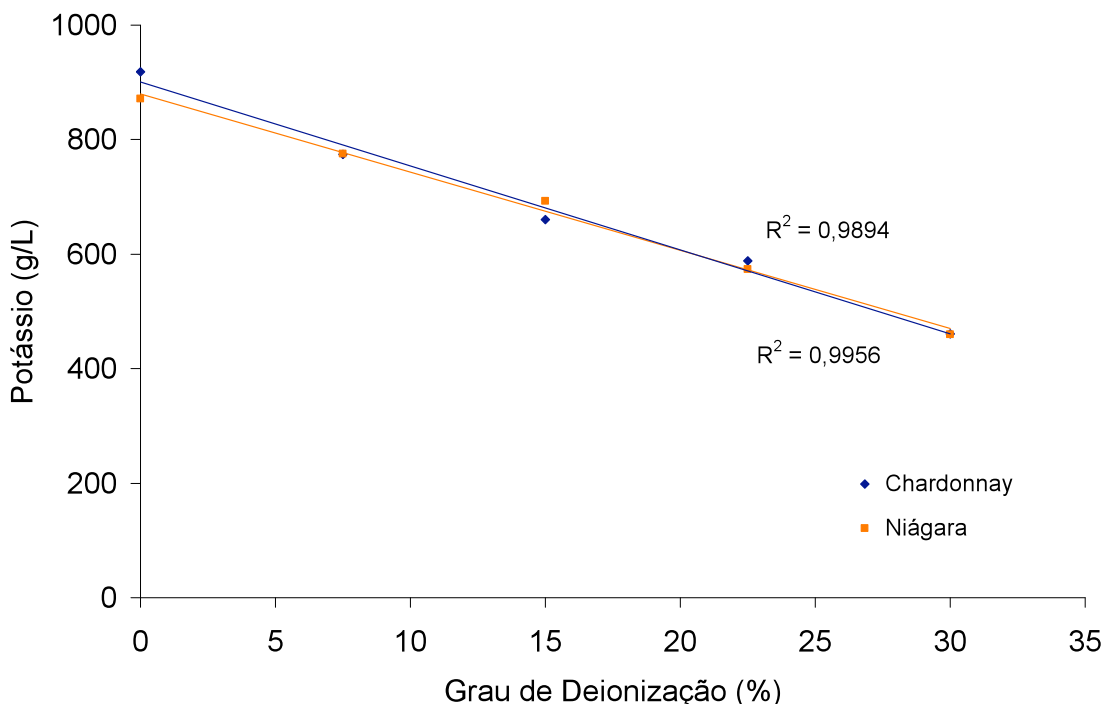


Figura 37. Concentração do cátion potássio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

De maneira similar acontece com os cátions cálcio e magnésio, a concentração destes íons reduz em função do grau de deionização, como se observa para o cátion cálcio na Figura 38 para os vinhos brancos tipo Chardonnay e Niágara, e para o cátion magnésio na Figura 39 para os vinhos brancos tipo Chardonnay e Niágara. No entanto, a diminuição da concentração destes últimos cátions em função do grau de deionização o coeficiente de correlação não tem a mesma linearidade como acontece com o cátion potássio.

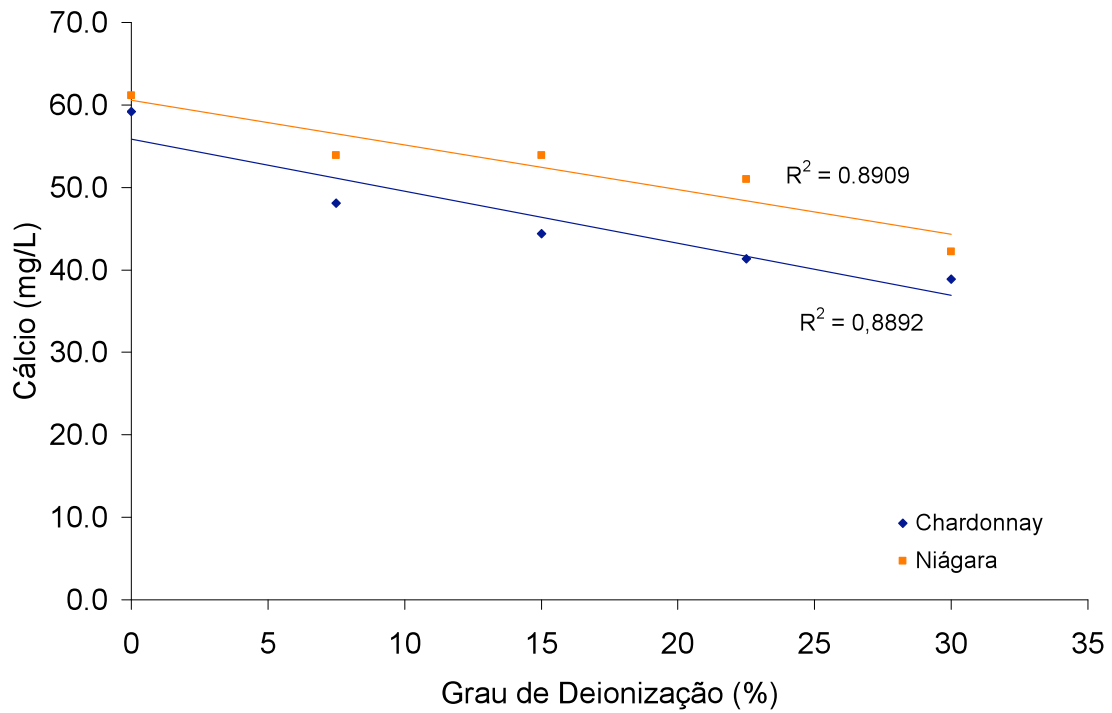


Figura 38. Concentração do cátion cálcio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

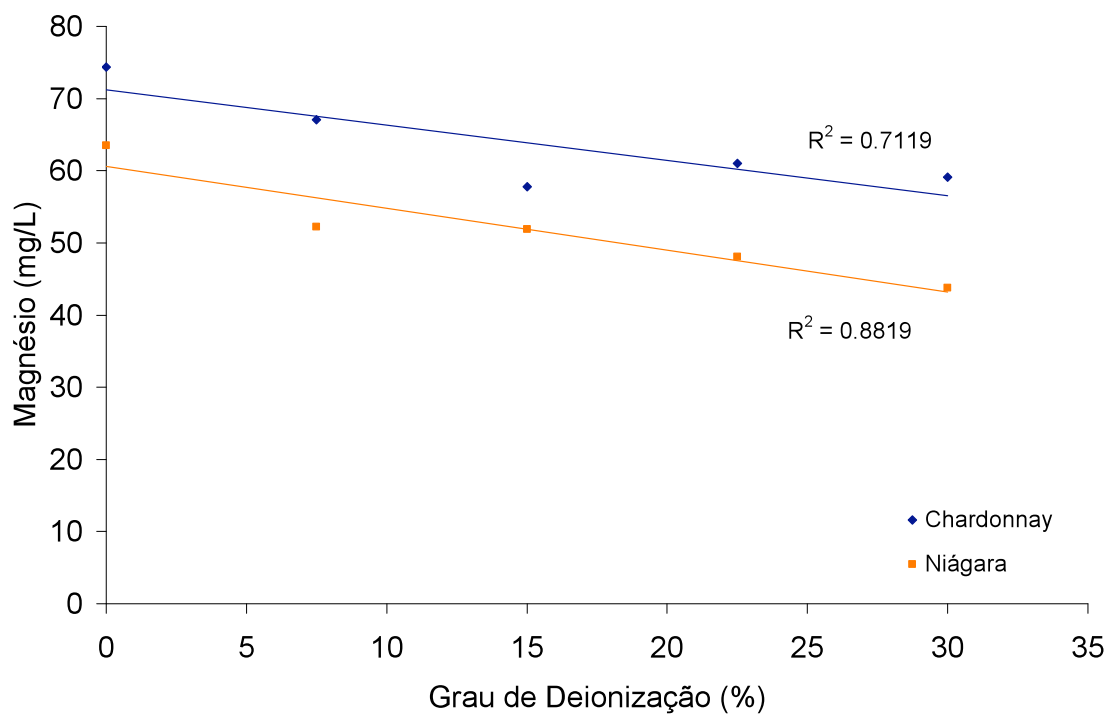


Figura 39. Concentração do cátion magnésio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

Para um grau de deionização de 22,5% a remoção percentual do potássio para o vinho Chardonnay foi de 35,9 % e para o vinho Niágara foi de 34,2%. Já a remoção percentual do cálcio foi de 30,2 % para o vinho Chardonnay e de 16,7% para o vinho Niágara, enquanto que a do magnésio foi de 18% para o vinho Chardonnay e de 24,3% para o vinho Niágara.

Deve ser observado também que o efeito da eletrodialise sobre a concentração do sódio em ambos os vinhos apresentou um comportamento anômalo. A concentração deste íon inicialmente aumenta e então começa a diminuir, como pode ser observado na Figura 40.

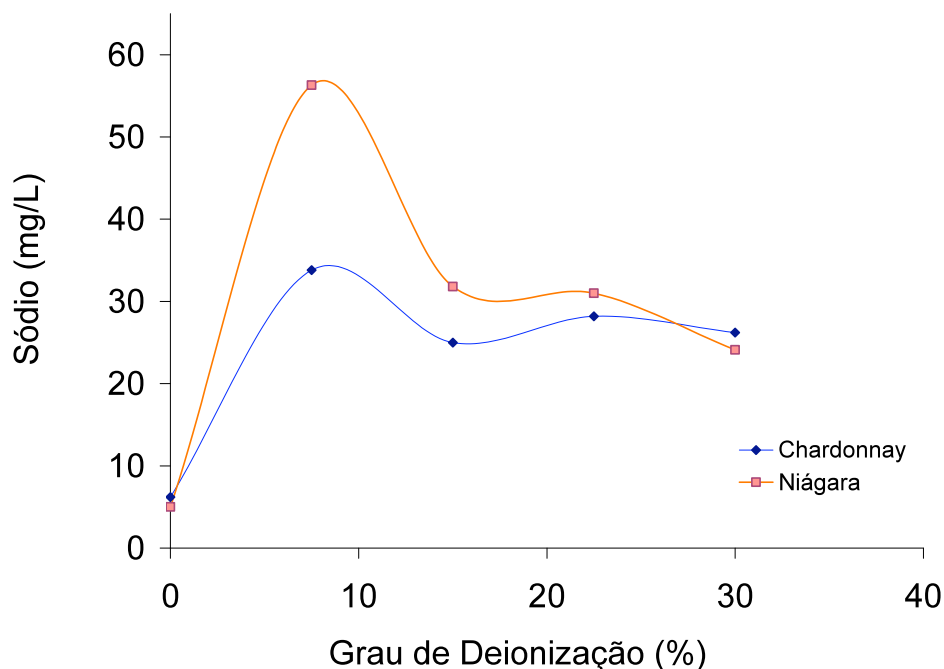


Figura 40. Concentração do cátion sódio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

O transporte do sódio através da membrana aniônica pode estar relacionado a perda da permeseletividade da membrana aniônica a qual pode estar associada a uma interação entre a membrana e determinadas espécies iônicas (orgânicas e/ou inorgânicas) presentes no vinho. Estas espécies devem neutralizar uma parte das cargas fixas conduzindo localmente a uma inversão da seletividade da membrana. F. Aouad e colaboradores<sup>97</sup> exibem este

fenômeno para diferentes membranas aniônicas (AMV, ACS, ADP, AM1 e AFN) em contato com soluções de  $ZnCl_2 + NaCl$ . Estes autores mostram que espécies iônicas  $ZnCl_3^-$  neutralizam algumas cargas fixas das membranas facilitando o transporte de íons sódio.

