

TIEMI UMEBARA

**MICROFILTRAÇÃO DE CALDO DE CANA: CARACTERIZAÇÃO DO CALDO
PERMEADO E RETENTADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer.

CURITIBA

2010

Umebara, Tiemi

Microfiltração de caldo de cana: caracterização do caldo permeado e retentado / Tiemi Umebara. - Curitiba, 2010.

100 f. : il.; grafs., tabs.

Orientador: Agnes de Paula Scheer

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

1. Cana-de-açúcar – Derivados. I. Scheer, Agnes de Paula. II. Título.

CDD 664.122


TIEMI UMEBARA

**MICROFILTRAÇÃO DE CALDO DE CANA: CARACTERIZAÇÃO
DO CALDO PERMEADO E RETENTADO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a. Dr.^a. AGNES DE PAUL SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a. Dr.^a. VÂNIA IRENE STONOGA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. JUAREZ SOUZA DE OLIVEIRA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 29 de abril de 2010.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida plena concedida, gloriosas vitórias e conquistas ao longo da vida.

A minha família, em especial minha mãe Maria, que apesar da distância esteve tão presente nesse desafio sempre com palavras de encorajamento mesmo nos momentos difíceis de nossas vidas. Aos meus irmãos, Elton e Lya, pelo apoio nos momentos de tristeza e desânimo.

A minha orientadora, Prof^a. Dr.^a Agnes de Paula Scheer pela oportunidade e por acreditar nesse trabalho, pela paciência, dedicação e exemplo profissional.

A Prof^a. Dr.^a. Vânia Irene Stonoga, pela participação nas bancas de qualificação e por aceitar participar novamente da defesa. Ao Prof^a. Dr.^a. Rosemary Hoffmann pela participação na banca de qualificação com críticas e sugestões que enriqueceram este trabalho. Ao Prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira aceitou o convite para participar da banca de defesa.

Ao colega Vítor, pela orientação na operação do equipamento de microfiltração e pelas descontraídas conversas pelos corredores.

Ao PPGTA pela oportunidade e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio na MEV pela metalização das amostras.

Ao centro de Laminação da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio no corte das amostras de membranas.

Ao CEPPA pela realização das análises de turbidez absorção atômica e seus colaboradores Emiliana, Eriel, Louize e Andrea pela orientação e realização das análises.

A Porto Morretes pelo fornecimento da matéria-prima.

Aos grandes amigos, Julieta, Luciano e Akiko pelo apoio e carinho nos momentos de tristeza e também pelas gargalhadas que demos juntos nos momentos de felicidade e descontração.

Às novas e grandes amizades conquistadas durante o mestrado, Fabíula, Marianne, Suellen e Andrea, mulheres alegres, fortes e guerreiras, amigas, conto com vocês.

Aos demais, Eriel, Silvana, Dayane, Bogdan, Fabiane, Erika, Diana que de alguma forma contribuíram para a minha formação profissional e pessoal e para a conclusão deste trabalho.

Muito Obrigada!

RESUMO

O Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) que é utilizada como matéria-prima para a produção de vários produtos. O processo de separação por membranas vem sendo estudado na clarificação do caldo de cana como alternativa ao processo convencional. A clarificação sem o uso de produtos químicos valoriza o produto, economiza energia além de ser um processo simples de operação. Este trabalho teve como objetivo estudar as melhores condições de operação na clarificação do caldo de cana em membrana cerâmica por microfiltração, utilizando os princípios da filtração tangencial em equipamento experimental desenvolvido na UFPR. Os experimentos foram realizados aleatoriamente seguindo o delineamento fatorial 2^2 com quatro repetições no ponto central a fim de avaliar o efeito da pressão e temperatura de operação na clarificação. Os caldos de cana, permeado e retentado foram avaliados quanto ao tempo de estocagem e as propriedades físico-químicas, como pH, sólidos solúveis totais, turbidez, viscosidade, cor, Pol e pureza, cinzas e quantificação de minerais. Os experimentos foram realizados avaliando a influência da temperatura (50 a 70°C) e pressão de operação (0,4 a 0,6 bar) no processo de clarificação. Os fluxos de permeado dos caldos apresentaram semelhante comportamento no decaimento, independente da pressão e temperatura, mas apresentaram elevação do fluxo em 6 minutos em todos os experimentos. À temperatura de 70°C, os experimentos 3 do Lote I e o 4 do Lote II foram os que atingiram os menores tempos de clarificação. O processo de limpeza mostrou-se eficiente na regeneração do fluxo da membrana cerâmica, atingindo em alguns casos regeneração acima de 90%. O tempo de estocagem influenciou nas características no caldo de cana *in natura*. As características físico-químicas dos caldos permeados e retentados apresentaram variações nos valores. Os caldos permeados de mesma condição de operação dos dois lotes foram comparados e as análises de cinzas, pH e cor não foram influenciados pelo tempo de estocagem. A viscosidade permaneceu na faixa de 0,78 a 1,06 cP para os caldos *in natura* e os caldos resultantes da clarificação ficaram dentro dessa faixa. Os baixos valores indicam que os caldos apresentam comportamento de fluido Newtoniano. A quantificação de alguns dos minerais mostrou que o processo de separação por membranas manteve esses compostos nos caldos clarificados sem concentrá-los. O processo de clarificação dos caldos de cana removeu a turbidez em 99%, produzindo caldo límpido e taxa de remoção de cor acima de 69%, sem afetar o teor de sacarose. Os gráficos de superfície de resposta foram gerados para visualização da influência em função da temperatura e pressão nos parâmetros estudados. A separação por membranas cerâmicas mostrou-se eficiente na remoção da cor e turbidez dos caldos podendo ser utilizado na indústria para produção de açúcar com menor coloração e maior valor agregado.

Palavra chaves: microfiltração, clarificação, caldo de cana, turbidez, cor.

ABSTRACT

Brazil is considered the largest producer of sugar cane (*Saccharum officinarum*). The cane is used as raw material for the production of various products. The process of membrane separation has been studied in the clarification of sugarcane juice as an alternative to the conventional process. The clarification without the use of chemicals enhances the product, saves energy as well as simplifying the operation process. This work aimed to study the best operating conditions in the clarification of sugarcane juice by ceramic membrane microfiltration, using the principles of tangential filtration in experimental equipment developed at UFPR. The experiments were performed randomly following the 2² factorial design with four replications at the central point to assess the effect of pressure and temperature in the clarification process. The sugarcane juice, permeate and retentate were evaluated for storage timing and the physicochemical properties such as pH, turbidity, viscosity, color, Pol, purity, ash and quantification of minerals. The experiments were performed randomly, evaluating the influence of temperature (50 to 60°C) and pressure (0,4 to 0,6 bar) in clarification process. The permeate flow of the juice showed similar behavior in the decay of the flow regardless pressure and operating temperature, but showed increased flow in 6 minutes in all experiments. At a temperature of 70°C, experiment 3 of Lot I and 4 of Lot II were those which reached the lowest clarification times. The cleaning process was efficient in regenerating the flow of ceramic membrane, reaching in some cases regeneration above 90%. The storage time influenced the characteristics in sugar cane juice *in natura*. The physico-chemical properties of the juice permeate and retentate showed variations in values. The juice infused with the same operating condition of the two groups were compared and the analysis of ash, pH and color were not affected by storage timing. The viscosity remained in the range from 0,78 to 1,06 cP for fresh juice and the broth resulting from the clearing were within this range. The low values indicate that the juices behave as Newtonian fluid. The quantification of the minerals showed that the process of membrane separation kept these compounds in clarified juices without concentrating them. The process of clarification of sugarcane juice to remove turbidity by 99%, producing clear juice and color removal rate above 69%, without affecting sucrose. The response surfaces graphs were generated to visualize the influence function of temperature and pressure in the studied parameters. The separation by ceramic membranes was efficient in removing color and turbidity of the juice and it can be used in sugar industry to produce less sugar coloration and higher added value.

Key words: microfiltration, clarification, sugar cane juice, turbidity, color.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – FAIXA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS RETIDAS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	29
FIGURA 2.2 – DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DA MEMBRANA CERÂMICA ...	33
FIGURA 2.3 – COMPORTAMENTO DO FLUXO PARA OS MODOS DE OPERAÇÃO	35
FIGURA 2.4 – QUEDA DO FLUXO DE PERMEADO COM O TEMPO DE OPERAÇÃO	36
FIGURA 3.1 – MEMBRANA TUBULAR COM CANAIS ESTRELADOS	42
FIGURA 3.2 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO	43
FIGURA 4.1 – VISUALIZAÇÃO DO TAMANHO DOS POROS EM DIFERENTES AUMENTOS	53
FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DA MEMBRANA	54
FIGURA 4.3 – COMPORTAMENTO DO FLUXO NA CLARIFICAÇÃO (A) LOTE I; (B) LOTE II	56
FIGURA 4.4 – COMPORTAMENTO DO FLUXO COM ÁGUA (A) LOTE I; (B) LOTE II	57
FIGURA 4.5 – COMPORTAMENTO DO FLUXO NORMALIZADO (A) LOTE I; (B) LOTE II	57
FIGURA 4.6 – COMPORTAMENTO DA LIMPEZA APÓS CLARIFICAÇÃO DO LOTE I	58
FIGURA 4.7 – COMPORTAMENTO DA LIMPEZA APÓS CLARIFICAÇÃO DO LOTE II	59
FIGURA 4.8 – COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE COM O AUMENTO DA TEMPERATURA	63
FIGURA 4.9 – COMPORTAMENTO DO DESVIO PADRÃO PARA A VISCOSIDADE	64
FIGURA 4.10 – AMOSTRAS DE CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> (A); RETENTADO (B) E PERMEADO (C)	70
FIGURA 4.11 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS SÓLIDOS SOLÚVEIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I	77

FIGURA 4.12 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS SÓLIDOS SOLÚVEIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II	78
FIGURA 4.13 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TAXA DE REMOÇÃO DE COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O LOTE I.....	79
FIGURA 4.14 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	79
FIGURA 4.15 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TAXA DE REMOÇÃO COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O LOTE II.....	80
FIGURA 4.16 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	80
FIGURA 4.17 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TURBIDEZ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	81
FIGURA 4.18 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TURBIDEZ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	82
FIGURA 4.19 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	83
FIGURA 4.20 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	84
FIGURA 4.21 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE POL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	85
FIGURA 4.22 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE POL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	85
FIGURA 4.23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA PUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	86
FIGURA 4.24 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA PUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CANA-DE-AÇÚCAR	22
TABELA 2.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CALDO DE CANA	24
TABELA 2.3 – ESPÉCIES RETIDAS NOS DIFERENTES PROCESSOS COM MEMBRANAS	30
TABELA 3.1 – VALORES UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	40
TABELA 3.2 – MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	41
TABELA 3.3 – CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA UTILIZADA	42
TABELA 4.1 – TEMPO DE PERMEAÇÃO PARA CADA ENSAIO	55
TABELA 4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO CALDO <i>IN NATURA</i>	60
TABELA 4.3 – QUANTIFICAÇÃO DOS MINERAIS DOS CALDOS <i>IN NATURA</i> DOS LOTES I E II	62
TABELA 4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE I.....	67
TABELA 4.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE II.....	68
TABELA 4.6 – QUANTIFICAÇÃO DOS MINERIAIS DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE I.....	74
TABELA 4.7 – QUANTIFICAÇÃO DOS MINERIAIS DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE II.....	75
TABELA 4.8 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PERMEADO PARA OS SÓLIDOS SOLÚVEIS DO LOTE II.....	77
TABELA 4.9 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	82
TABELA 4.10 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE PARA O PERMEADO DO LOTE II.....	83
TABELA 4.11 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA PUREZA PARA O PERMEADO DO LOTE I.....	86

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	– Análise de variância
ATR	– Açúcares redutores totais
CIP	– <i>Clean in place</i>
CONAB	– Companhia Nacional do Abastecimento
F	– Fator do teste “F”
GL	– Graus de liberdade
ICUMSA	– International Commission for Uniform Methods of Sugar
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	– Microfiltração
NF	– Nanofiltração
NTU	– Unidade de turbidez nefelométrica
OI	– Osmose Inversa
p	– Probabilidade
PC	– Ponto central
PSM	– Processo de Separação por Membrana
Pza	– Pureza
QM	– Quadrado médio
R ²	– Coeficiente de determinação
SQ	– Soma dos quadrados
UF	– Ultrafiltração
UR	– Umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

- Abs – Absorbância da solução
- Δm – Massa de permeado coletada
- ΔP – Pressão transmembrana
- A_M – Área superficial total
- b – Comprimento da cubeta
- B – Brix
- c – Concentração de sacarose
- J – Fluxo de permeado
- $J(t)$ – Fluxo de permeado em função do tempo
- k – Constante do capilar
- L_c – Leitura sacarimétrica corrigida
- L_i – Leitura inicial
- L_f – Leitura final
- L_s – Leitura sacarimétrica
- m – Massa
- μ – Viscosidade
- N – Massa de cinzas
- P – Massa da amostra
- P_1 – Manômetro de entrada da membrana
- P_2 – Manômetro de saída da membrana
- ρ – Densidade
- S – Área superficial da membrana

t – Tempo

T – Temperatura

TR – Taxa de remoção

V – Volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2 ESTADO DA ARTE	18
2.1 CANA-DE-AÇÚCAR.....	18
2.1.1 Composição química da cana-de-açúcar	19
2.2 CALDO DE CANA	22
2.2.1 Composição química do caldo de cana.....	23
2.2.2 Caldo de cana clarificado	25
2.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	28
2.4 FILTRAÇÃO TANGENCIAL	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 MATÉRIA-PRIMA	40
3.2 PLANEJAMENTO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	40
3.3 MEMBRANA CERÂMICA.....	42
3.4 UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO.....	43
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.6 LIMPEZA DA MEMBRANA	45
3.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	46
3.7.1 Sólidos solúveis totais (°Brix)	46
3.7.2 Determinação de pH.....	46
3.7.3 Cor ICUMSA.....	46
3.7.4 Determinação de Turbidez	47
3.7.5 Determinação de Viscosidade.....	48
3.7.6 Determinação de cinzas por incineração.....	48
3.7.7 Determinação de Minerais.....	48
3.7.8 Pol	49
3.7.9 Pureza.....	50
3.7.10 Microscopia eletrônica da membrana cerâmica	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 TESTES PRELIMINARES	51

4.2 MATÉRIA-PRIMA	52
4.3 MEMBRANA CERÂMICA	52
4.4 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA	54
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA.....	60
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO PERMEADO E RETENTADO	65
4.6.1 Sólidos solúveis totais	65
4.6.2 pH.....	66
4.6.3 Cinzas	66
4.6.4 Turbidez	69
4.6.5 Cor ICUMSA.....	70
4.6.6 Viscosidade	71
4.6.7 Pol	71
4.6.8 Pureza.....	72
4.6.9 Minerais.....	72
4.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA	76
4.7.1 Avaliação estatística dos sólidos solúveis totais.....	76
4.7.2 Avaliação estatística de cor.....	78
4.7.3 Avaliação estatística de turbidez	81
4.7.4 Avaliação estatística de viscosidade	82
4.7.5 Avaliação estatística de Pol.....	84
4.7.6 Avaliação estatística de pureza.....	86
5 CONCLUSÕES	88
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	90
REFERÊNCIAS.....	91
ANEXOS	100

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente à família das gramíneas (*Saccharum officinarum*) originária da Ásia que se adaptou com facilidade no Brasil, devido ao clima com estações bem definidas, tornando o Brasil seu maior produtor mundial.

A cana-de-açúcar, como matéria-prima, é utilizada para produção de açúcar e seus sub-produtos, aguardente e álcool combustível. Os resíduos de seu processamento têm várias aplicações, dentre elas, a produção de vapor, energia elétrica, papel, plástico biodegradável, adubo e ração animal.

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar, sem o uso de produtos químicos, pode valorizar alguns produtos, como o açúcar e o açúcar mascavo pela tonalidade de cor mais clara sem resíduo de aditivos. A clarificação pode ainda possibilitar a adição do caldo ao suco de frutas e aumentar a vida de prateleira pela remoção de partículas e impurezas.

Uma alternativa ao processo convencional é a utilização do processo de separação por membranas, que tem recebido, atualmente, grande atenção, pois apresenta uma série de vantagens, tais como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e redução do consumo de produtos químicos, como enxofre e cal, além de ácido fosfórico e polieletrólitos.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as características do caldo de cana-de-açúcar obtido por processo de separação por microfiltração utilizando membrana cerâmica. Através das características do caldo bruto, clarificado e retentado, observar se as condições do processo influenciam na composição físico-química dos caldos obtidos em diferentes tempos de estocagem.

A utilização de membranas cerâmicas elimina a maior parte das impurezas dissolvidas e em suspensão reduzindo a turbidez, produzindo caldo permeado límpido e com redução de cor, sem afetar a sacarose.

O trabalho está estruturado em quatro partes, a primeira é estado da arte sobre a cana-de-açúcar, sobre o processo de clarificação e separação por membranas. Na segunda, material e métodos, seguidos das discussões, conclusões, sugestões para futuros trabalhos e referências bibliográficas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características dos caldos de cana clarificados e retentados, após processo de microfiltração por membrana cerâmica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as condições de operação que resultem no melhor processo de clarificação, quanto à pressão e temperatura.
- Comparar as composições físico-químicas do caldo como matéria-prima, antes e após tempo de estocagem.
- Comparar as composições físico-químicas do caldo clarificado e retentado quanto ao tempo de estocagem.
- Comparar as composições físico-químicas entre os caldos clarificados quanto ao tempo de estocagem.
- Avaliar se a remoção das impurezas em suspensão não afetam a sacarose.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente à família das gramíneas e ao gênero *Saccharum* (CASTRO e ANDRADE, 2007). Atualmente a cana-de-açúcar possui variedades altamente diversificadas.

De acordo com ANDRADE (2001) existem cerca de trinta espécies conhecidas e catalogadas. Das espécies reconhecidas pelos botânicos (*Saccharum officinarum*, *S. spontaneum*, *S. sínese*, *S. barbari*, *S. robustum*, *S. edule*), a mais plantada no Brasil é a *S. officinarum*, por apresentar baixo conteúdo de fibras e alto teor de sacarose (CHEN, 1985).

O nome atual da espécie está relacionado ao fato de que todas as variedades de cana atualmente cultivadas no mundo são para produção de açúcar, álcool, aguardente ou forragem. Essas variedades são híbridas e resultantes de cruzamentos entre diferentes espécies de plantas (ANDRADE, 2001).

No Brasil o cultivo de cana-de-açúcar iniciou-se em São Vicente, hoje São Paulo, no ano de 1522, trazida da Ilha da Madeira por Martim Afonso de Souza, mas foi em Pernambuco que ela floresceu, encontrando condições ideais para seu desenvolvimento nas terras úmidas de massapé. A produção de açúcar era feita em pequenos engenhos, movidos à tração humana, que mais tarde evoluíram para tração animal e engenhos d'água. Os engenhos a vapor foram introduzidos a partir do século XIX em Pernambuco, ocorrendo uma revolução no comércio e indústria de açúcar (BAYNA, 1978).

A produção mundial está próxima de 1,6 bilhões de toneladas e se concentra principalmente nas regiões tropicais, especialmente nas nações em desenvolvimento da América Latina, África e sul e sudoeste da Ásia, em um total de aproximadamente cem países produtores (AGÊNCIA FAPESP, 2009).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2009) a indústria da cana-de-açúcar brasileira moeu 612 milhões de toneladas em 2009. A expectativa do setor era de moer entre 622,03 milhões de toneladas a 633,72 milhões de toneladas de cana, mas as condições climáticas

não favoreceram esse recorde na safra. O Paraná assume a segunda maior produção do país, com quase 51 milhões de toneladas.

A quantidade destinada à fabricação de açúcar poderá crescer até 17%. O etanol deverá ter aumento de até 7,7%, segundo a CONAB (2009). Assim, o Brasil vai produzir entre 36,42 milhões de toneladas e 37,91 milhões de toneladas de açúcar, e entre 27,78 bilhões e 28,60 bilhões de litros de álcool.

A cana-de-açúcar é uma planta que necessita de condições climáticas bem definidas para o seu cultivo. A cultura desenvolve-se bem onde o clima é caracterizado por uma estação chuvosa de intensa radiação solar seguida de período seco com menor intensidade luminosa. A temperatura ideal para a germinação é de 32°C e para o crescimento a temperatura ideal situa-se entre 20-28°C. Na fase de maturação a temperatura ótima varia de 12-20°C, e influencia nos teores de sacarose da cana (CASAGRANDE, 1991).

A agroindústria da cana-de-açúcar, destina-se a produção alimentar, não alimentar e energética, envolvendo atividades agrícolas e industriais, e ainda atua com vantagens comparativas em relação às outras matérias-primas, pelo fato de ser intensiva em mão-de-obra e o país ter os menores custos de produção do mundo (VASCONCELOS, 2002).

Outros produtos surgem na indústria sucroalcooleira, como açúcar orgânico, fermento para pão, levedura seca, ácido cítrico, plástico biodegradável e mais os provenientes da álcool-química, que podem substituir os derivados do petróleo (JORNAL CANA, 2009).

2.1.1 Composição química da cana-de-açúcar

Segundo PARANHOS (1987) e SILVA (2003), a parte morfológica da cana-de-açúcar de interesse comercial é o colmo, que possui sacarose industrializável. A composição química dos colmos é extremamente variável em função de diversos fatores como: idade fisiológica da cultura, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação, época de colheita, formas

de corte (manual ou mecânico), propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo e tipo de cultivo.

A qualidade da cana para a indústria não é avaliada simplesmente pelo seu teor de sacarose, ainda que seja o parâmetro mais importante, mas por todos os fatores citados, que têm conseqüências diretas na composição tecnológica da cana (PARANHOS, 1987).

A cana é uma planta composta, em média, de 65 a 75% de água, mas seu principal componente é a sacarose, que corresponde de 70 a 91% das substâncias sólidas solúveis (FAVA, 2004).

Alguns fatores estão relacionados à qualidade da cana-de-açúcar como Pol (sacarose aparente), pureza, ATR (açúcares redutores totais), teor de açúcares redutores, percentagem de fibra, tempo de queima e corte (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

Quanto maior o valor de Pol melhor os teores da sacarose na cana, recomenda-se que o valor seja maior que 14. A pureza está relacionada com o Pol, indica a qualidade da matéria-prima em relação ao açúcar recuperável, mas podem ser interferidos pela atividade ótica dos açúcares redutores (glicose e frutose), polissacarídeos e algumas proteínas. O valor recomendado é acima de 85% de pureza (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

Os ART indicam a quantidade de açúcar total da cana (sacarose, glicose e frutose), variando dentro da faixa de 13 a 17,5 %. Entretanto, é importante lembrar que canas muito ricas e com baixa percentagem de fibras estão mais sujeitas a danos físicos e ataque de pragas e microrganismos. Os açúcares redutores afetam diretamente a pureza, pois refletem em uma menor eficiência na recuperação da sacarose pela indústria, e devem ficar abaixo de 0,8% (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

A porcentagem de fibra da cana reflete na eficiência da extração da moenda, ou seja, quanto mais alta a porcentagem de fibra da cana, menor será a eficiência de extração. Por outro lado, é necessário considerar que variedades de cana com baixos teores de fibra são mais susceptíveis a danos mecânicos ocasionados no corte e transporte, o que favorece a contaminação e as perdas na indústria. Quando a cana está com a fibra baixa ela também

acama e quebra com o vento, o que a faz perder mais açúcar na água de lavagem.