Com o objetivo de evitar este comportamento anômalo se realizou um ensaio de eletrodialise que é explicado com maior detalhe no item 5.20 (página 89). De qualquer maneira a concentração de sódio obtida com 22,5 % de grau de deionização estão dentro dos limites estabelecidos pela Organização Internacional da Uva e do Vinho (O.I.V) que é de 60 mg/L e apresenta concentrações de sódio parecidos aos vinhos italianos<sup>4,17</sup>.

#### **5.15 Efeito do tratamento na concentração dos principais ânions**

Foi observado que a eletrodialise produz uma redução significativa na concentração do ácido tartárico em ambos vinhos como se observa na Figura 41 para os vinhos brancos tipo Chardonnay e Niágara. Assim como para os casos dos cátions cálcio e magnésio, a diminuição da concentração deste ácido em função do grau de deionização não é tão regular como acontece com o cátion potássio.



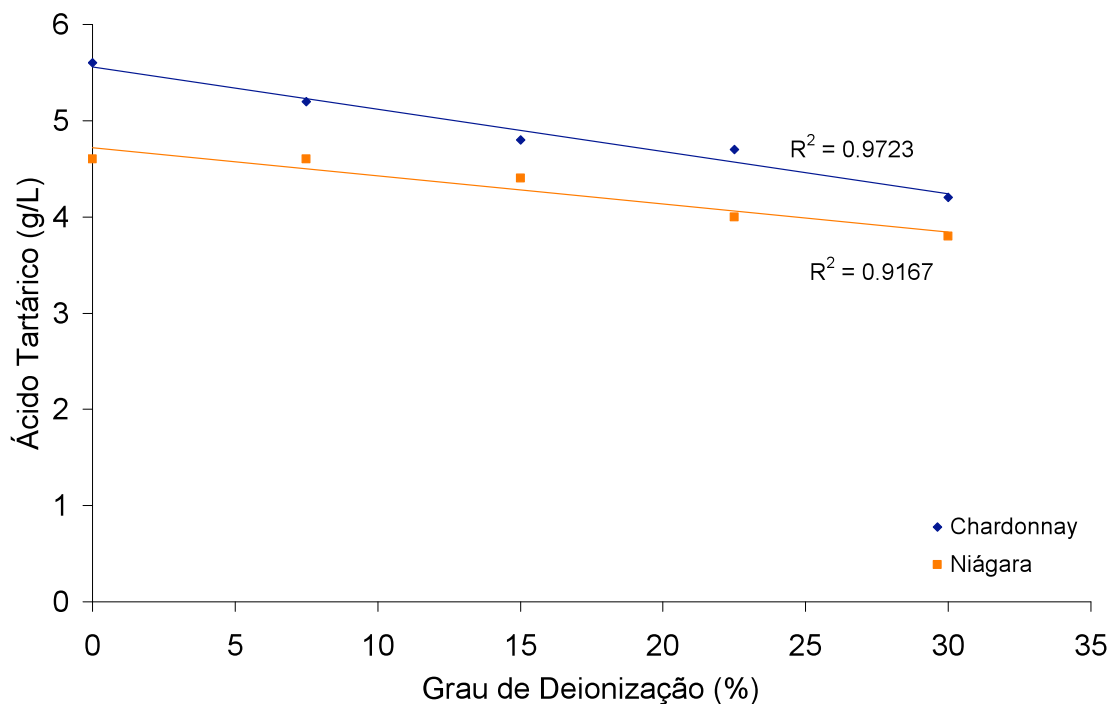


Figura 41. Concentração do ácido tartárico em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

Para um grau de deionização de 22,5% a remoção percentual de ácido tartárico para o vinho Chardonnay foi de 16,1% enquanto que para o vinho Niágara foi de 17,4%. Durante os ensaios de eletrodialise os valores da concentração do ácido láctico em função do grau de deionização são mantidos constantes e a concentração do ácido málico não apresenta variações significativas, como pode ser observado na Tabela 9. Devido à relevância do ácido málico nas propriedades organolépticas destes vinhos brancos, sua eventual remoção poderia ser uma questão de preocupação. F. Gonçalves e colaboradores, em trabalho realizado com vinho branco também apresentam resultados semelhantes<sup>15</sup>.

### 5.16 Efeito do tratamento no pH

Na Tabela 9, além do efeito do tratamento de eletrodialise sobre os cátions e ânions, também pode ser observado o efeito sobre o pH dos vinhos. Como pode ser observado nesta Tabela, em ambos os vinhos, o tratamento por

eletrodialise produziu uma pequena redução no pH. Para o vinho Chardonnay o pH diminuiu 0,15 unidades para um grau de deionização de 22,5 %, enquanto que para o vinho Niágara diminuiu 0,17 unidades.

Essa diminuição do pH deve estar associada a remoção dos ânions tartarato e hidrogenotartarato do vinho, o que, segundo o diagrama de distribuição das espécies apresentado na Figura 25, leva a uma diminuição do pH do vinho. Escudier e colaboradores<sup>73</sup> observaram, em trabalho realizado com diferentes variedades de vinho, uma pequena diminuição do pH limitada a 0,15 unidades nos vinhos tratados e associaram isso a uma menor extração dos ânions em relação aos cátions.

O recomendado pela legislação é que a diminuição do pH não seja superior a 0,30 unidades e que o pH final do vinho seja igual ou superior a 3,0<sup>17</sup>. Os resultados obtidos para ambos os vinhos estão dentro do exigido pela legislação. Este é um aspecto favorável no que diz respeito ao emprego da eletrodialise na estabilização tartárica de vinhos. Por outro lado, esta é uma questão problemática no que tange ao emprego da técnica de resinas de troca iônica para a estabilização tartárica de vinhos. Em estudo realizado por Edmundo Bordeu e colaboradores<sup>17</sup>, resinas de troca catiônica regeneradas em ciclo ácido foram utilizadas como um tratamento complementar ao tratamento por frio, o que permitiu a estabilização com relação ao bitartarato de potássio com uma mistura de 20% de vinho tratado. Nessas condições o uso deste processo de troca-iônica cumpriu com as prescrições da OIV. Estes autores observaram que foi impossível obter a estabilização tartárica do vinho por troca catiônica dentro dos limites estipulados pela OIV, quando estes não receberam previamente o tratamento por frio.

### **5.17 Eficiência de corrente para o potássio**

Conforme discutido anteriormente, um outro parâmetro muito importante para avaliar o desempenho do processo de eletrodialise é a eficiência de corrente a qual determina a porção da corrente total que passa através de um célula de eletrodialise que é usada para transferir íons de uma solução de alimentação. Tendo em vista que uma das espécies de maior interesse no

tratamento de vinhos por eletrodialise, frente às precipitações tartáricas, é o potássio, uma avaliação da eficiência de corrente do sistema para a remoção deste íon foi realizado. Outra espécie importante neste contexto é o ácido tartárico, no entanto, as duas formas iônicas com que este ácido é encontrado no vinho,  $T^{2-}$  e  $HT^{-}$ , além da forma não-ionizada,  $H_2T$ , dificultam esta avaliação, uma vez que, para fins de cálculo, a concentração e a carga do íon que está sendo transportado através da membrana são levadas em consideração.

Na Figura 42 pode ser observada as eficiências de corrente obtidas para o potássio no tratamento por eletrodialise de ambos os vinhos (Chardonnay e Niágara) em função do grau de deionização. Como pode ser observado na Figura 42, a eficiência de corrente para o potássio diminui em função do grau de deionização para ambos os vinhos avaliados. Pode ser observado também que a eficiência de corrente média para o potássio é maior no vinho Chardonnay (64,7%) que no vinho Niágara (55,1 %).

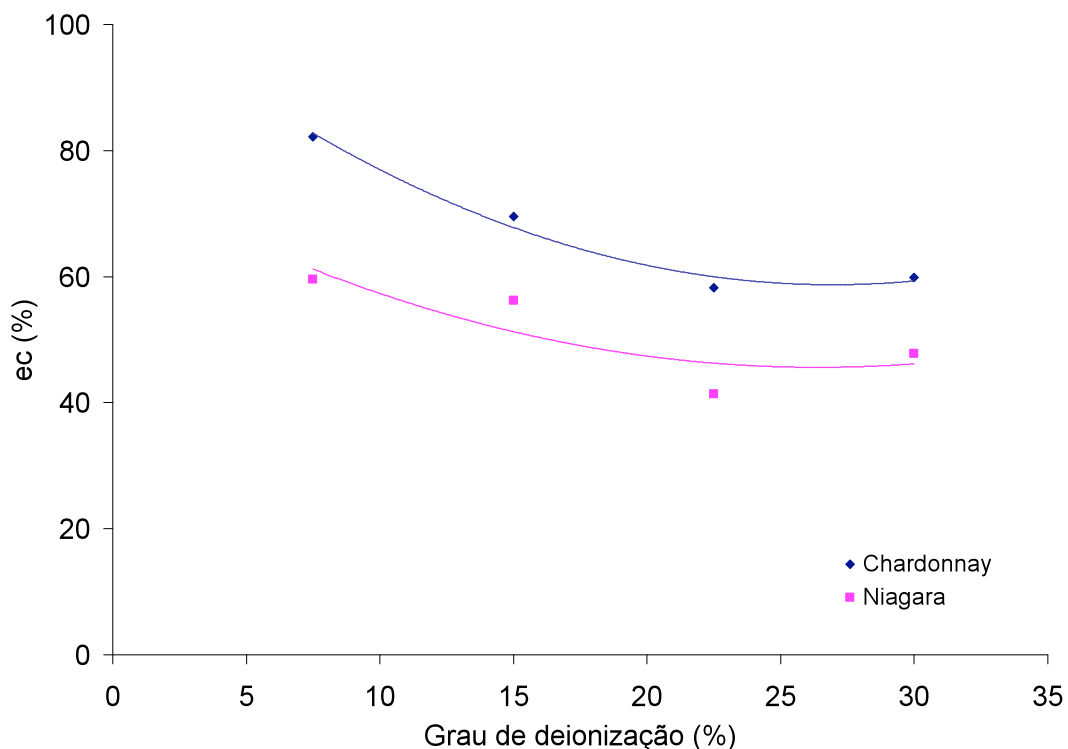


Figura 42. Eficiência de corrente para o potássio em função do grau de deionização para os vinhos brancos das variedades Chardonnay e Niágara.