O tempo entre a queima do canavial e a sua moagem na indústria (no caso da colheita manual) ou o tempo entre o corte mecanizado e a moagem afetam a qualidade da cana. Quanto menor o tempo entre a queima/corte da cana e a moagem, menor será o efeito de atividades microbianas nos colmos e melhor será a qualidade da matéria-prima entregue à indústria. Além de afetar a eficiência dos processos de produção de açúcar e álcool, o tempo de queima/corte também afeta a qualidade dos produtos finais e o desempenho dos processos (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

O fim da prática da queimada aumenta a mecanização nos canaviais, além de trazer benefícios ambientais. Somente na região de São Paulo, a diminuição da queima deixou de emitir cerca de 3900 toneladas de material particulado para a atmosfera (SATURNO, 2008).

A composição dos alimentos pode variar em razão de diversos fatores. No caso da cana-de-açúcar, a deficiência de potássio acarreta menor teor de açúcar no colmo devido à função da ativação enzimática que este mineral possui, participando no transporte de carboidratos (VITTI *et al.*, 2005). Maior disponibilidade de cobre ocorre em solos com pH entre 5,0 e 6,5.

Em solos orgânicos, apesar de ricos em cobre, este mineral apresenta-se menos disponível. Além disso, elevadas concentrações de ferro, alumínio e manganês reduzem a disponibilidade de cobre para a planta. O ferro se encontra mais disponível para a cana em solos com pH entre 4,0 e 6,0. A deficiência de ferro, na maioria das vezes, é causada por desequilíbrio na relação a outros metais tais como cobre, molibdênio, manganês e excesso de fósforo, calagem excessiva etc. Há formação de complexos mais estáveis, entre a matéria orgânica e manganês, quando o pH do solo se encontra entre pH 5 e 6,5. Um fato que interfere na formação desse complexo é a taxa de umidade do solo. Excesso de ferro, magnésio e cálcio também podem causar deficiência de manganês. A faixa de pH do solo que favorece a disponibilidade do zinco é entre pH 5,0 e 6,5. A deficiência ocorre com valores de pH superiores a 6,0 (LOPES; CARVALHO, 1988, apud VITTI *et al.*, 2005).

A Tabela 2.1 apresenta os valores dos principais componentes da cana-de-açúcar.

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CANA-DE-AÇUCAR.

Componente	Variação na cana
Umidade	69 - 72 %
Brix	15 - 20 %
Sacarose (pol)	13 - 18 %
Açúcares Redutores	0,2 - 1,0 %
Fibras	11 - 13 %
N	200 - 600 mg/kg
P – P ₂ O ₂	60 - 300 mg/kg
Ca – CaO	1200 - 2500 mg/kg
Mg – MgO	44 - 200 mg/kg
S – SO ₃	120 - 300 mg/kg
Gomas e Pectinas	150 - 250 mg/kg
Ceras e Gorduras	150 - 350 mg/kg
Amido	50 - 600 mg/kg
Ácidos Orgânicos	200 - 550 mg/kg

FONTE: ADAPTADA DE CESAR *et al.* (1987); DELGADO e CESAR (1977); CESAR e SILVA (1993); SILVA *et al.* (1990).

2.2 CALDO DE CANA

A cana-de-açúcar é cortada e transportada do campo para a unidade de processamento. Na usina, a cana é encaminhada para a etapa de preparo que tem a função de cortar, dilacerar e desfibrar os colmos da cana, rompendo os tecidos. O conjunto dos equipamentos preparadores é composto por facas rotativas, desfibradores e esmagadores.

O preparo da cana antes da moagem permite aumentar a capacidade de extração do caldo nas moendas pelo aumento de densidade da massa de cana para alimentação e pelo rompimento da estrutura da cana, o que implica em maior extração do caldo na moagem (LIMA, 2005).

Durante a moagem da cana, o caldo é separado das fibras por aplicação de sucessivas pressões à medida que a cana passa entre os rolos da moenda. Os equipamentos de moagem compreendem uma série de quatro a seis moinhos de três rolos, denominados ternos de moenda. Sabe-se que

somente pela pressão de rolos é impossível extrair mais do que 90% do caldo contido nas fibras. Muitas usinas utilizam o processo de embebição, que consiste na adição de água e/ou caldo diluído ao bagaço entre os ternos de moenda com o objetivo de diluir a sacarose remanescente no bagaço e aumentar sua extração (PAYNE, 1989).

2.2.1 Composição química do caldo de cana

A composição do caldo e cana é complexa e varia de acordo com a região. O caldo é um líquido viscoso, opaco, de cor amarela esverdeada, de composição química bastante complexa e variável (PAYNE, 1989). Contêm açúcares, colóides, proteínas, pentosanas, pectinas, gorduras, gomas, ceras, albuminas, silicato coloidal, materiais corantes (clorofila, antocianinas) (OITICICA *et al.*, 1975).

O caldo é um sistema coloidal complexo, no qual o meio de dispersão é a água. Alguns constituintes estão em dispersão molecular ou solução, onde as partículas são menores que 1µm de diâmetro, tais como: sacarose, glicose, levulose e sais minerais (matérias solúveis). Os outros são em estado de dispersão coloidal ou em suspensão, onde o diâmetro das partículas varia de 1µm a 10µm, tais como: proteínas, gomas, pectinas, ceras, bagaço e outras impurezas. A Tabela 2.2, apresentada por OITICICA *et al.* (1975) mostra a constituição do caldo de cana.

Do esmagamento da cana, obtém-se o caldo, que é constituído de: 78% a 86% de água, 10% a 20% de sacarose, 0,1% a 2,0% de açúcares redutores, 0,3% a 0,5% de cinza, 0,5% a 1,0% de compostos nitrogenados e pH entre 5,2 a 6,8 (LIMA *et al.*, 2001).

DELGADO (1975) apresentou a seguinte constituição do caldo de cana: 75 a 82% de água e 18 a 25% de sólidos totais dissolvidos, onde encontram-se os açúcares, tais como sacarose (14,5 a 23,5%), glicose (0,2 a 1,0%) e frutose (0 a 0,5%), 0,8 a 1,5% de não-açúcares orgânicos (proteínas, amidas, aminoácidos, ceras, pectinas, materiais corantes) e 0,2 a 0,7% de compostos inorgânicos (K, P, Ca, Na, Mg, S, Fe, Al e Cl).

A acidez aumenta nas canas queimadas, doentes, verdes (não maduras), atacadas por insetos (diatrea, castnias), cortadas de vários dias (acidez artificial e microbiana). A destruição de sacarose e açúcares redutores em meio ácido, resultam em perdas indeterminadas, aumentando a intensidade da cor do caldo (OITICICA *et al*, 1975).

O valor nutricional da cana está diretamente ligado ao seu alto teor de açúcar (40 a 50% de açúcares na matéria seca), uma vez que o seu conteúdo protéico é extremamente baixo, o que lhe confere a característica de ser um alimento muito desbalanceado em relação a seus nutrientes. O caldo conserva todos os nutrientes da cana-de-açúcar, entre eles minerais (de 3 a 5%) como ferro, cálcio, potássio, sódio, fósforo, magnésio e cloro, além de vitaminas do complexo B e C (FAVA, 2004).

TABELA 2.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CALDO DE CANA.

Elemento	Porcentagem (%)
Açúcares	± 19,0 % do caldo
Sacarose	± 18,0 %
Glicose	± 0,5 %
Levulose	± 0,5 %
Sais minerais	0,4 %
Anidrido fosfórico P ₂ O ₅	
Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	
Matéria orgânica	1,2 %
Proteínas	0,2 %
Ácidos combinados	0,5 %
Ácidos livres	0,03 %
Pectinas	0,04 %
Gomas	0,05 %
Gorduras	0,01 %
Ceras	0,03 %
Materiais corantes	0,04 %
Vitaminas	

FONTE: OITICICA *et al.*, 1975

2.2.2 Caldo de cana clarificado

A clarificação do caldo de cana, realizada logo após a moagem, ocorre através da coagulação, floculação e precipitação dos colóides e substâncias corantes, eliminadas por posterior decantação e filtração, ou seja, forma-se um precipitado insolúvel que absorve e arrasta os constituintes do caldo. A floculação pode ser obtida por uma mudança de pH do meio, utilizando-se reagentes químicos ou pelo aquecimento (STUPIELLO, 1987; KOBLITZ, 1999).

O processo de clarificação para a retirada de impurezas dissolvidas é uma técnica bastante utilizada, principalmente no tratamento da água (BATALHA, 1977). Na clarificação do caldo de cana as impurezas que estão dissolvidas e em suspensão devem ser eliminadas, sem afetar a sacarose que é muito sensível aos tratamentos de extração. Portanto, deve-se conhecer as impurezas do caldo sob o ponto de vista químico (OITICICA *et al.*, 1975).

Os principais constituintes responsáveis pela opacidade e cor do caldo são as proteínas (albuminas), colóides (polissacarídeos, como dextranas), sais (cinzas), pigmentos naturais (clorofila), pectina e compostos resultantes de reações químicas no caldo (ARMAS *et al.*, 1999; JENKINS, 1966). A maioria desses compostos pode ser removida durante a clarificação, com exceção de alguns colóides e alguns minerais, como o potássio (HOINH, 1973; BAYMA, 1974; DELGADO, 1975; KOBLITZ e MORETTI, 1999).

No Brasil predominam dois modelos de clarificação: defecação simples (emprega apenas cal e aquecimento para obtenção de açúcar bruto), e sulfo-defecação (antes do tratamento com cal e aquecimento, ocorre adição de SO₂ ao caldo para fabricação de açúcar cristal branco) (KOBLITZ, 1998).

Para DELGADO e CESAR (1977) a clarificação por simples decantação do caldo é impossível, pois somente as dispersões grosseiras do caldo, tais como bagacilho, areia, graveto e terra são separados com facilidade pelo sistema de peneiragem, contudo as dispersões coloidais (ceras, proteínas, pectinas, taninos, matérias corantes e gomas) só são separadas se utilizado processo adequado de separação.

Desta forma, corrige-se o pH do caldo a um nível onde as perdas de sacarose por inversão sejam mínimas durante as etapas de fabricação de

açúcar, porém, se o pH do caldo for alcalino, há aumento considerável no tempo de cozimento, dificultando a cristalização, chegando a 20% mais demorado, em pH 7,5 se comparado ao pH 7,0 (DELGADO e CESAR, 1977 e HUGOT, 1969). O objetivo secundário é a remoção ao máximo das impurezas dissolvidas e em suspensão, sem afetar a sacarose e produzindo um caldo límpido e cristalino (DELGADO e CESAR, 1977).

A clarificação elimina substâncias corantes do caldo, que ficariam fixadas nos cristais de açúcar, conferindo maior intensidade de cor ao produto final; aumenta o coeficiente de pureza do caldo e diminui a presença dos não açúcares de origem orgânica e inorgânica. BALCH e BROOEG (1948) são da opinião que as impurezas da cana não têm nenhum efeito operacional pronunciado sobre o processo de clarificação, mas diminuem a qualidade do caldo clarificado aumentando a cor e a turbidez e o teor de não-açúcares.

As cinzas têm importância no processo de clarificação, especificamente no processo de sulfitação, pois quanto maior a proporção de cinzas no caldo, maior será o consumo de enxofre, para conseguir uma purificação eficiente, rápida e perfeita (DELGADO, 1975).

Outros métodos de clarificação sugeridos recentemente são a ozonização e a bicarbonatação. A ozonização na clarificação oxida compostos orgânicos no tratamento do caldo, apresentando caldo de pouca cor (DA SILVA, 2008).

De acordo com a Gasil (2004), a clarificação do caldo feita através da utilização do ozônio apresenta diversas vantagens em relação ao uso do enxofre:

- Manutenção e possível melhoria dos padrões de cores obtidos com o enxofre;
- Solução definitiva para os problemas de ordem ambiental e de segurança do trabalho;
- Redução dos problemas de corrosão nos decantadores e evaporadores;
- Melhor qualidade do condensado vegetal;
- Aproveitamento do excedente de oxigênio produzido na manutenção mecânica;
- Aproveitamento do excedente de ozônio produzido como agente germicida nas moendas e fermentação;

- Um grande passo para a fabricação de um açúcar natural.

A principal desvantagem da utilização do ozônio é o alto custo para locação de novos equipamentos, ou seja, de instalar uma usina concentradora de O₃, em substituição ao enxofre e para isso a linha de produção deve apresentar algumas modificações (GASIL, 2004).

De acordo com WONGHON (2005) e NASCIMENTO (2006), outro método alternativo para a substituição do enxofre, nas etapas do processo de clarificação do caldo, com uma quantidade menor de cal, é o de bicarbonatação, que tem como agente principal de clarificação o bicarbonato de cálcio. Esse método produz um açúcar de qualidade superior, que proporciona melhores condições operacionais da fábrica, com fácil controle químico da clarificação do caldo de cana destinado à produção do açúcar branco, isento de enxofre.

O bicarbonato de cálcio é um sal muito solúvel e instável. Estando em solução, é facilmente dosado na linha do caldo, substituindo totalmente o uso do gás sulfuroso, de difícil controle na dosagem. O caldo clarificado com bicarbonato de cálcio apresenta menor dureza cálcica, devido à solubilidade do carbonato de cálcio ser menor do que a dos sais formados pelo sulfito de cálcio e sulfato de cálcio.

Para ARAÚJO (2007), a clarificação do caldo da cana para produção de açúcar branco por meio da bicarbonatação tem como vantagem, em comparação a tecnologia tradicional da sulfitação, benefícios à saúde humana e favorece uma produção industrial menos agressiva ao meio ambiente, além de resultar em maior produção e menos custos operacionais para as usinas.

Vários estudos estão sendo realizados com o objetivo de avaliar a otimização das condições de operação e os diferentes pré-tratamentos. A utilização de processos de separação por membranas tem sido estudada como alternativa no processo de clarificação de caldo de cana.

2.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

De uma maneira geral, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2000; MULDER, 1997).

A microfiltração teve origem na Alemanha pouco antes da I Guerra Mundial e foi utilizada em laboratórios em escala reduzida. A ultrafiltração começou a ser empregada após este período, também na Alemanha, mas a sua utilização comercial em larga escala iniciou-se na década de 1960 nos EUA, para concentração de macromoléculas (ZEMAN e ZYDNEY, 1996; MULDER, 1997).

Os processos de separação por membranas (PSM), que utilizam diferença de pressão através da membrana como força motriz tem sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas e, em particular, soluções aquosas. É importante ressaltar que ocorre separação de materiais, não ocorrendo transformação química ou biológica durante o processo de separação por membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

A microfiltração e a ultrafiltração são os processos com membranas de maior interesse para a indústria de alimentos, particularmente na indústria de sucos. As aplicações da microfiltração são numerosas na área de alimentos, como por exemplo, para reter solutos macromoleculares por concentração, como no processo de produção de vinho, sucos, vegetais, salmoura, vinagre, gelatina e cerveja (HORST e HANEMAAIJER, 1990).

Em função da natureza e do tipo de soluto e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuições são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose inversa (OI) (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 2.1, são representadas as faixas de tamanho de poro das membranas utilizadas nos processos de MF, UF, NF e OI.

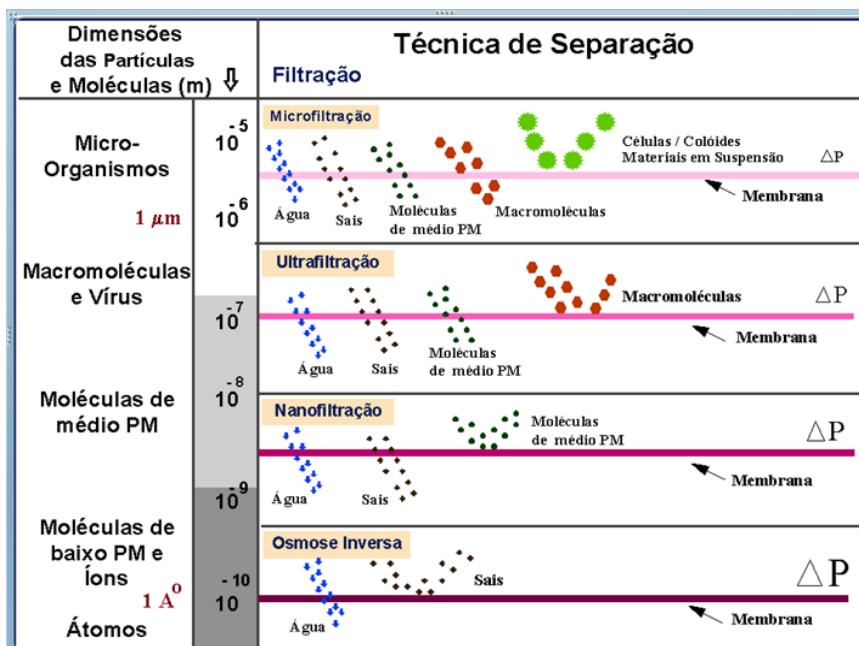


FIGURA 2.1 – FAIXA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS RETIDAS NOS PROCESSO DE SEPARAÇÃO.
 FONTE: HABERT *et al.* (2006).

A principal vantagem da utilização dos PSM na indústria de alimentos se deve ao fato da separação não requerer a utilização de calor, mudanças de fases ou pH.

Assim, separações envolvendo proteínas ou outros compostos termolábeis, como vitaminas são favorecidas, uma vez que se podem preservar nutrientes e constituintes de aroma e sabor, importantes para a qualidade do produto final (MULDER, 1997; VARNAM e SUTHERLAND, 1994; HABERT *et al.*, 1997).

A Tabela 2.3 apresenta alguns elementos que são retidos nos diferentes tipos de membranas (HABERT *et al.*, 2006).

TABELA 2.3 - ESPÉCIES RETIDAS NOS DIFERENTES PROCESSOS COM MEMBRANAS.

ESPÉCIE	Massa Molar (Da)	Tamanho (nm)	Processos Aplicáveis			
			MF	UF	NF	OI
Leveduras e fungos		$10^3 - 10^4$	X			
Células bacterianas		$300 - 10^4$	X	X		
Colóides		$300 - 10^3$	X	X		
Vírus		30 - 300	X	X		
Proteínas	$10^4 - 10^6$	2 - 10		X		
Polissacarídeos	$10^3 - 10^6$	2 - 10		X	X	
Enzimas	$10^3 - 10^6$	2 - 5			X	
Açúcares Simples	200 - 500	0,8 - 1,0			X	X
Orgânicos	100 - 500	0,4 - 0,8			X	X
Íons inorgânicos	10 - 100	0,2 - 0,4				X

FONTE: HABERT *et al.* (2006).

A microfiltração é um processo que usa uma membrana microporosa como barreira permeável na separação de duas fases (TANG *et al.*, 2004). Esse processo é aplicado no processamento de rejeitos industriais, indústria de alimentos, cosméticos, processos químicos entre outros (TANG *et al.*, 2004; JOSCELINE e TRÄGARDH, 2000).

A microfiltração é o PSM mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa de 0,05 a 5 μm , sendo, portanto, processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão (RIPPERGER e ALTMANN, 2002; HABERT *et al.*, 2006).

Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões transmembrana empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na microfiltração, o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (HABERT *et al.*, 2006).

A microfiltração é normalmente utilizada para remover partículas em suspensão de células em processos fermentativos e na clarificação de líquido (DZIEZAK, 1990).

Diversas aplicações vêm sendo destacadas para microfiltração, em especial na área de tratamento de efluentes e na purificação de águas, com diversas vantagens quanto aos processos convencionais, tais como: a

produção de água com qualidade superior; redução do uso de produtos químicos no tratamento; baixo consumo de energia para operação; e sistemas de fácil instalação e operação, com pequenas áreas instaladas (TEIXEIRA, 2001).

CARTIER *et al.* (1997) realizaram testes de floculação com um polímero catiônico seguido por micro/ultrafiltração tangencial utilizando membranas minerais tubulares. Os autores observaram que o processo de micro/ultrafiltração pode eliminar 90% da turbidez e, independente da membrana, observaram que utilizando a floculação antes da micro/ultrafiltração, a redução de cor foi de 50% em média.

Segundo GHOSH *et al.* (2000) a purificação do caldo de cana utilizando o processo de separação com membranas promove uma significativa melhora na qualidade e na produção do açúcar branco.

Segundo SAHA *et al.* (2005) o caldo permeado obtido no processo de ultrafiltração é caracterizado por alta limpidez, baixa viscosidade e redução de cor. Dessa forma, o processo de clarificação com membranas obtém uma produção de açúcar de alta qualidade.

Ensaio de clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando membranas cerâmicas, em módulo tubular e membrana de polissulfona, em módulo de fibra-oca foram realizados por GONÇALVES (2006) citado por GASCHI (2008). Foi avaliada a influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo como o diâmetro médio de poro das membranas, o método de pré-tratamento do caldo, a pressão transmembrana e a temperatura do caldo. Os resultados mostraram que tanto as membranas cerâmicas como a de polissulfona foram capazes de remover as partículas coloidais, produzindo um caldo permeado límpido e com redução na cor.

NOGUEIRA e VENTURINI FILHO (2007) clarificaram caldo de cana em membranas cerâmicas de microfiltração (0,14 μm) com a finalidade de remover a turbidez e a cor, operando com temperaturas de 60, 70 e 80°C e pressões de 1,2 e 3 bar. As análises físico-químicas revelaram taxas de remoção de turbidez de 99,98% e remoção de cor de 77,95% para o caldo permeado.

GASCHI (2008) realizou estudos de clarificação de caldo de cana utilizando membranas cerâmicas tubulares de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na microfiltração

como pré-tratamento para a ultrafiltração, resultando no aumento de fluxo e redução dos efeitos do *fouling*. Os resultados mostraram que as membranas cerâmicas são capazes de remover as partículas coloidais, produzindo um caldo permeado límpido e com redução de cor.

Dentre essas vantagens do processo de separação por membranas, cabe destacar a baixa demanda energética, uma vez que não necessitam de mudanças de fase para que a separação ocorra e a alta seletividade que torna possível fracionar misturas e soluções (HABERT *et al.*, 1997; MULDER, 1997). Como a separação é conduzida sob condições brandas, substâncias termolábeis, como vitaminas podem ser preservadas. A utilização desses processos pode, em muitos casos, como na indústria de alimentos, melhorar a qualidade do produto final, como aroma e sabor, bem como preservar nutrientes. Essas vantagens permitem competir com as técnicas clássicas de separação (LUCENA FILHO, 2000; MULDER, 1997; VARNAM e SUTHERLAND, 1994; HABERT *et al.*, 1997).