## 5.18 Razão ácido tartárico/potássio

A razão ácido tartárico/potássio nos oferece algumas informações interessantes. Como pode ser observado na Figura 43, a razão ácido tartárico/potássio mostra uma tendência de crescimento com o grau de deionização para ambos os vinhos. Isto significa que a remoção de tartaratos é menor que a de potássio.

Uma vez que o ácido tartárico é o numerador nesta razão e o potássio é o denominador, se há uma diminuição maior na concentração do denominador (potássio) comparado a diminuição da concentração do numerador (ácido tartárico) em função do grau de deionização, a tendência é de aumento da razão em função do grau de deionização. A menor remoção de ácido tartárico comparada a de potássio pode ser observada também a partir da extração percentual do ácido tartárico e do potássio em função do grau de deionização, como mostra a Figura 44 para o vinho Chardonnay.

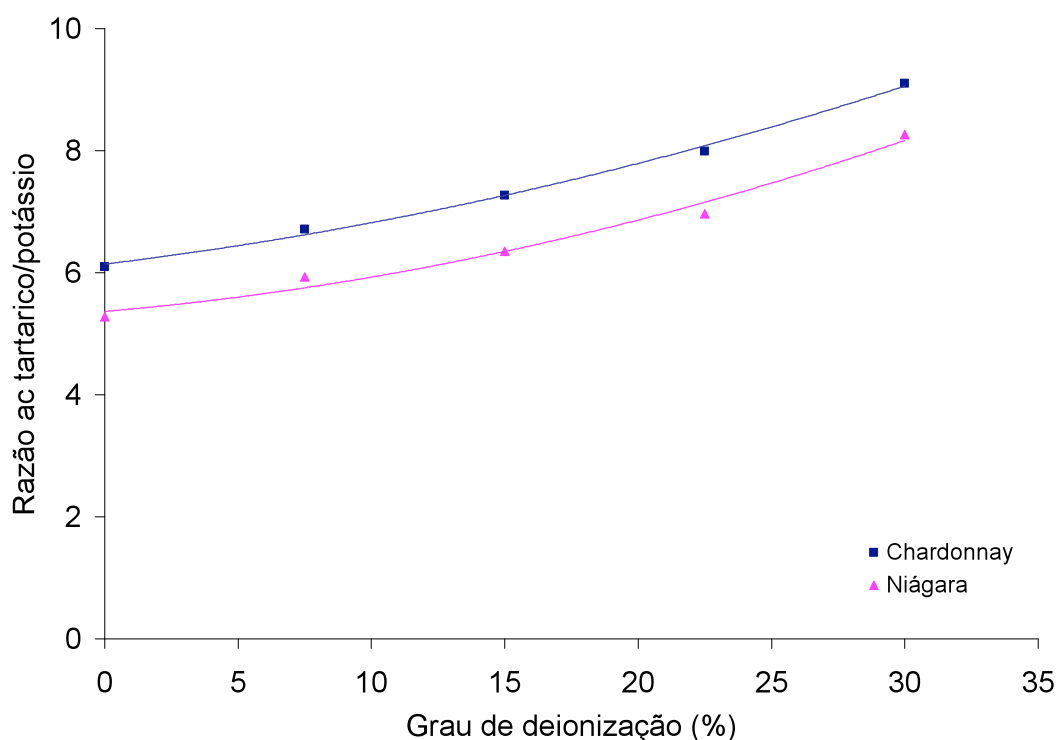


Figura 43. Evolução da razão ácido tartárico/potássio para os vinhos Chardonnay e Niágara durante o tratamento por eletrodialise.

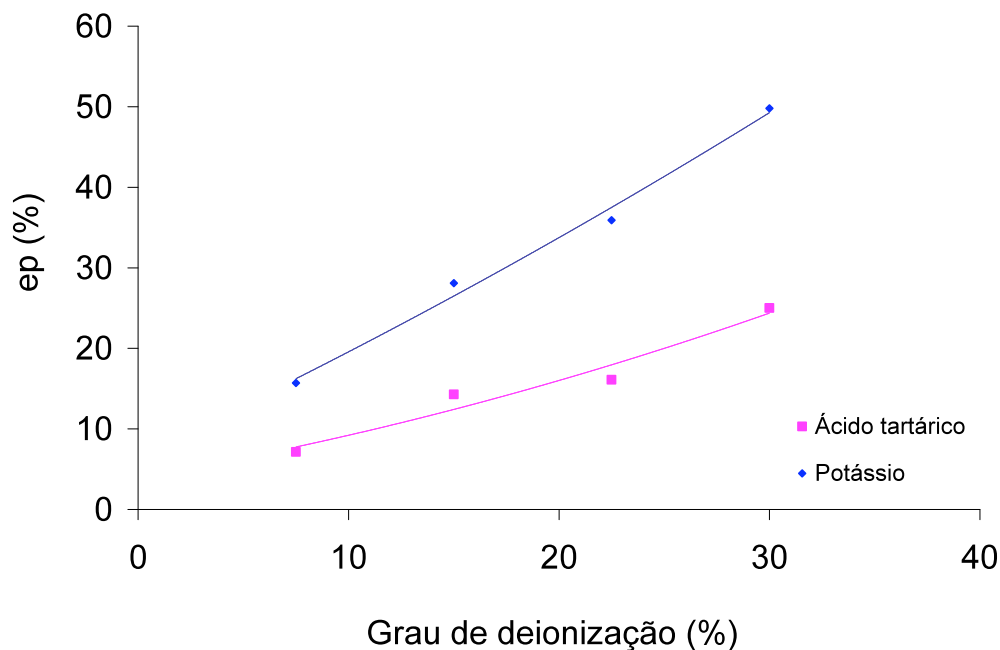


Figura 44. Extração percentual do ácido tartárico e do potássio em função do grau de deionização para o vinho Chardonnay

As distintas constantes de velocidade de migração dos diferentes íons, podem explicar a maior diminuição dos íons mais pequenos (potássio) frente aos mais grandes (hidrogenotartarato), mantendo-se a eletroneutralidade do vinho devido à eliminação simultânea de outros ânions como sulfato e fosfato<sup>11</sup>.

### 5.19 Ensaio comparativo entre as três variedades de vinhos

Fazendo um comparativo entre as três variedades de vinho estudadas (vinho tinto Merlot/Tannat, vinho branco Chardonnay e vinho branco Niágara), pode ser observado que todas alcançam sua estabilidade tartárica com um grau de deionização de 22,5%. Comparando os dados obtidos com relação às concentrações de potássio e ácido tartárico no vinho estabilizado (22,5%), pode ser observado, nas Figuras 45 e 46, que a concentração destas espécies nos vinhos estabilizados não são necessariamente equivalentes. Também pode ser observado que os vinhos estabilizados não apresentam a mesma razão ácido

tartárico/potássio como mostra a Figura 47. Com estes resultados é possível observar que além das concentrações de potássio e ácido tartárico outros fatores contribuem para a estabilidade tartárica de vinhos. Pode ser observado ainda (Figuras 48 e 49) que a quantidade removida de ácido tartárico e potássio necessária para garantir a estabilização tartárica depende de cada variedade de vinho.

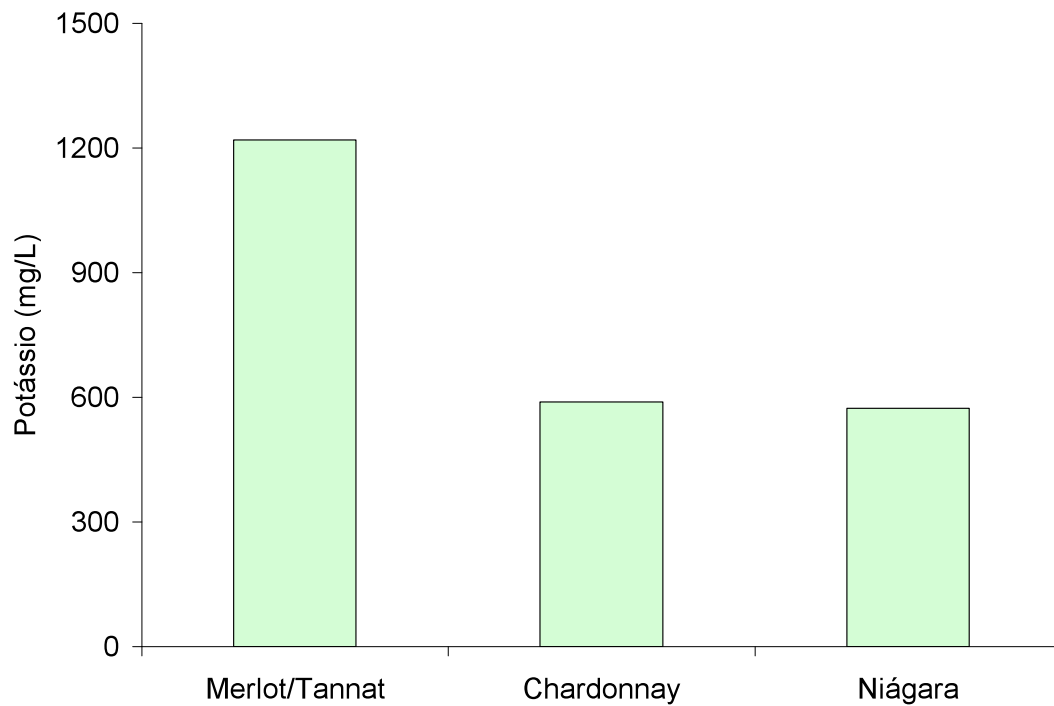


Figura 45. Concentração de potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%)

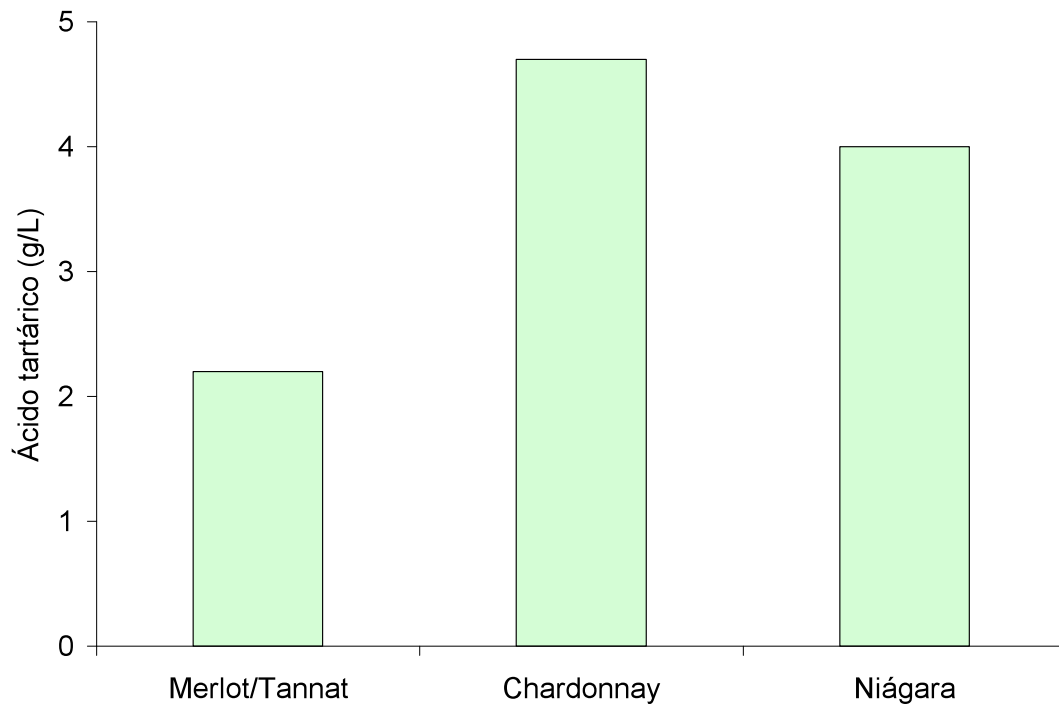


Figura 46. Concentração de ácido tartárico nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%)