Os materiais cerâmicos são ótimos materiais para a produção de tubos filtrantes. Segundo HABERT *et al.* (1997), as principais vantagens das membranas cerâmicas comparadas às membranas poliméricas são:

- Resistência a temperaturas acima de 500° C (especialmente no desenvolvimento de módulos e sistemas que trabalham acima de 700° C);
- Boa resistência a corrosão: resistente a solventes orgânicos e vasta faixa de pH;
- Fácil limpeza e esterilização;
- Alta resistência mecânica: a possibilidade de suportar pulso de pressão, resultando na eficiente remoção da camada de sujeira e a possibilidade de tratamento de fluidos de alta viscosidade;
- Quimicamente inerte: amplo espectro de aplicação na indústria química;
- Longa vida de operação.

Para diversas aplicações a configuração comum é em sistemas de quadro e placa, tendo um filtro cuja confecção, capacidade e especificidade da

utilização dependem do material inorgânico e dos aditivos utilizados. Para este filtro apresentar elevada seletividade e um grande fluxo permeado este deve apresentar uma conformação assimétrica.

Desta forma a membrana deve ser composta de duas camadas, destacando o substrato (material cerâmico com alta gramatura e elevada resistência mecânica, térmica e química) e a membrana com a ação seletiva (diâmetro de poros diminuto), conforme se visualiza na Figura 2.2 (SOUZA; SOARES, 1999; BIESHEUVEL; VERWEIJ, 1999).

As membranas tubulares cerâmicas também são confeccionadas em camadas, sendo constituídas de duas partes principais: o substrato – com resistência mecânica elevada com gramatura na faixa de 1,0 a 3,0 μm , e a película superior, com variação granulométrica entre 0,1 a 0,8 μm , para garantir a seletividade (ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006).

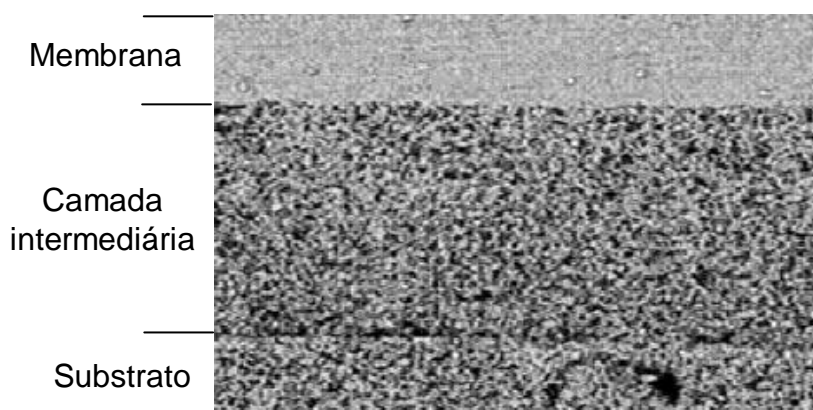


FIGURA 2.2 – DISTRIBUIÇÃO DAS CAMADAS DA MEMBRANA CERÂMICA
FONTE: HABERT *et al.* (2006).

A α -alumina como material base é muito utilizada na elaboração de membranas, pois representa um material cerâmico de baixo custo e com uma variabilidade de propriedades possíveis de obtenção em função do tipo, forma de sinterização e composição química da fonte de extração (argila). Com a combinação de variedades deste material, pode-se compor um conjunto membrana-substrato, utilizando α -alumina e aditivos (modeladores de poros, agentes fundentes) adequados à microfiltração.

2.4 FILTRAÇÃO TANGENCIAL

Os PSM podem ser operados em fluxo cruzado (“cross-flow”) além da operação clássica do tipo “dead end”. Na operação do tipo “dead end” uma solução ou suspensão é pressionada contra a membrana. O permeado passa pela membrana e o soluto e os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na interface membrana/solução, formando uma torta (JAMES, JING e CHEN, 2003).

Na filtração de fluxo cruzado a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Neste caso, é possível operar o sistema nas condições de regime estabelecido de transferência de massa (HABERT *et al.*, 1997).

Em um típico sistema de filtração em fluxo cruzado com membrana tubular, o fluxo pode variar de 20 a 2000 L/m²h, utilizando uma alimentação com velocidade tangencial entre 2 e 6 m/s, dependendo das características da alimentação (SHORT, 1988).

A utilização de um sistema de microfiltração em fluxo cruzado (“cross flow”) vem sendo recomendada como um método para concentrar ou separar diferentes componentes de uma solução ou suspensão de alimentos (VADI e RIZVI, 2001). Neste caso, o acúmulo de soluto sobre a superfície da membrana é minimizado, facilitando o fluxo de permeado. O fluxo cruzado provoca uma autolimpeza na superfície da membrana, diminuindo a frequência e os custos de limpeza (HABERT *et al.*, 1997; DAIRY PROCESSING HANDBOOK, 1995).

No sistema tangencial a alimentação percorre a superfície da membrana paralelamente, depositando o material na superfície ao longo do percurso e arrastando o excesso. O permeado permeia a membrana no sentido perpendicular ao sentido do escoamento da alimentação. O próprio escoamento exerce uma força sobre as partículas depositadas no sentido de arrastá-las da superfície. Com isso, atinge-se um fluxo de equilíbrio ao longo do tempo com a estabilização da massa de soluto depositada, permitindo uma operação contínua (Figura 2.3).

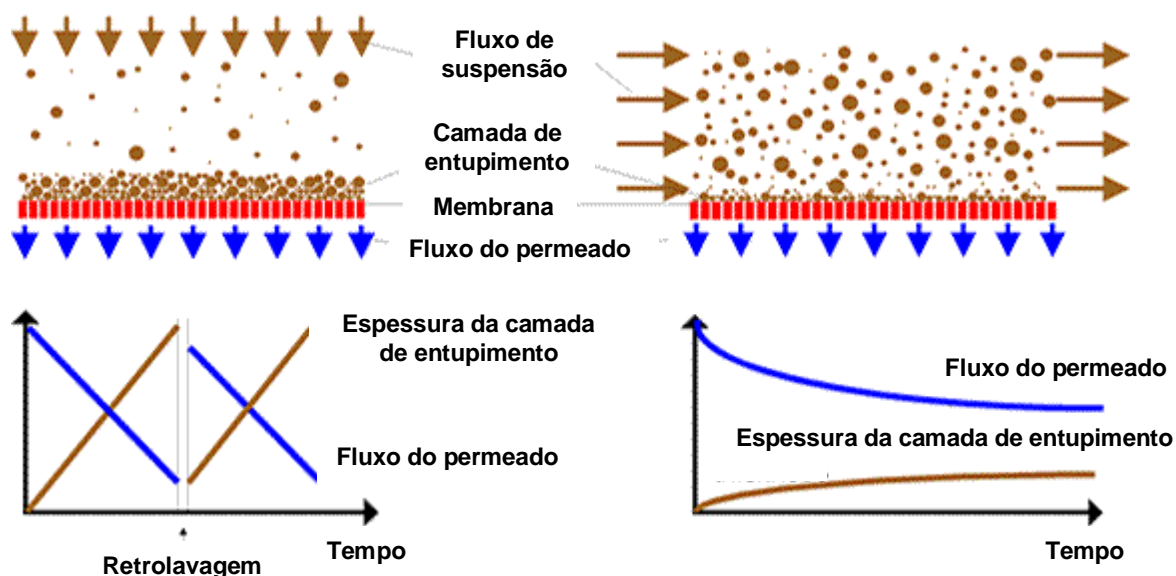


FIGURA 2.3 - COMPORTAMENTO DO FLUXO PARA OS MODOS DE OPERAÇÃO.
 FONTE: U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (1998).

O sistema de filtração tangencial soa mais eficiente, permitindo o escoamento de grandes volumes de fluidos, uma vez que este tipo de escoamento é a alta velocidade (PAULSON *et alii.*, 1984). Esse fluxo não evita a formação da camada de polarização, mas esse fenômeno é amenizado e, conseqüentemente, retarda a compactação da membrana.

Nos sistemas de separação com membranas, comandados por diferenciais de pressão, observa-se uma queda no fluxo de permeado com relação ao tempo. Este declínio no fluxo pode estar associado a uma série de fenômenos, que ocorrem simultaneamente e que limitam o transporte do solvente (CHACÓN-VILLALOBOS, 2006; PESSOA JR e KILIKIAN, 2005).

Nos primeiros instantes de processamento, observa-se um declínio acentuado no valor do fluxo em relação ao fluxo do solvente puro, atribuído a um fenômeno denominado polarização de concentração, que resulta da formação de uma alta concentração de soluto na superfície da membrana. O declínio do fluxo com relação ao tempo continua lentamente, e sobre a membrana vai se formando uma camada de materiais acumulados, que dificultam a eficiência do processo. Como a polarização de concentração se estabelece rapidamente, ocorre uma variação adicional do declínio do fluxo com o tempo, a qual é atribuída a possíveis alterações na membrana,

provocadas pelas espécies presentes na solução. O conjunto dessas alterações é conhecido como *fouling* ou colmatagem da membrana (CHACÓN-VILLALOBOS, 2006; PESSOA JR e KILIKIAN, 2005).

O fluxo permeado representa uma variável crítica para qualquer processo com membranas. Buscam-se a maximização da taxa de permeação e o ajuste das características de seletividade desejadas ao processo (FREITAS, 1995). Entretanto, alguns aspectos inerentes à operação com membrana conduzem a uma redução significativa da taxa de permeação, como, por exemplo, as interações entre a solução e a membrana e suas características; a formação de um filme precipitado, ou de torta filtrante; e a incrustação gerando o *fouling* (KOLTUNIEWICZ; FIELD; ARNOT, 1995, BHATTACHARJEE; DATTA, 1996).

Ilustra-se na Figura 2.4 a queda do fluxo de permeado com o decorrer do tempo em função dos fenômenos resistivos que acontecem comparativamente ao fluxo do solvente puro. Nos primeiros instantes, observa-se um declínio acentuado do fluxo em relação ao solvente puro devido a formação de uma alta concentração de soluto na superfície da membrana. O declínio do fluxo continua com o tempo, em virtude da formação de outros mecanismos resistivos, além dos fenômenos ocasionados pela hidrodinâmica do sistema (CHACON-VILLALOBOS, 2006).

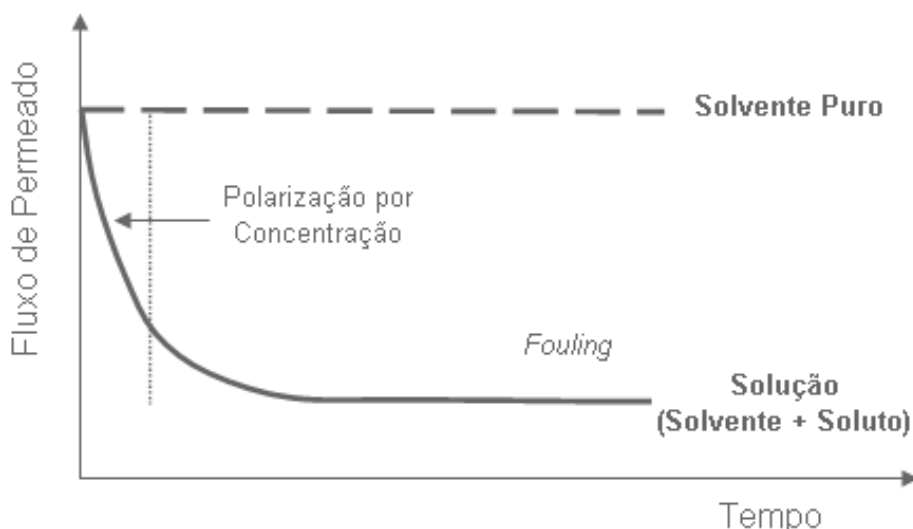


FIGURA 2.4 – QUEDA DO FLUXO DE PERMEADO COM O TEMPO DE OPERAÇÃO.
FONTE: HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006.

Dentre os fatores relacionados à natureza da membrana, destacam-se (MERIN; DAUFIN 1990):

- Adsorção do soluto na membrana: processo ocasionado pelas interações físico-químicas existentes entre o material da membrana e os componentes presentes na solução a ser tratada. O fenômeno de adsorção pode ocorrer tanto na superfície da membrana quanto na superfície interna dos poros;
- Entupimento dos poros: consiste da ação mecânica de obstrução das partículas ou moléculas envolvidas, sobre os poros da membrana. A extensão deste fenômeno depende também da morfologia da membrana. Para membranas assimétricas, este efeito ocorre predominantemente na superfície, pois é nesta região que se apresentam as menores dimensões de poros.
- Depósito superficial das espécies presentes na solução: representa a formação de um filme na superfície da membrana, que com um elevado grau de compactação, reduz o fluxo de permeado. Quando a solução consiste de partículas suspensas, a formação do filme processa-se por depósito gerando a torta filtrante similar a filtração clássica; e se a solução consiste de macromoléculas, pode ocorrer a precipitação em forma de gel devido a elevação da concentração das espécies na superfície da membrana.

O *fouling* é um fenômeno indesejável e extremamente complicado sendo complexa a sua compreensão. Muitos fatores interferem na extensão do *fouling*, dentre os quais (FREITAS, 1995; SOUZA, 2007):

- Propriedades físico-químicas e morfologia da membrana, tais como a natureza da membrana, a distribuição e o tamanho de poros;
- Propriedades físico-químicas da solução a ser filtrada, como o pH, a estrutura química e a concentração das espécies presentes;
- Parâmetros de operação, como a pressão transmembrana aplicada, temperatura e velocidade tangencial superficial.

A seleção das condições de operação é de fundamental importância para a minimização do *fouling* e conseqüente melhoria da operação, com a maximização do fluxo de permeado e de seletividade do processo.

Algumas estratégias têm sido tomadas para controlar e reduzir o efeito da colmatagem: desenvolvimento de membranas com maior caráter hidrofílico; ajuste das condições operacionais, como a velocidade tangencial, reduzindo a polarização de concentração e aumentando a tensão de cisalhamento na superfície da membrana; desenvolvimento de equipamentos com pulso de gases (ar ou nitrogênio) para remover a camada aderida à membrana e reduzir a polarização de concentração (BRIÃO, 2007).

Os principais parâmetros de operação que afetam diretamente o *fouling* da membrana são: a temperatura, o fluxo de permeado, a pressão, a concentração de alimentação e a configuração do equipamento (CHERYAN, 1986).

Em geral, o aumento da temperatura faz com que haja um aumento no fluxo de permeado, devido à redução da viscosidade do fluido processado. O aumento da temperatura ocasiona também o aumento da difusividade do soluto e, conseqüentemente um aumento na taxa de transporte de solutos através da membrana. Assim, para se obter altos fluxos de permeado e menor *fouling*, o ideal seria operar a temperaturas mais elevadas (RENNER e ABD EL-SALAM, 1991).

O fluxo de permeado aumenta com o aumento da pressão até que a camada gel formada sobre a superfície da membrana alcance uma concentração limite. Nesse ponto, o fluxo se torna independente da pressão, ficando aproximadamente constante, denominado fluxo limite. Um aumento de pressão acima deste ponto, resulta em um decréscimo do fluxo de permeado, devido à compactação da camada gel formada, aumentando a colmatagem da membrana, que se torna menos permeável à água (SOUZA, 2007).

O aumento da concentração de sólidos na solução de alimentação causa um aumento na sua viscosidade e densidade, resultando em uma diminuição da difusividade do soluto. Assim, à medida que o fator de concentração aumenta o fluxo de permeado tende a diminuir e, teoricamente, o

fluxo será zero quando a concentração de alimentação for igual à concentração da camada gel formada durante o processo (FARRO, 2003).

O aumento da velocidade tangencial aumenta a taxa de permeação, pois provoca maior turbulência do fluido próximo à superfície da membrana, arrastando os sólidos acumulados e, dessa forma, reduzindo a espessura da camada limite de polarização. Em outras palavras, o aumento da velocidade tangencial promove uma limpeza parcial da superfície da membrana, removendo as moléculas que são continuamente depositadas, aumentando assim, o fluxo de permeado. Este constitui um dos métodos mais simples e efetivos de controlar o efeito da polarização de concentração (RIBEIRO *et al.*, 2005; PESSOA JR. e KILIKIAN, 2005; ATRA *et al.*, 2005).

Uma limpeza química periódica da membrana é necessária para remover a camada de material que é depositada em sua superfície, no final dos processos. O intervalo de tempo com que esta limpeza deve ser efetuada é dependente de uma série de fatores, tais como: o tipo de membrana e sua configuração, as condições de operação (fluxo permeado, pressão, temperatura), composição e propriedades do fluido processado. Esta limpeza é realizada de forma a devolver à membrana suas características iniciais, ou seja, sua permeabilidade, sem que ocorra um deterioramento da mesma. Mesmo com a limpeza química, a recuperação do fluxo permeado nunca é total.

A eficiência da limpeza é usualmente medida determinando a porcentagem recuperada do fluxo original, que não deve ser menor do que 95%. Quando o valor do fluxo permeado, após sucessíveis ciclos de limpeza, cair abaixo de um valor crítico predeterminado (que varia de caso a caso), deve-se proceder à substituição das membranas (CHACÓN-VILLALOBOS, 2006; HEBERT *et al.*, 2006; PESSOA JR. e KILIKIAN, 2005; RENNER e ABD EL-SALAM, 1991).

Assim, a redução do *fouling* e o desenvolvimento de um eficiente procedimento de limpeza das membranas são fundamentais para que o processo tenha um desempenho satisfatório.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

O caldo de cana foi obtido através da moagem de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) da região de Morretes, apresentando maturação entre média a tardia, sem passar pelo processo de queima da cana.

Foram utilizados dois lotes de cana, sendo que o primeiro lote (Lote I) foi obtido através da moagem da cana logo após o corte, e o segundo lote (Lote II), foi obtido após o armazenamento da cana por 6 dias. A temperatura ambiente e a temperatura no interior dos feixes de cana e a umidade relativa (UR) do ar foram monitoradas por termo-higrômetro digital INCOTERM com precisão da temperatura de 1°C e 5% UR.

A moagem da cana foi realizada por esmagamento em moenda instalada em carrinhos ambulantes de garapa, transportada em bombonas plásticas, totalizando um volume de aproximadamente 80 litros de caldo.

Os caldos foram separados em volumes menores, aproximadamente 4 litros cada, previamente filtrados em filtros de celulose com microfuros para retirar as sujidades maiores e em seguida as amostras foram congeladas até o preparo para cada ensaio.

3.2 PLANEJAMENTO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental utilizado foi condicionado a um lote de cana-de-açúcar, avaliando a influência de duas variáveis, temperatura e pressão (Tabela 3.1) na clarificação.

TABELA 3.1 – VALORES UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Variável	-1	0	+1
Temperatura (°C)	50	60	70
Pressão (bar)	0,4	0,5	0,6

Os experimentos foram realizados aleatoriamente seguindo um delineamento fatorial 2^2 com quatro repetições no ponto central (PC) conforme a Tabela 3.2, totalizando 34 amostras para a realização das análises.

O planejamento fatorial permite a variação das variáveis independentes em todos os níveis, permitindo assim a combinação de todas variáveis e sendo possível medir os efeitos ou influências de uma ou mais variáveis na resposta (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

TABELA 3.2 – MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5 (PC)	0	0
6 (PC)	0	0
7 (PC)	0	0
8 (PC)	0	0

Os dados foram estatisticamente analisados por Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância. A análise envolveu a comparação das médias dos tratamentos pelo teste de Tukey (5% de significância) quando houve diferença entre as médias. Também foram realizados testes de homogeneidade de Bartlett, a fim de verificar se há tendência dos resultados.

Os resultados das análises realizadas foram visualizados através de superfície de resposta, onde pode-se observar a influência dos parâmetros (temperatura e pressão) sobre as características (cor, pH, °Brix, POL, viscosidade, turbidez) dos caldos resultantes do processo de MF.

Os experimentos foram realizados aleatoriamente a fim de impedir que fatores indesejáveis e desconhecidos mascarassem os efeitos estudados, pois a probabilidade de um desses fatores influenciarem na resposta é a mesma para todas, minimizando o efeito (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1007). O *software* utilizado nas análises estatísticas foi o STATISTICA 7.0 (StatSoft, Tulsa, OK, USA) e o Origin 50.

3.3 MEMBRANA CERÂMICA

A membrana utilizada foi tubular assimétrica, modelo comercial da FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS® composta de sete canais em forma de estrela, conforme ilustra a Figura 3.1:



FIGURA 3.1 – MEMBRANA TUBULAR COM CANAIS ESTRELADOS.
 FONTE: FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS, 2008a.

A Tabela 3.3 apresenta as informações referentes à membrana cerâmica utilizada:

TABELA 3.3 – CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA UTILIZADA.

PROPRIEDADES DA MEMBRANA	VALORES
Material constituinte	Cerâmico: $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Comprimento (cm)	60,0
Diâmetro externo (cm)	2,0
Nº. de canais	7
Diâmetro interno do canal (cm)	0,26
Porosidade média (%)	35,0
Diâmetro médio dos poros do filme (μm)	0,44
Diâmetro médio dos poros do suporte (μm)	3,0

FONTE: FAIREY INDUSTRIAL CERAMICS, 2008b.

3.4 UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO

O equipamento de microfiltração foi desenvolvido para pesquisas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPR), construído em parceria com a empresa Carl Arms Comércio de Componentes Industriais LTDA, localizada em Pinhais, região metropolitana de Curitiba. A Figura 3.2 abaixo ilustra o sistema utilizado na microfiltração.

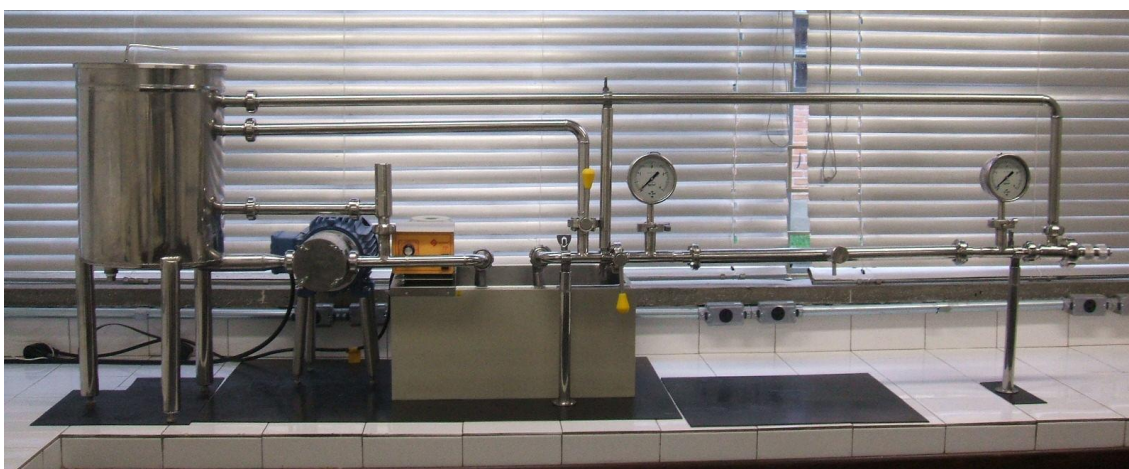


FIGURA 3.2 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO, EMULTEC – UFPR.

O tanque de alimentação apresenta capacidade de armazenamento de 20 litros. Para evitar a entrada de ar pelo duto de sucção da bomba, um volume mínimo, em torno de 2 litros, é necessário manter durante a operação.