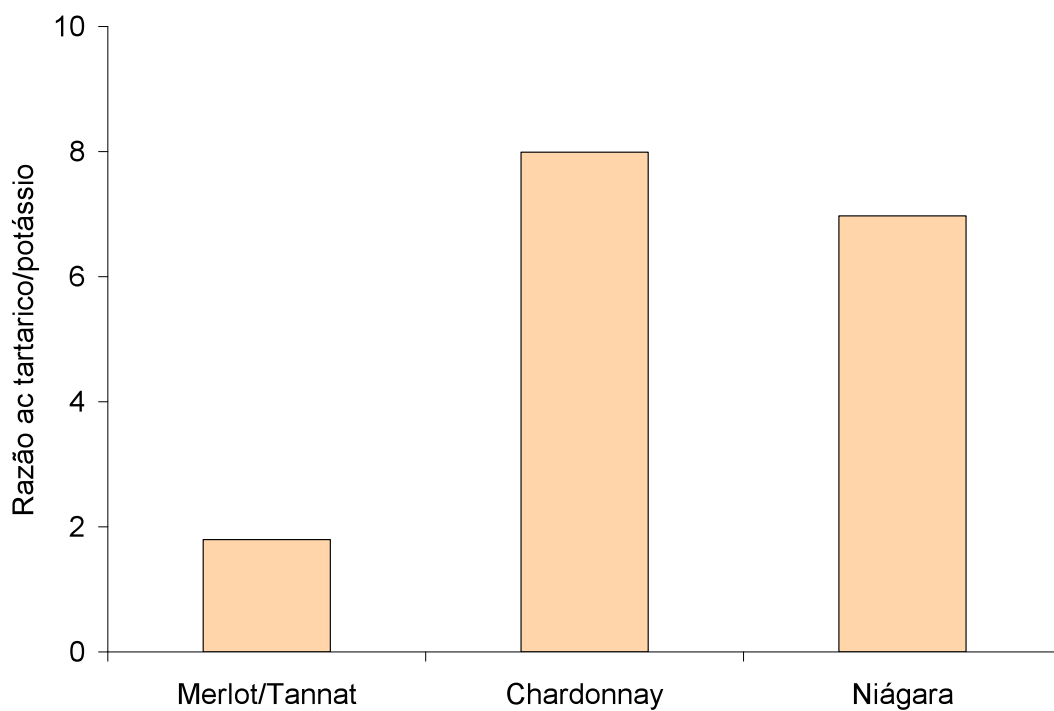


Figura 47. Razão ácido tartárico/potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara estabilizados (grau de deionização 22,5%).

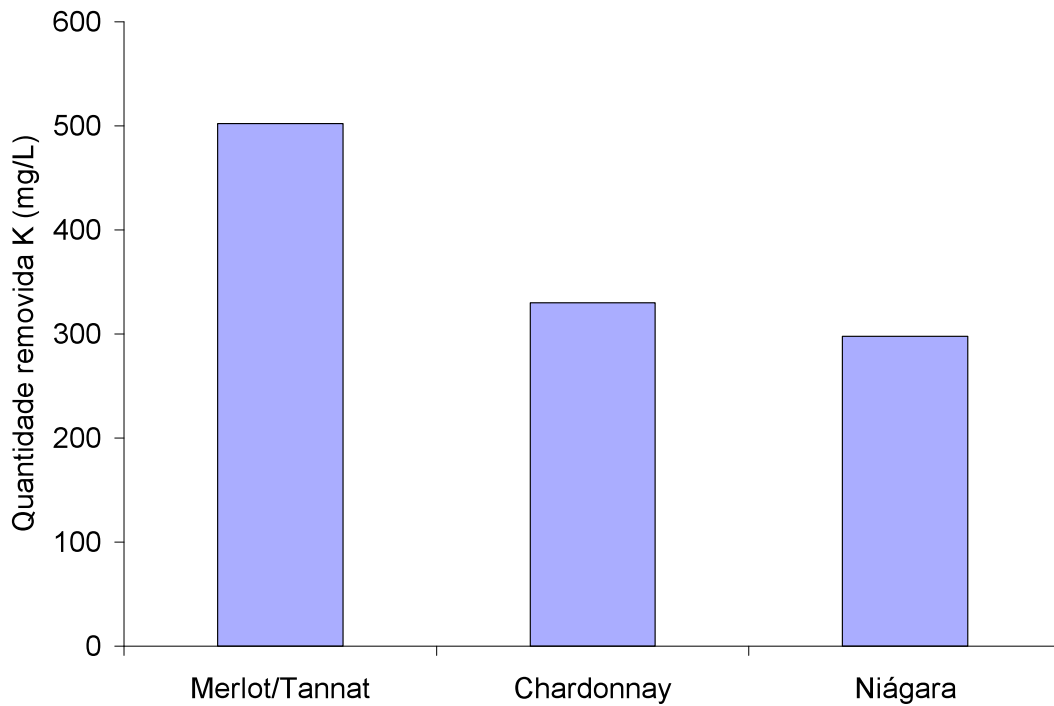


Figura 48. Quantidade removida de potássio nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara com um grau de deionização de 22,5%

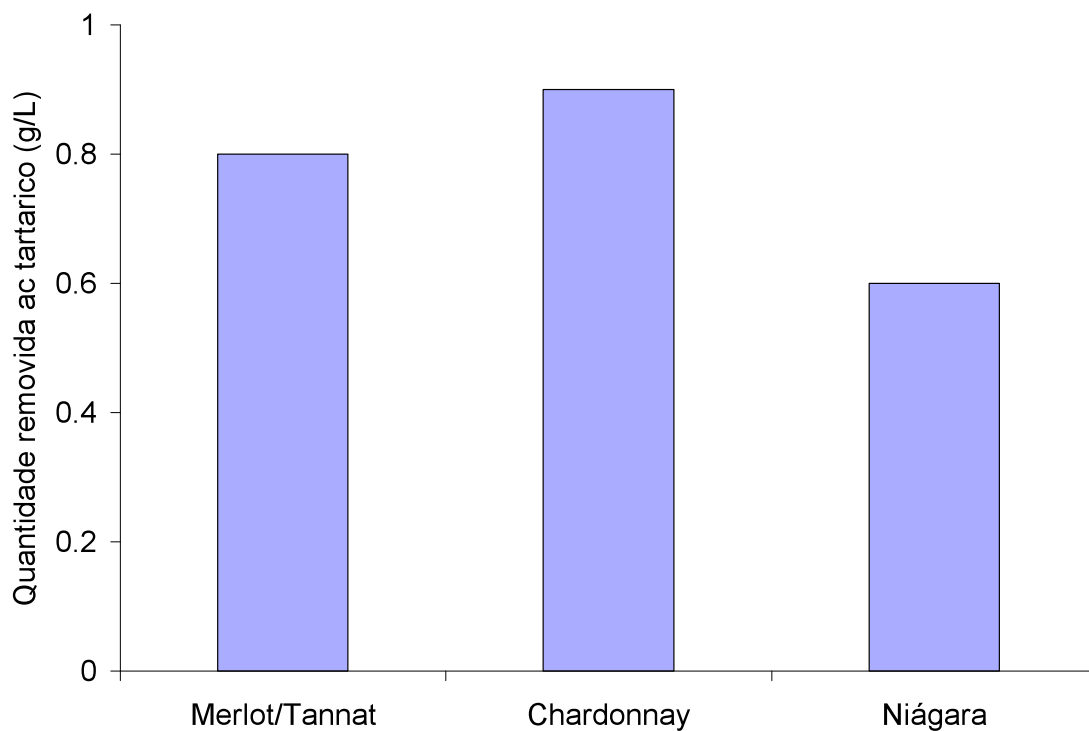


Figura 49. Quantidade removida de ácido tartárico nos vinhos Merlot/Tannat, Chardonnay e Niágara com um grau de deionização de 22,5%



## 5.20 Ensaio com vinho branco de mesa (célula de três compartimentos) I

Nos ensaios realizados com os vinhos brancos, Chardonnay e Niágara foi possível observar um aumento na concentração do sódio seguido de uma diminuição. Este aspecto conduz a idéia de que este íon esteja passando através da membrana aniônica desde os compartimentos de concentração para o compartimento central alimentado pelo vinho, como indica a representação esquemática apresentada na Figura 50.

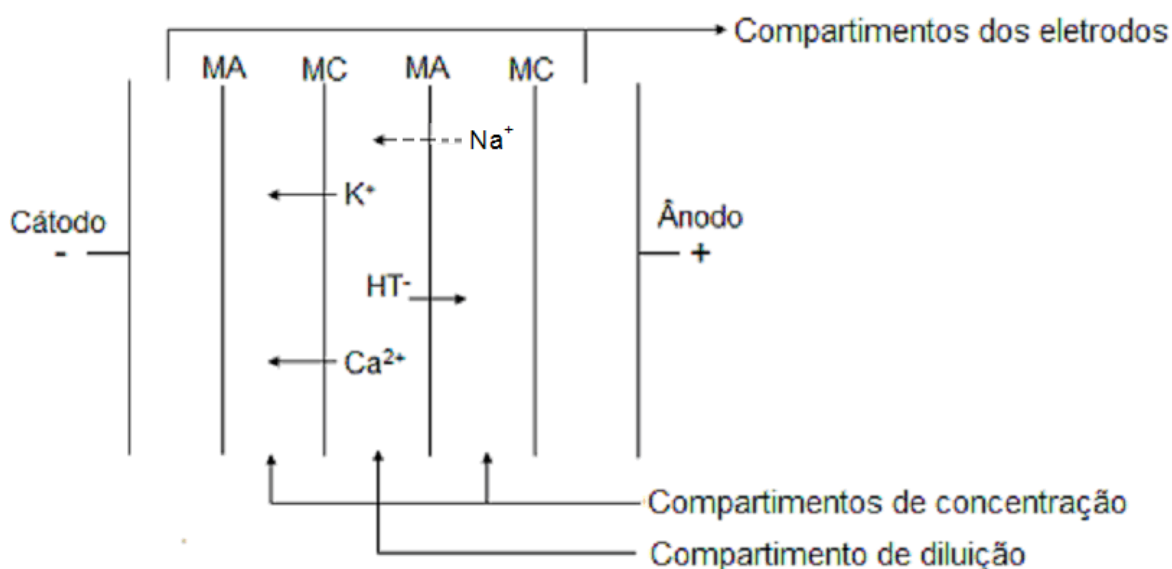


Figura 50. Possível transporte do íon sódio dos compartimentos de concentração para o compartimento de diluição durante o tratamento de eletrodiálise empregando uma célula de cinco compartimentos e solução de NaCl nos compartimentos de concentração.

Embora a concentração de sódio no vinho, após o tratamento, estar dentro dos limites estabelecidos pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (O.I.V), é importante evitar que este íon seja transferido para o vinho.

Com o objetivo de analisar esse fato, foi realizado um ensaio em uma célula de três compartimentos utilizando um vinho branco de mesa seco adquirido no mercado local. Este vinho foi colocado no compartimento central da célula de eletrodiálise enquanto uma solução de hidrogenotartarato de potássio (KHT) a uma concentração de 2 g/L com ajuste de pH 3 utilizando

ácido nítrico, nos compartimentos catódico e anódico. Este ensaio foi realizado a temperatura ambiente e com agitação mecânica, aplicando uma densidade de corrente  $5,6 \text{ mA/cm}^2$  (a mesma densidade de corrente dos ensaios anteriores com vinho Chardonnay e Niágara na célula de cinco compartimentos) coletando amostras de 10 mL ao atingir os graus de deionização de 7,5; 15; 22,5 e 30%. Estas amostras foram analisadas em fotômetro em chama para determinar a concentração de sódio e potássio.

Como pode ser observado na Tabela 11, a concentração de sódio diminui com o aumento do grau de deionização, não apresentando um comportamento anômalo como obtido anteriormente para os vinhos brancos Chardonnay e Niágara na célula de cinco compartimentos. Também pode ser observado que, mudando a solução de NaCl 0,03 mol/L, por KHT 2,0 g/L pH 3, a diminuição na concentração do potássio no vinho não é afetada.

Tabela 11. Variação da concentração do sódio e potássio durante eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de três compartimentos com solução de KHT 2,0 g/L pH 3 nos compartimentos catódico e anódico).

Grau de Deionização (%)	0	7,5	15	22,5	30
Sódio (mg/L)	26,7	26,5	23,1	20,6	18,5
Potássio (mg/L)	1222	1173	1073	966	911

Uma vez que este estudo comparativo foi realizado com dois tipos diferentes de vinhos e dois tipos diferentes de células de eletrodialise, uma nova série de estudos empregando o vinho branco de mesa seco foi realizada. O primeiro estudo corresponde a ensaios em uma célula de três compartimentos empregando soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,03 mol/L nos compartimentos anódico e catódico. O segundo estudo corresponde a ensaios em uma célula de cinco compartimentos empregando uma solução de NaCl 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração e o terceiro uma solução de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração. Em todos estes ensaios foram determinadas as densidades de corrente limite em ambas as membranas e empregadas densidades de corrente 80% do valor da densidade de corrente limite de menor valor obtido. Foram realizados ensaios por períodos de tempo

necessários para atingir graus de deionização de 7,5%, 15%, 22,5% e 30%, calculados a partir da condutividade do vinho (medida durante os ensaios de eletrodialise) de acordo com a Equação 2.11. Para cada grau de deionização foram determinadas as concentrações de ácido tartárico, potássio, sódio, cálcio e magnésio. Nestes ensaios, as amostras não foram avaliadas com respeito a formação de precipitados. Nas secções 5.21, 5.22 e 5.23 são discutidos em detalhe os resultados obtidos.

### **5.21 Ensaios com vinho branco de mesa (célula de três compartimentos)II**

Estes estudos foram realizados com configuração de célula semelhante àquela utilizada na secção 5.20 com a diferença de empregar uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,03 mol/L nos compartimentos catódico e anódico no lugar da solução de KHT 2 g/L pH 3.

Na Figura 51 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas. Pode ser observado nesta Figura que a densidade de corrente limite, determinada pela intersecção das tangentes correspondentes a primeira e a segunda região das curvas, é menor para a membrana íon-seletiva aniônica. Os ensaios de eletrodialise foram então realizados com uma densidade de corrente de  $3,5 \text{ mA/cm}^2$  (80% do valor da densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica).

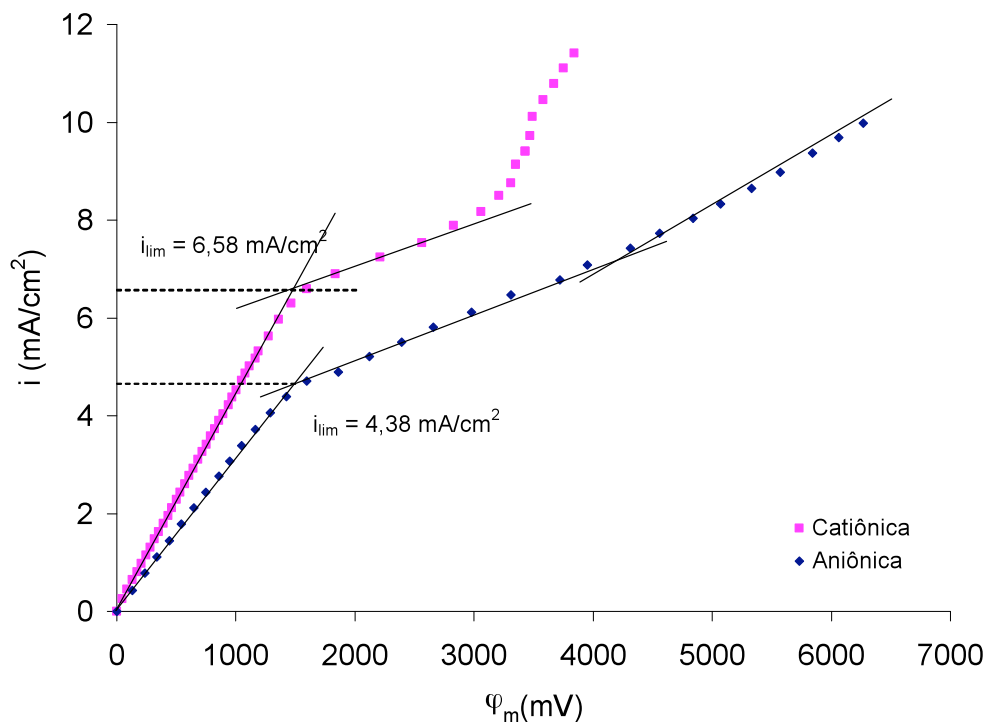


Figura 51. Curva corrente-potencial obtidas para as membranas IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) e IONICS 67-HMR-412 (catiônica) do vinho branco de mesa seco. Célula com três compartimentos. Sem agitação.

A influência do tratamento por eletrodialise sobre a concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio pode ser observada na Tabela 12. Pode ser observado nesta Tabela que ocorre um aumento na concentração de sódio no vinho, assim como observado anteriormente para os vinhos Chardonnay e Niagara em estudo realizado com a célula de cinco compartimentos. Esses resultados ratificam a idéia na qual os íons sódio devem estar sendo transportados ao vinho a partir dos compartimentos de concentração.

Tabela 12. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de três compartimentos com solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 mol/L nos compartimentos catódico e anódico).

Grau de deionização (%)	0	7,5	15	22,5	30
Ácido tartárico (g/L)	2,1	2,0	1,5	1,5	1,5
Potássio (mg/L)	1087	840	792	725	602
Sódio (mg/L)	20,3	33,2	28,8	31,5	30,0
Magnésio (mg/L)	50,4	40,6	40,8	37,8	35,4

## 5.22 Ensaio com vinho branco de mesa (célula de cinco compartimentos) I

Estes estudos foram realizados com configuração de célula e condições semelhantes àquela utilizada na secção 5.9 (solução de NaCl 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% nos compartimentos dos eletrodos). Assim como as curvas corrente-potencial obtidas anteriormente para os vinhos Chardonnay e Niágara na célula de cinco compartimentos, as curvas corrente-potencial obtidas para o vinho branco de mesa seco nesta mesma configuração de célula também não apresentaram claramente as três regiões típicas de uma curva corrente-potencial dificultando a determinação da densidade de corrente limite.

Desta maneira, a projeção sugerida por Cowan e Brown foi utilizada. Nas Figura 52 e 53 podem ser observadas as curvas resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtidas.

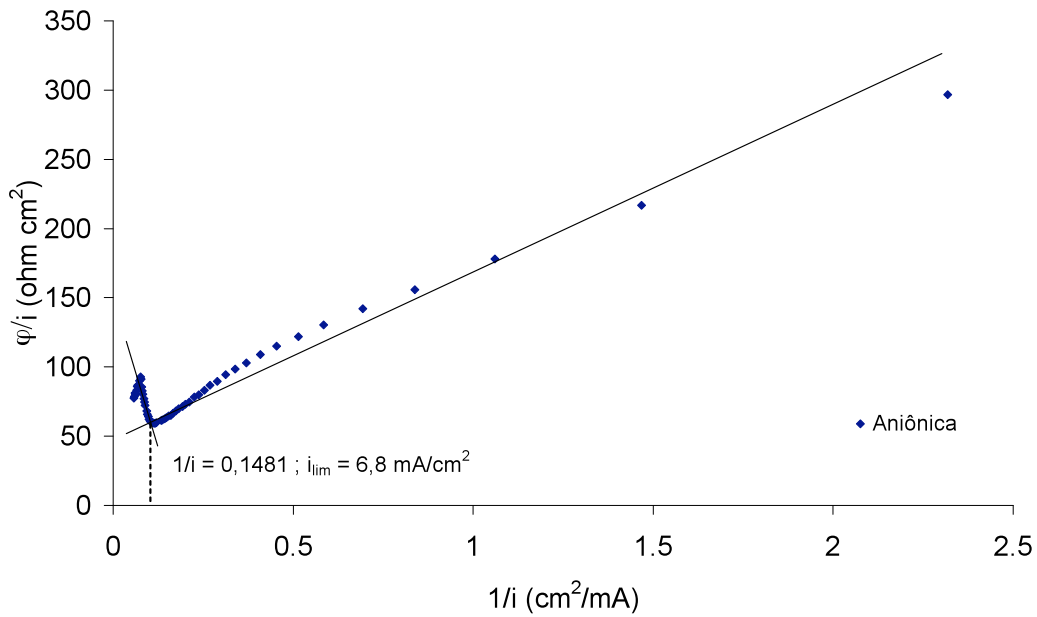


Figura 52. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 204-SXZL-386 (aniônica) no vinho branco de mesa seco.