O sistema de bombeamento da solução é composto de uma bomba de deslocamento positivo de engrenagens associada a um inversor de frequência.

O sistema de aquecimento foi desenvolvido aproveitando um banho de aquecimento disponível. O aquecimento é externo ao tanque de alimentação, feito a partir de uma serpentina imersa em banho de aquecimento modelo QUIMIS Q215. O controle da temperatura é feito a partir da medida direta da temperatura da solução no interior do tanque. O procedimento de operação do equipamento foi desenvolvido por DA SILVA (2009).

O ajuste da pressão do sistema é efetuado a partir do estrangulamento exercido pela válvula micrométrica do tipo agulha, sendo monitorado pelos

manômetros de linha P1 e P2. O valor de pressão é estabelecido a partir da média observada nos manômetros, conforme a Equação 3.1.

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (3.1)$$

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento de clarificação utilizando membranas cerâmicas foi realizado no módulo de microfiltração, que utiliza os princípios da filtração tangencial, em batelada e sem reciclo do permeado, não causando concentração do mesmo.

A vazão obtida pela bomba foi de 1000 L/h, com frequência máxima de 60 Hz. Cada batelada de processamento foi alimentada com 4 litros de caldo de cana.

Inicialmente, com a membrana limpa, operou-se o conjunto com água deionizada nas condições de referência por trinta minutos, fazendo-se a coleta do fluxo de permeado por dois minutos e tomando medidas a cada 30 segundos. Essa medida foi feita em triplicata. Desta forma foi possível avaliar a condição de limpeza da membrana, sempre comparando estes valores com os de fluxo através da membrana realizados nos ensaios anteriores e nas mesmas condições.

Após a verificação do fluxo com a membrana limpa ajustou-se o sistema para as condições operacionais do ensaio. O sistema deve operar por trinta minutos para ambientar a membrana, a pressão e a temperatura fixadas para o ensaio. O cálculo do valor de fluxo faz-se pela Equação 3.2 (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006).

$$J(t) = \frac{\Delta m}{A_M \times t} \quad (3.2)$$

Onde:

$J(t)$ é o valor de fluxo de permeado (kg/m².h);

Δm é a massa de permeado coletada durante o tempo (kg);

A_M é a área superficial da membrana (m²) conforme a Tabela 3.2;

t é o tempo na qual foi registrada a massa (h).

Todos os ensaios foram realizados de acordo com o delineamento e foram retirados aproximadamente 2 litros de permeado, sendo que o retentado também foi coletado e armazenado para a realização das análises.

Para a determinação do fluxo do permeado de caldo, foram realizadas medidas de massa a cada 30 segundos em um intervalo de 5 minutos. Após esse tempo, foram realizadas medidas a cada 1 minuto até o volume desejado. O método utilizado para determinar o fluxo foi por gravimetria, utilizando-se uma balança analítica de 0,1 g de precisão na saída do fluxo.

Procedeu-se primeiramente todas as clarificações. As amostras de caldo bruto, clarificado e retentado foram então conservadas sob congelamento para posterior realização das análises físico-químicas.

3.6 LIMPEZA DA MEMBRANA

A limpeza foi realizada após cada ensaio, em sistema CIP (*clean in place*), para preservar a membrana e recuperar a permeabilidade da mesma.

A temperatura de limpeza da membrana foi de 70°C e pressão de 0,4 bar, na seguinte seqüência por 30 minutos em cada etapa:

- Água deionizada;
- Solução de NaOH de 1% m/v;
- Água deionizada;
- Ácido cítrico a 0,8% m/v.

A metodologia de limpeza foi determinada após testes preliminares a fim de não danificar a membrana. O fluxo estabelecido para considerar membrana limpa foi de no mínimo 400 kg/m².h.

A verificação desse fluxo foi realizada, antes de cada operação, a 30°C com água deionizada por 30 minutos e 0,4 bar de pressão.

3.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises foram realizadas no caldo de cana bruto, no caldo clarificado e no caldo retentado a fim de determinar as características de cada produto e avaliar se houve diferença entre eles em sua composição.

3.7.1 Sólidos solúveis totais (° Brix)

Foram realizadas por leitura direta em refratômetro de bancada. Quando necessário, foi realizada a correção da temperatura para 20°C, seguindo a tabela do ANEXO.

3.7.2 Determinação de pH

A leitura do pH foi realizada em pHmetro digital da GEHAKA modelo PG 1800 de precisão 0,01 pH após calibração com as soluções tampão de pH 7,0 e 4,0 (IAL,1985).

3.7.3 Cor ICUMSA

A medida de cor ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) é a expressão do índice de absorvância de uma solução açucarada multiplicada por 1000. Primeiramente, as amostras de caldo de cana foram diluídas para 1° Brix, e para as amostras de caldo retentado, foram filtradas antes da diluição devido à maior sujidade. Em seguida, fez-se a correção do pH para $7,0 \pm 0,05$ com solução de ácido clorídrico ou soda 0,05N.

A leitura da absorvância foi realizada em um espectrofotômetro PRO-ANÁLISE UV 1600/1800 a 420nm, em uma cubeta de 1cm e, utilizando água deionizada como branco. A cor ICUMSA do caldo foi calculada utilizando a Equação 3.3.

$$\text{Cor ICUMSA (IU)} = \frac{\text{Abs}}{b \times c} \times 1000 \quad (3.3)$$

Onde:

Abs = absorvância da solução (a 420nm);

b = comprimento da cubeta;

c = concentração de sacarose.

As taxas de remoção de cor foram calculadas através da Equação 3.4:

$$\text{TR} = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

TR = taxa de remoção de cor

L_i = leitura de cor no caldo de cana

L_f = leitura de cor no caldo de cana clarificado

3.7.4 Determinação de Turbidez

A medida foi realizada em turbidímetro Microprocessado DLM 2000B DEL LAB, e capilar modelo SCHOTT CT 52 com uso de um capilar 513 – 10 n. 100, localizada no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA da UFPR).

A medida de turbidez baseia-se na comparação da intensidade de luz dispersa por uma suspensão padrão de referência sob as mesmas condições. Quanto mais alta a intensidade de luz dispersa, maior a turbidez. As amostras foram diluídas quando necessário. A unidade de medida de turbidez é dada em Unidades Nefolométricas de Turbidez (NTU). As taxas de remoção de turbidez foram calculadas através da Equação 3.5:

$$\text{TR} = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

TR = taxa de remoção de turbidez;

L_i = leitura de turbidez no caldo de cana;

L_f = leitura de turbidez no caldo de cana clarificado;

3.7.5 Determinação de Viscosidade

A viscosidade (μ) foi determinada por escoamento capilar nº 150 em equipamento SCHOTT CT 52 a partir da Equação 3.6. As amostras foram submetidas a mesma temperatura experimental de clarificação.

$$\mu = K \times t \times \rho \quad (3.6)$$

Onde:

$K = 0,035 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (constante do capilar nº 150);

t = tempo de escoamento em s;

$\rho = \frac{m}{V}$ densidade em g/mL.

A massa foi determinada em balança analítica de precisão $1,0 \times 10^{-4}$ g e o volume determinado por meio de picnômetro de 50 mL, sendo assim, determinada a densidade.

3.7.6 Determinação de cinzas por incineração

As cinzas foram determinadas pelo método AOAC 900.02 (1996). As amostras foram pesadas em balança analítica OHAUS – Adventure de precisão 0,0001g e determinadas a partir da Equação 3.7.

$$\% \text{ Cinzas(m/m)} = \frac{100 \times N}{P} \quad (3.7)$$

Onde:

N = massa de cinzas em g;

P = massa da amostra em g.

3.7.7 Determinação de Minerais

A determinação de minerais (K, Na, Fe, Zn, Mn, Mg, Ca, Cu) foi realizada por espectrômetro de duplo feixe de absorção atômica (VARIAN/SPECTRA AA-100-200), faixa de comprimento de onda de 185 a 900 nm, localizada no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA/UFPR).

As amostras foram preparadas por digestão ácida para eliminar os compostos orgânicos. As vidrarias foram lavadas em solução de ácido nítrico 20% a fim de evitar contaminação de uma amostra para outra.

3.7.8 Pol

O Pol é a medida das substâncias totais polarizáveis e representa o percentual, em massa, de sacarose no caldo. A determinação de Pol, sugerida Manual da CONSECANA (2007), foi feita por leitura sacarimétrica em polarímetro com lâmpada de sódio e determinada pela Equação 3.9, quando necessário, fez-se a correção da temperatura de acordo com a Equação 3.8 .

$$L_C = L_S (1 + 0,000255 (T - 20)) \quad (3.8)$$

$$\text{Pol\% Caldo} = L_C (0,2605 - 0,0009882 \times B) \quad (3.9)$$

Onde:

L_C = leitura sacarimétrica corrigida;

L_S = leitura sacarimétrica;

T = temperatura da amostra;

B = Brix caldo.

As amostras de caldo não clarificado por membranas foram clarificadas com acetato de chumbo (1,5 g/ 100 mL), utilizando-se o sobrenadante.

Quando não havia possibilidade da realização da leitura desse sobrenadante, diluiu-se em partes iguais, volume/volume, e multiplicou-se o valor da leitura por 2.

3.7.9 Pureza

A pureza do caldo determina a qualidade da matéria-prima para se recuperar o açúcar. Essa análise foi determinada a partir do Pol, de acordo com a Equação 3.10. Quando não havia possibilidade da realização do caldo clarificado e diluído, a pureza (pza) assumida foi de 65%, de acordo com a CONSECANA (2007). A pureza representa o percentual de sacarose presente nos sólidos totais dissolvidos no caldo.

$$Pza = \frac{100 \times Pol\%Caldo}{B} \quad (3.10)$$

3.7.10 Microscopia eletrônica da membrana cerâmica

A amostra da membrana cerâmica foi submetida a uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo JEOL – JSM 6360 LV, a fim de visualizar a estrutura dos poros da membrana.

A amostra foi submetida a uma metalização, realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares de clarificação de caldo de cana definiram os parâmetros de operação da clarificação e a metodologia da limpeza da membrana cerâmica. As variáveis temperatura e pressão foram testadas e definidas após clarificações com caldo de cana adquiridos na região de Curitiba.

O processo de separação por microfiltração, geralmente não ultrapassa 3 bar de pressão. Como o equipamento de MF e a membrana não haviam sido utilizados para clarificação de produtos complexos, como o caldo de cana, então operou-se a pressões mais baixas. A máxima pressão operada nos testes preliminares foi de 0,8 bar, porém observou-se que o fluxo apresentou rápido decaimento, não atingindo a massa esperada e também ocorreu maior dificuldade de limpeza da membrana.

A limpeza da membrana também foi estudada a fim de determinar a melhor metodologia que não danificasse a membrana. Primeiramente a limpeza foi realizada apenas com água deionizada, sem adição de qualquer produto químico, mas o tempo de limpeza da membrana foi muito alto, inviabilizando o processo, pois a clarificação durava 10 minutos e a limpeza durava o restante do dia.

Outra alternativa testada foi por ultrassom, mas apresentou desgaste da membrana em suas extremidades. Esse desgaste poderia afetar a eficiência da membrana alterando o fluxo e prejudicando sua clarificação. O método de limpeza escolhido foi então alternar água deionizada com ácido cítrico e hidróxido de sódio, após cada ensaio.

A fim de visualizar a utilização do caldo clarificado como matéria-prima e verificar se a quantidade de açúcares permaneceria no caldo para produção de outros produtos, o caldo permeado foi submetido a aquecimento até a formação da caramelização dos açúcares. O caldo retentado também foi

submetido ao aquecimento. Ocorreu a caramelização nos dois caldos. O caldo clarificado resultou em produto mais claro que o retentado, como era esperado.