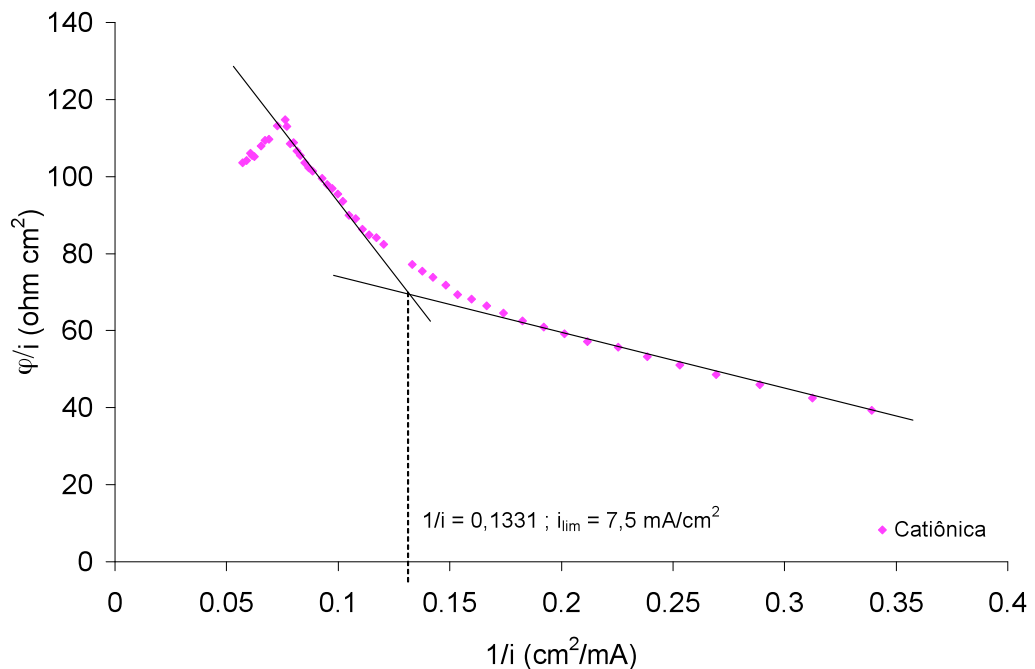


Figura 53. Curva resistência ( $\varphi/i$ ) versus o inverso da densidade corrente ( $1/i$ ) obtida para a membrana IONICS 67-HMR-412 (catiônica) no vinho branco de mesa seco.

Pode ser observado nestas Figuras que a densidade de corrente limite, determinada pelo ponto de inflexão das curvas, é menor para a membrana íon-seletiva aniônica. Os ensaios de eletrodialise foram então realizados com uma densidade de corrente de 4,8 mA/cm<sup>2</sup> (80% do valor da densidade de corrente limite obtida para a membrana aniônica).

A influência do tratamento por eletrodialise sobre a concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio pode ser observada na Tabela 13. Pode ser observado nesta Tabela que, assim como os resultados obtidos nos ensaios com os vinhos brancos Chardonnay e Niágara realizados nas mesmas condições e com os resultados obtidos com a célula de três compartimentos empregando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 mol/L no compartimento de concentração, ocorre um aumento na concentração de sódio no vinho. Pode ser observado ainda que este aumento é muito superior ao observado anteriormente para os vinhos Chardonnay e Niagara com configuração de célula semelhante e também para os ensaios realizados na célula de três compartimentos com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 mol/L.

Tabela 13. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de cinco compartimentos com solução de NaCl 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração).

Grau de deionização (%)	0	7,5	15	22,5	30
Ácido tartárico (g/L)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5
Potássio (mg/L)	988	977	923	899	884
Sódio (mg/L)	20,2	104,5	102,0	111,6	204,9
Magnésio (mg/L)	50,4	40,6	40,8	37,8	35,4

### 5.23 Ensaios com vinho branco de mesa (célula de cinco compartimentos) II

Estes estudos foram realizados com configuração de célula semelhante à utilizada na secção anterior (secção 5.22) com a diferença de empregar uma solução de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração. A densidade

de corrente aplicada nestes ensaios foi a mesma que a densidade de corrente aplicada nos ensaios da seção 5.22 (4,8 mA/cm<sup>2</sup>).

A influência do tratamento por eletrodialise sobre a concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio pode ser observada na Tabela 14. Pode ser observado nesta Tabela que apesar de substituir a solução de NaCl 0,03 mol/L por KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração (adjacentes ao compartimento de diluição onde circula o vinho) o vinho continua apresentando um aumento na concentração de sódio, embora menos expressivo que o aumento obtido no ensaio anterior empregando a célula de cinco compartimentos com solução de NaCl 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração e também nos ensaios com solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 mol/L.

Tabela 14. Variação da concentração de ácido tartárico, potássio, sódio e magnésio durante eletrodialise de vinho branco de mesa seco (célula de cinco compartimentos com solução de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração).

Grau de deionização (%)	0	7,5	15	22,5	30
Ácido tartárico (g/L)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,5
Potássio (mg/L)	934	876	857	827	821
Sódio (mg/L)	25,3	40,7	39,0	38,5	40,0
Magnésio (mg/L)	50,2	39,3	37,9	33,7	33,14

De acordo com os resultados observados nos ensaios com a célula de três compartimentos, empregando soluções KHT 2 g/L pH 3, nos compartimentos anódico e catódico (adjacentes ao compartimento onde se encontra o vinho), este aumento não deveria ocorrer. Ao contrário desta configuração de célula (célula de três compartimentos), neste caso, a célula de cinco compartimentos apresenta compartimentos onde circulam soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% (compartimentos dos eletrodos). O aumento observado pode estar associado ao transporte de íons sódio destes compartimentos ao



compartimento de concentração e logo, ao compartimento de diluição onde circula o vinho, como mostra a Figura 54.

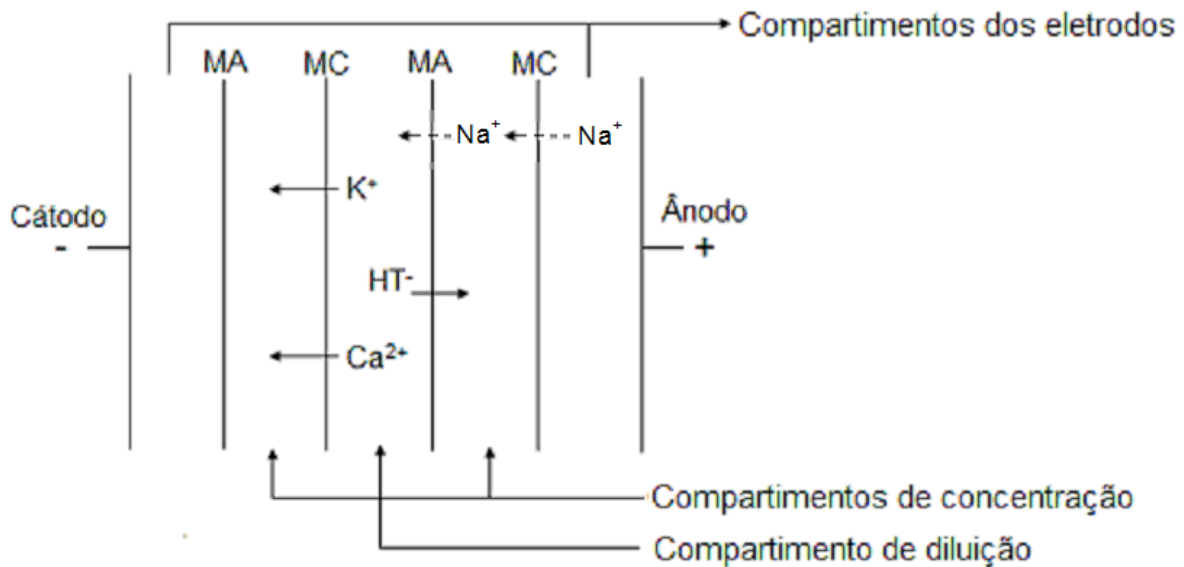


Figura 54. Possível transporte do íon sódio dos compartimentos dos eletrodos para o compartimento de diluição durante o tratamento de eletrodialise empregando uma célula de cinco compartimentos e solução de KHT 2 g/L pH 3 nos compartimentos de concentração.

Embora este aumento seja bem menos significativo que na célula de cinco compartimentos com soluções de NaCl 0,03 mol/L nos compartimentos de concentração, estudos mais detalhados devem ser realizados com relação as soluções a serem empregadas nos compartimentos de concentração e dos eletrodos nas células de eletrodialise bem como com relação as membranas íon-seletivas empregadas. Na literatura consultada não foram obtidas informações a respeito das soluções empregadas nos compartimentos dos eletrodos no tratamento de vinhos por eletrodialise. Com relação à solução dos compartimentos de concentração é citada a utilização de salmoura ou NaCl 0,2 g/L com ajuste de pH próximo ao pH do vinho<sup>9,15</sup>.

Os resultados obtidos indicam que soluções contendo íons sódio devem ser evitadas.

## 6 CONCLUSÕES

Os íons tartarato mantêm as características típicas de transporte para um sistema membrana aniônica/solução. O número de transporte deste íon através da membrana aniônica IONICS 204-SXZL-386, em contato com soluções de tartarato de potássio, é de 0,9 para um intervalo de concentrações entre 0,01 e 0,05 mol/L.

A presença de etanol em soluções aquosas de tartarato de potássio, assim como o pH da solução, não afetam a forma típica de uma curva corrente-potencial de um sistema membrana aniônica/solução, no entanto, a densidade de corrente limite do sistema é influenciada pelo pH da solução e pela presença de etanol. Para um pH mais ácido a densidade de corrente limite do sistema é menor em comparação a uma solução com pH próximo a neutralidade. A presença de etanol em solução conduz a uma densidade de corrente limite menor.

Um sistema de eletrodialise formado por um par de membranas íon-seletivas catiônicas e aniônicas comerciais IONICS 67-HMR-412 e 204-SXZL-386 ou NEOSEPTA CMX e AMX é eficiente na remoção de íons tartarato e potássio de soluções de tartarato de potássio.

O tratamento de vinhos das variedades Merlot/Tannat (vinho tinto), Chardonnay e Niágara (vinhos brancos) por eletrodialise produz sua estabilização tartárica de maneira efetiva. Para obter a estabilidade tartárica apropriada um grau de deionização de 22,5% deve ser aplicado.

A eletrodialise produz uma apreciável redução na concentração do potássio, sendo sua quantidade diretamente relacionada ao grau de deionização aplicado. De maneira similar, as concentrações de cálcio e magnésio reduzem em função do grau de deionização. A eletrodialise produz também uma significativa redução na concentração do ácido tartárico, enquanto a concentração do ácido láctico em função do grau de deionização é mantida constante e a concentração do ácido málico não apresenta variações.

A remoção de tartaratos é menor que a remoção de potássio com o tratamento por eletrodialise.

O tratamento por eletrodialise produz uma pequena redução no pH do vinho os quais estão dentro dos limites exigidos pela legislação que é 0,3 unidades e que o pH final do vinho seja igual ou superior a 3,0.

Ocorrem problemas com relação ao transporte de íons sódio desde os compartimento adjacentes ao compartimento de alimentação do vinho com o emprego de soluções aquosas de NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Estes problemas podem ser minimizados empregando soluções aquosas de tartarato de potássio (KHT) nestes compartimentos.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar estudos mais detalhados com relação as soluções a serem empregadas nos compartimentos de concentração e dos eletrodos nas células de eletrodialise.
- Avaliar a estabilidade tartárica dos vinhos empregados no estudo com graus de deionização na faixa de 15 a 22,5%.
- Realizar estudos com outros tipos de membranas íon-seletivas disponíveis comercialmente.
- Avaliar o emprego da eletrodialise na estabilização tartárica de outras variedades de vinhos produzidos no Rio Grande do Sul.
- Avaliar o desempenho de um sistema piloto de eletrodialise na estabilização tartárica de diferentes variedades de vinhos.
- Estudar a estabilidade tartárica com vinhos de outras regiões vinícolas do Brasil.

## **8 PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE**

### **Artigos completos publicados em periódicos**

Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane. Mónica L. Vázquez-Garzón, Giancarlo Bonotto, Luciano Marder, Jane Zoppas Ferreira, Andréa M. Bernardes. *Desalination* 263 (2010) 118 – 121.

### **Trabalhos completos publicados em anais de congresso**

Emprego da Eletrodialise na Estabilização Tartárica de Vinho Tinto produzido na Serra Gaúcha, RS, Brasil. Mónica L. Vázquez-Garzón, Luciano Marder, Oscar Bareiro, Jane Zoppas Ferreira, Andréa M. Bernardes. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (2009) Fortaleza/Brasil.

### **Resumos publicados em anais de congresso**

Effect of Solution Concentration and pH on Tartrate Ions Transport Properties through an Anion-Exchange Membrane. Mónica L. Vázquez-Garzón, Giancarlo Bonotto, Luciano Marder, Jane Zoppas Ferreira, Andréa M. Bernardes. ISE - Spring Meeting - Abstract Conference Management (2008) Foz de Iguaçu/Brasil.

Estabilización Tartárica de Vino Blanco Tipo Niágara a través de la Electrodialisis. Mónica L. Vázquez-Garzón, Luciano Marder, Luiz A. Rizzon, Jane Zoppas Ferreira, Andréa Moura Bernardes. 10° Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos-ACTA, XVI Seminario Latinoamericano de Ciencia y Tecnología de Alimentos-ALACCTA e 2° Simposio Latinoamericano de Inocuidad de Alimentos-IAFP (2010) Bogotá/Colômbia.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Código Internacional das Práticas Enológicas 18/73. Acuerdo 3 de abril de 2001. O.I.V.
- <sup>2</sup> Gonçalves, F. Optimização da clarificação e estabilização tartárica de vinhos por processos de membranas. Influência das macromoléculas e composição iônica. Lisboa: Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. 2002.
- <sup>3</sup> Venturini Filho, W. G. Tecnologia de bebidas. Volume 1. Editorial Blucher. São Paulo. 2010.
- <sup>4</sup> Curvelo-Garcia, A. S. Controlo de qualidade dos vinhos. Química Enológica. Métodos Analíticos. Instituto da Vinha e do Vinho. 1988.
- <sup>5</sup> J. L. A. Benavent. Vinos y bebidas alcohólicas. Editorial UPV: Valencia, 1999, p. 498.
- <sup>6</sup> J. O. Albano do Amarante. Os segredos do vinho: para iniciantes e iniciados. Editorial Mescla: São Paulo, 2005, p. 564.
- <sup>7</sup> Dos Santos, P. C.; Pereira, O. M.; Gonçalves, F.; Simões, J. T.; Pinho, M. N. Ensaio de estabilização tartárica em vinhos portugueses: estudo comparativo da eletrodialise e de um método tradicional. Ciência Técnica Vitivinícola, 15 (2), p. 95 - 108, 2000.
- <sup>8</sup> Acid-Base Precipitation Equilibria in Wine. Journal of Chemical Education, 81 (1), 2004.
- <sup>9</sup> Ameridia: <http://www.ameridia.com/html/morewn.html>. Acessado em 24/10/2006.
- <sup>10</sup> Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. The Chemistry of wine and stabilization and treatments. Handbook of Enology, v. 2, 2006.
- <sup>11</sup> Correa, I. M.; Polo, C. Tratamientos para la estabilización de los vinos frente a las precipitaciones tartáricas. Revista Agroquímica Tecnológica de Alimentos, v. 30 (1), 1990.
- <sup>12</sup> Gómez Benítez, J.; Palacios Macías, V. M.; Veas López, R.; Valcarcel Muñoz, M.; Pérez Rodríguez, L. Characterization, control and improvement of the cold treatment of Sherry wines Food Control, v. 15 (2), p. 111-116, 2004.
- <sup>13</sup> Enache, G.; Tofa, I.; Constantin, O. E.; Stoica, M. Study of the bitartrate formation at cold stabilization of wines. Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, v. 15 (4), p. 558 - 560, 2009.

- 
- <sup>14</sup> Enache, G.; Tofa, I. The Influence of Low Temperature on stabilization Process of Wine. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, v. XIII, No.2, p. 319 - 324, 2007.
- <sup>15</sup> Gonçalves F.; Fernandes, C.; Cameira dos, P.; de Pinho, M.N. Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis and its Assessment by the Saturation Temperature. *Journal of Food Engineering*, v. 59. p. 229 - 235, 2003.
- <sup>16</sup> Dharmadhikari, M. *Methods of Cold Stabilization*. Vineyard and Vintage View, v. 18 (2), 2002.
- <sup>17</sup> Bourdeou E., X. Cristi. Estabilización tartárica de vinos tintos mediante resinas de intercambio catiónico. *Ciencia y Investigación Agraria*, v. 28 (2), p. 67 - 72, 2001.
- <sup>18</sup> Gomez Benitez, J.; Palacios Macias, V.M.; Szekely Gorostiaga, P.; Veas Lopez, R.; Perez Rodriguez, L. Comparison of electrodialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of sherry wines. *Journal of Food Engineering*, v. 58, p. 373 - 378, 2003.
- <sup>19</sup> Pérez Herranz, V.; Guiñón, J. L.; García Antón, J. *Ingeniería electroquímica*. Editorial UPV. Valencia, 1997, 277 p.
- <sup>20</sup> Nobel, R. D.; Stern, S. A. *Membrane separations technology – Principles and applications*. Amsterdam: Elsevier, 1995, 718 p.
- <sup>21</sup> Shaposhnik, V. A.; Kesore, K. An early history of electrodialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science*, v.136, p. 35 - 39, 1997.
- <sup>22</sup> Marder, L. *Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria*. Porto Alegre: Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 2007.
- <sup>23</sup> Boucher, M.; Turcotte, N.; Guillemette, V.; Lantagne, G.; Chapotot, A.; Pourcelly, G.; Sandeaux, R.; Gavach, C. Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes. *Hydrometallurgy*, v. 45, p. 137 - 160, 1997.
- <sup>24</sup> Li, N. N.; Calo, J. M. *Separation and purification technology*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. 310 p.

- 
- <sup>25</sup> Audinos, R. Optimization of solution concentration by electro dialysis. Applications to zinc sulphate solutions, *Chemical Engineering Science*, v. 38 p. 431 - 439, 1983.
- <sup>26</sup> Nagarale, R. K.; Gohil, G. S.; Shahi, V. K. Recent developments on ion - exchange membranes and electromembranes processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 119, p. 97 - 130, 2006.
- <sup>27</sup> Koter, S. Transport number of counterions in ion – exchange membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 22 – 23, p. 643 - 654, 2001.
- <sup>28</sup> Lteif, R. ; Dammak, L. ; Larchet, C. ; Auclair, B. Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 627 – 639, 2001.
- <sup>29</sup> Tourreuil, V.; Rossignol, N.; Bulvestre, G.; Larchet, C. ; Auclair, B. Détermination de la sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions : confrontation entre le flux de diffusion et le nombre de transport. *European Polymer Journal*, v. 34, p. 1415 – 1421, 1998.
- <sup>30</sup> Scott, K. *Handbook of industrial membranes*. 5 ed. UK: Elsevier Science Publishers LTD., 1995, 912 p.
- <sup>31</sup> Krol, J. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. Concentration polarization with monopolar ion - exchange membranes: current - voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science*, v. 162, p. 145 – 154, 1999.
- <sup>32</sup> Tanaka, Y. Concentration polarization in ion exchange membrane electro dialysis. *Journal of membrane Science*, v. 57 (2 – 3), p. 217 – 235, 1991.
- <sup>33</sup> Tanaka, Y. Concentration polarization in ion – exchange membrane electro dialysis – the events arising in a flowing solution in a desalting cell. *Journal of Membrane Science*, v. 216 (1-2), p. 149 – 164, 2003.
- <sup>34</sup> Tanaka, Y. Concentration polarization in ion – exchange membrane electro dialysis: The events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell. *Journal of Membrane Science*, v. 244 (1 – 2), p. 1 – 16, 2004.
- <sup>35</sup> Bouhidel, K-E.; Oulmi, K. Concentration polarization in electro dialysis: Buffer solutions experimental method. *Desalination*, v. 132 (1 - 3), p. 199 – 204, 2000.



- 
- <sup>36</sup> Mavrov, V.; Pusch, W.; Kominek, O.; Wheelwrigth, S. Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, v. 91 (3), p. 225 – 252, 1993.
- <sup>37</sup> Choi, J. -H.; Moon, S. -H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions. *Journal of Membrane Science*, v. 191, p. 225 – 236, 2001.
- <sup>38</sup> Moore, W. J. *Physical Chemistry*. Prentice - Hall. New Jersey, 1972.
- <sup>39</sup> Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press. New York, 1998.
- <sup>40</sup> Taky, M.; Pourcelly, G.; Lebon, F.; Gavach, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion - exchange membrane. Part 1: Ion transfer with a cation exchange membrane. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 336, p. 171 - 194, 1992.
- <sup>41</sup> Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 179 – 187, 2005.
- <sup>42</sup> Mishchuk, N. A. Perspectives of the electro dialysis intensification. *Desalination*, v. 117, p. 283 – 296, 1998.
- <sup>43</sup> Manzanares, J. A.; Kontturi, K.; Mafe, S.; Aguilera, V. M.; Pelleicer, J. Polarization effects at the cation-exchange membrane – solution interface. *Acta Chemica Scandinava*, v. 45, p. 115 – 121, 1991.
- <sup>44</sup> Cowan, D. A., Brown, J. H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. *Industrial and engineering chemistry*, v. 51 (12), p. 1445 – 1448, 1959.
- <sup>45</sup> Sequeira, C. A. C. *Environmental oriented electrochemistry*. New York: Elsevier Science B. V. 1994. 718p.
- <sup>46</sup> Marder, L.; Ortega Navarro, E. M.; Pérez Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, Jane. Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. *Journal of Membrane Science*, v. 284 (1 – 2), p. 267 – 275, 2006.

- 
- <sup>47</sup> Lee, H - J. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v. 203, p. 115-126, 2002.
- <sup>48</sup> Lee, H - J.; Hong, M - K.; Han, S - D.; Shim, J.; Moo, S - H. Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant. *Journal of Membrane Science*, v. 325 (2), p. 719 – 726. 2008.
- <sup>49</sup> Ayala - Bribiesca, E.; Araya - Farias, M.; Pourcelly, G.; Bazine, L. Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v. 280 (1-2), p. 790-801, 2006.
- <sup>50</sup> Lee, H - J.; Hong, M - K.; Han, S - D.; Cho, S - H.; Moo, S - H. Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants. *Desalination*, v. 238 (1 - 3), p. 60-69, 2009.
- <sup>51</sup> Bukhovets, A.; Eliseeva, T.; Oren, Y. Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution. *Journal of Membrane Science*, v. 364 (1-2), p. 339 - 343, 2010.
- <sup>52</sup> Lindstrand, V.; Jönsson, A - S.; Sundström, G. Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage. *Desalination*, v. 130 (1), p. 73 - 84, 2000.
- <sup>53</sup> Valerdi - Pérez, R.; López-Rodrigues, M.; Ibañez-Mengual, J. A. Characterizing an electrodialysis reversal pilot plant. *Desalination*, v. 137, p. 199 - 206, 2001.
- <sup>54</sup> Gering, K. L.; Scamehorn, J. F. Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. *Separation science and technology*, v. 23, p. 2231 - 2267, 1988.
- <sup>55</sup> El Khattabi, M. O.; Alaoui Hafidi, M. R.; El Midaoui, A. Reduction of melassigenic ions in cane sugar juice by electrodialysis. *Desalination*. v. 107 (2), p. 149 - 157, 1996.
- <sup>56</sup> Elmidaoui, A.; Lutin, F.; Chay L.; Taky, M.; Tahaikt, M.; Alaoui Hafidi, M. R. Removal of melassigenic ions for beet sugar syrups by electrodialysis using a new anion-exchange membrane. *Desalination*, v. 148 (1 – 3), p. 143 - 148, 2002.

- 
- <sup>57</sup> Elmidaoui, A.; Chay, L.; Tahaikt, M.; Menkouchi Sahli, M.A.; Taky, M.; Tiyal, F.; Khalidi, A.; Alaoui Hafid, M. R. Demineralisation of beet sugar syrup, juice and molasses using an electrodialysis pilot plant to reduce melassigenic ions. *Desalination*, v. 165, p. 435, 2004.
- <sup>58</sup> Elmidaoui, A.; Chay, L.; Tahaikt, M.; Menkouchi Sahli, M. A.; Taky, M.; Tiyal, F.; Khalidi, A.; Alaoui Hafid, M. R. Demineralisation for beet sugar solutions using an electrodialysis pilot plant to reduce melassigenic ions, *Desalination*, v. 189 (1 – 3), p. 209-214, 2006.
- <sup>59</sup> Huang, T – Ch.; Yu, T – M. Permselectivity of calcium ion to potassium ion in ion exchange membrane electrodialysis of sugar solution, *The Chemical Engineering Journal*, v. 26 (2), p. 119 – 125, 1983.
- <sup>60</sup> Lutin, F.; Bailly, M.; Ba, D. Process improvements with innovative technologies in the starch and sugar industries, *Desalination*, v. 148, (1 - 3), p. 121 - 124, 2002.
- <sup>61</sup> Souza, D.; Lund, D. B.; Amundson, C. H. Demineralization of untreated cottage cheese whey by electrodialysis. *Journal of Food Science*, v. 38 p. 519 – 523, 1973.
- <sup>62</sup> Greiter, M.; Novalin, S.; Wendland, M.; Kulbe, K – D.; Fischer, J. Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. *Journal of Membrane Science*, v. 210 (1), p. 91 – 102, 2002.
- <sup>63</sup> Lin Teng Shee, F.; Angers, P.; Bazine, L. Relationship between electrical conductivity and demineralization rate during electroacidification of cheddar cheese whey. *Journal of Membrane Science*, v. 262 (1 – 2), p. 100 – 106, 2005.
- <sup>64</sup> Kang, Y - J.; Rhee, K –Ch. Deacidification of Mandarin Orange Juice by Electrodialysis Combined with Ultrafiltration. *Nutraceuticals and food*, v. 7 (4), p. 411 - 416, 2002.
- <sup>65</sup> Vera, E.; Sandeaux, J.; Persin, F.; Pourcelly, G.; Dornier, M.; Ruale, J. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electrodialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances *Journal of Food Engineering*, v. 78 (4), p. 1427 – 1438, 2007.

- 
- <sup>66</sup> Vera, E.; Sandeaux, J.; Persin, F.; Pourcelly, G.; Dornier, M.; Piombo, G.; Ruales, J. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electro dialysis. Part II. Characteristics of the deacidified juices Original Research Article, Journal of Food Engineering, v. 78 (4), p. 1439 - 1445, 2007.
- <sup>67</sup> Vera, E.; Sandeaux, J.; Persin, F.; Pourcelly, G.; Dornier, M.; Piombo, G.; Ruales, J. Modeling of clarified tropical fruit juice deacidification by electro dialysis, Journal of Membrane Science, v. 326 (2), p. 472 – 483, 2009.
- <sup>68</sup> Niketić – Aleksić, G.; Jaksi, M. M. Application of selective membranes in grape juice stabilization, Desalination, v. 35, p. 317-327, 1980.
- <sup>69</sup> Voss. H. Deacidification of citric acid solutions by electro dialysis, Journal of Membrane Science, v. 27 (2), p. 165 – 171, 1986.
- <sup>70</sup> Taylor, S. Advances in Food and Nutrition Research, Elsevier Inc., v. 61, 2010, 252p.
- <sup>71</sup> Keith Scott, Ronald Hughes. Industrial membrane separation technology. Chapman and Hall. 1996, 305p.
- <sup>72</sup> Moutounet, M.; Escudier, J. L.; Saint-Pierre, B. L'Electrodialyse adaptation à la stabilisation tartrique des vins. In: Donéche, Les acquisitions recentes dans les traitements physiques du vin..Tec et Doc Lavousier, Paris, p. 103-114, 1995.
- <sup>73</sup> Escudier, J. L.. New physical techniques for the treatment of wine: Electro dialysis. Wine internet technical journal, n° 4, 2002.
- <sup>74</sup> G. Daufin, J. –P. Escudier, H. Carrère, S. Bérot, L. Fillaudeau, M. Decloux. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. Trans IChemE, v. 79, p. 89 - 102, 2001.
- <sup>75</sup> Ionics Bulletin n° AR 204. 1-A. March, 1982.
- <sup>76</sup> Ionics Bulletin n° CR 67. 1. July, 1990.
- <sup>77</sup> Choi, J.-H, Moon, S. -H. Structural change of ion-exchange membranesurfaces under high electric fields and its effects on membrane properties. Journal of Colloid and Interface science, v. 265, p. 93 – 100, 2003.
- <sup>78</sup> Marder, L., Bernardes, A. M., Zoppas Ferreira, J. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. Separation and Purication Technology, v. 37 (3), p. 247 - 255, 2004.

- 
- <sup>79</sup> Reinhard Matissek, Frank-M. Schnedel, Gabriele Steiner. Análisis de los alimentos: Fundamentos-Métodos-Aplicaciones, Editorial Acribia, S. A., Zaragoza (España), p. 416, 1998.
- <sup>80</sup> Rizzon, L. A.; Salvador, M. B. G.; Miele, A. Teores dos cátions dos vinhos da Serra Gaúcha. *Ciencia e tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 28 (3), p. 635 – 641, 2008.
- <sup>81</sup> Rizzon, L. A.; Ambrosi Sganzerla, V. M. Ácido tartárico e málico no mosto de uva em Bento Gonçalves – RS, *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 37 (3), p. 911 – 914, 2007.
- <sup>82</sup> Dionex Corporation. 066919-03 Quality Assurance Report (QAR) 1994 – 2009.
- <sup>83</sup> Dionex Corporation. 067897-01 Quality Assurance Report (QAR) 1994 – 2009.
- <sup>84</sup> Choi, J. H., Kim, S.- H, Moon, S.- H. Heterogeneity of Ion – Exchange membranes: The effects of membranes heterogeneity on transport properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 24, p.120 - 126, 2001.
- <sup>85</sup> Pismenskaya, N., Sístat, P., Huguet, P., Nikonenko, V., Pourcelly, G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 228, p.65 - 76, 2004.
- <sup>86</sup> Volodina, E., Pismenskaya, N., Nikonenko, V., Larchet, C., Pourcelly, G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 247 – 258, 2005.
- <sup>87</sup> Kang, M - S.; Choi, Y - J.; Choi, I- J.; Yoon, Y - H.; Moon, S - H. Electrochemical characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 216, p. 39 – 53, 2003.
- <sup>88</sup> Choi, Y- J.; Kang, M - S.; Kim, S - H.; Cho, J.; Moon, S - H. Characterization of LPDE/polystyrene cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization. *Journal of Membrane Science*, v. 223, p. 201 – 215, 2003.
- <sup>89</sup> Ramachandraiah, G.; Ray, P. Electroassisted transport phenomenon of strong and weak electrolytes across ion-exchange membranes: chronopotentiometric

- 
- study on deactivation of anion exchange membranes by higher homologous monocarboxylates. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 7892 – 7900, 1997.
- <sup>90</sup> Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.; Auclair, B.; Pourcelly, G.. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes: Current-voltage characteristics. *Journal of Membrane Science*, v. 189 (1), p. 129 – 140, 2001.
- <sup>91</sup> Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.; Volodina, E.; Pourcelly, G. Electrotransport of weak-acid anions through anion-exchange membranes. *Desalination*, v. 147 (1 – 3), p. 345 – 350, 2002.
- <sup>92</sup> Levich, V. G. (Eds.), *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- <sup>93</sup> Flanzy, C. *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos*. AMV, Ediciones. Madrid (España), 2003, 797p.
- <sup>94</sup> Puigdomenech, I. *Hydra - hydrochemical equilibrium - Constant Database*. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2004.
- <sup>95</sup> D. Narciso, C. Fernandes, P. Cameira dos Santos, M. N. Pinho. New Method for the Estimation of the Potassium Hydrogen Tartrate Saturation Temperature of Port Wines. *Am. J. Enol. Vitic*, v. 56 (3), p. 255 - 266, 2005.
- <sup>96</sup> M. L. Lameloise, H. Matinier, C. Vargues. Concentration and purification of malate ion from a beverage industry waste water using electrodialysis with homopolar membranes. *Journal of Membrane Science*. v. 343, p. 73 - 81, 2009.
- <sup>97</sup> F. Aouad, A. Lindheimer, C. Gavach. Transport properties of electrodialysis membranes in the presence of  $Zn^{2+}$  complexes with  $Cl^-$ . *Journal of Membrane Science* 123 (1997) 207-223.