Para confirmar se a sacarose não alterou durante a clarificação foi realizada uma análise cromatográfica de quebra de açúcares, essa análise mostrou que os açúcares permaneceram nos caldos permeado e retentado,

Dessa forma foram determinadas as condições de operação da clarificação e a metodologia de limpeza da membrana cerâmica.

4.2 MATÉRIA-PRIMA

A obtenção do caldo de cana foi de acordo com a metodologia citada no item 3.1. A temperatura ambiente média na estocagem da cana foi de 18,9°C, atingindo temperatura média no interior dos feixes de 19,6°C e UR do ar em 52%.

Observou-se que após o sexto dia de estocagem, houve um aumento dos sólidos solúveis (°Brix), $13,93 \pm 0,03$, em relação ao caldo moído logo após a colheita ($11,3 \pm 0,11$), apresentando coeficiente ajustado $R^2 = 0,99$, porém diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey.

Foi observado diminuição do pH, passando de $4,5 \pm 0,01$ (Lote I) para $4,42 \pm 0,01$ (Lote II), com coeficiente de determinação ajustado $R^2 = 0,94$. Esses parâmetros foram determinados antes do congelamento.

4.3 MEMBRANA CERÂMICA

A membrana cerâmica de múltiplos canais foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de avaliar a configuração dos poros. A microscopia confirmou que existem poros de diferentes tamanhos, apresentando, assim, configuração assimétrica.

Essa visualização dos poros explica a informação do tamanho dos poros fornecida pelo fabricante, uma vez que informa o tamanho médio da camada seletiva de 0,44 μm de diâmetro, confirmando a variação de tamanho.

A Figura 4.1 apresenta a estrutura da membrana visualizada por meio de MEV em diferentes aumentos.

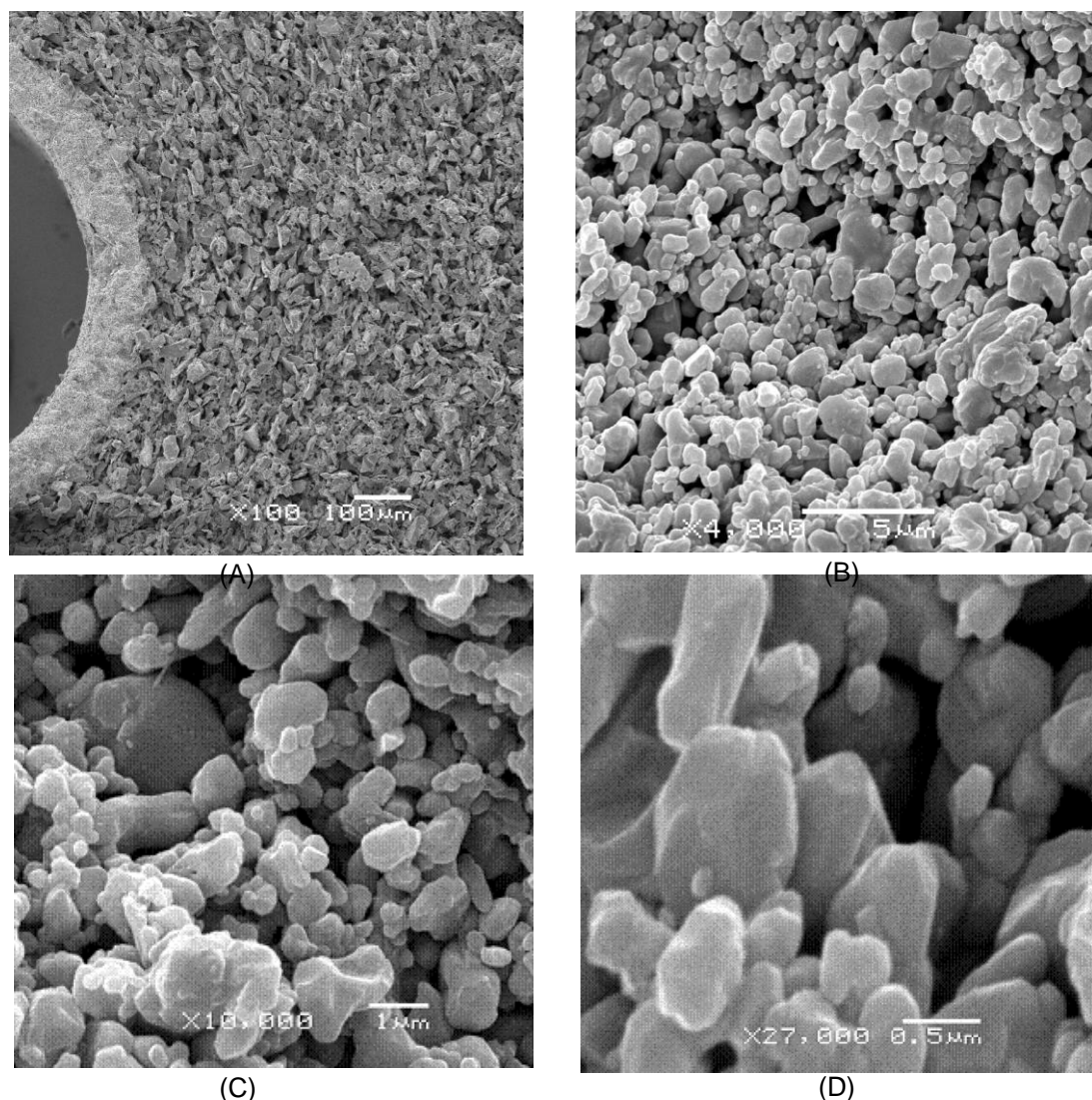


FIGURA 4.1 – VISUALIZAÇÃO DO TAMANHO DOS POROS NOS DIFERENTES AUMENTOS.

A configuração assimétrica da membrana permite então a retenção de partículas maiores que $0,44 \mu\text{m}$ como impurezas e microrganismos, que apresentam tamanhos que variam de 1 a $10 \mu\text{m}$, podendo interferir na remoção da turbidez do caldo permeado, na qualidade do caldo ou ainda causando entupimento dos poros.

Essa variação no tamanho dos poros pode dificultar a limpeza da membrana caso partículas fiquem retidas nos menores poros, diminuindo a recuperação do fluxo.

Além da variação dos poros, deve-se levar em consideração que existam poros sem saída ou com restrição da passagem de permeado (HABERT *et al.*, 2006), podendo assim, reter partículas que deveriam passar com facilidade e também dificultar a limpeza, diminuindo a recuperação do fluxo.

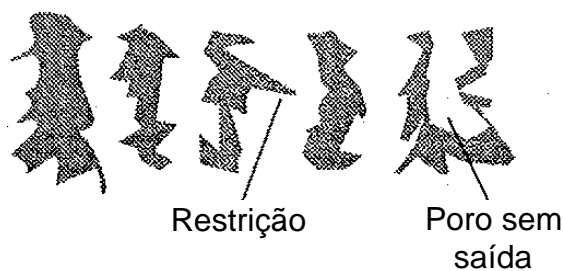


FIGURA 4.2 – COMPARAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DA MEMBRANA.
FONTE: HEBERT *et al.*, 2006.

4.4 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

A clarificação do caldo de cana foi realizada na unidade experimental de microfiltração por membrana cerâmica, com múltiplos canais, de acordo com os procedimentos operacionais descritos por DA SILVA (2009).

A coleta de caldo permeado foi realizada até que fosse atingido aproximadamente 2 kg de permeado. O menor tempo para atingir a massa para o Lote I foi o experimento 3, levando 11 minutos, e para o Lote II, o Experimento 4, levando 9 minutos para clarificação, ambos experimentos a temperatura de 70°C.

A Tabela 4.1 mostra os tempos de permeação atingidos para cada ensaio.

TABELA 4.1 – TEMPO DE PERMEAÇÃO PARA CADA ENSAIO.

Experimentos	Lote I (min)	Lote II (min)
1	15	14
2	13	13
3	11	10
4	12	9
5	12	12
6	11	12
7	15	12
8	11	11

Em geral, altas temperaturas aumentam o fluxo de permeado, devido a redução da viscosidade (RENNER e ABD EL-SALAM, 1991). Observando a viscosidade nos experimentos 3 (Lote I) e 4 (Lote II), não foram os menores valores encontrados, 0,85 cP e 0,81 cP, respectivamente. Apesar dos menores tempos de permeação ter sido ocorrido em altas temperaturas, as viscosidades não tiveram comportamento de acordo com a literatura.

Os experimentos foram realizados aleatoriamente a fim de não causar nenhuma tendência nos resultados. Os fluxos para os caldos foram determinados a partir da Equação 3.2. As Figuras 4.3 (A) e (B) apresentam o comportamento dos fluxos dos caldos permeados.

O perfil da queda do fluxo gerado, mostra que ocorreu grande decaimento no fluxo nos instantes iniciais e com o passar do tempo o fluxo de permeado foi se estabilizando ao longo do tempo.

A partir da visualização dos resultados gerados pelos dados da coleta de caldo permeado, foi possível observar certa elevação de fluxo no sexto minuto de clarificação, independente da temperatura e da pressão de operação. Essa elevação ocorreu de forma repetitiva e sem interferência na operação do sistema.

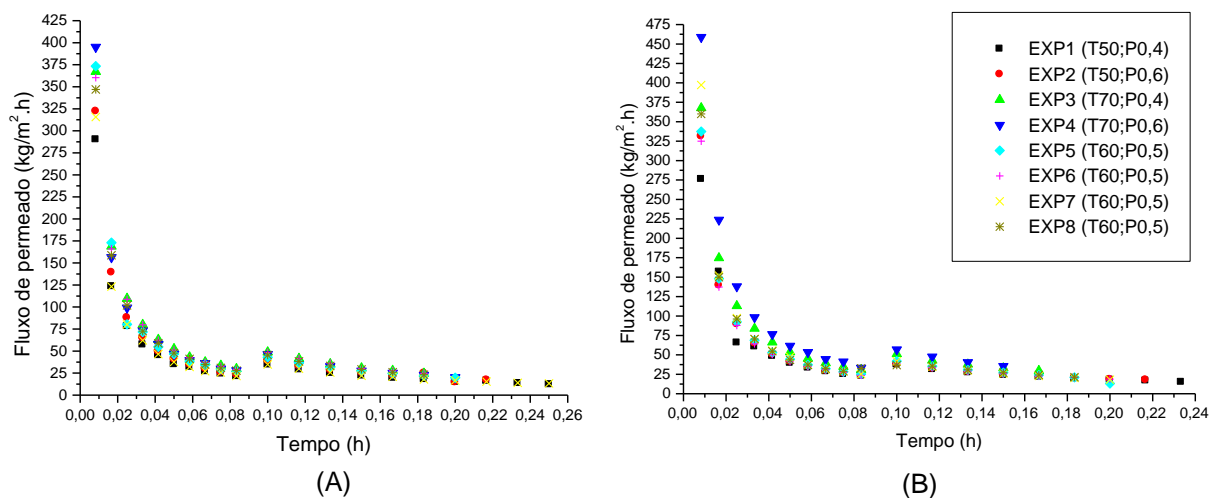


FIGURA 4.3 - COMPORTAMENTO DO FLUXO NA CLARIFICAÇÃO (A) LOTE I; (B) LOTE II.

Esse comportamento do fluxo pode ser justificada pela possibilidade de um arraste das sujidades superficiais influenciada pelo fluxo tangencial, característica esta que possibilita a autolimpeza (HABERT *et al.*, 1997; DAIRY PROCESSING HANDBOOK, 1995) e retarda o entupimento dos poros (PAULSON *et alii.*, 1984).

A elevação no fluxo de operação também foi visualizada operando o sistema com água deionizada, nas mesmas condições experimentais que os caldos foram submetidos.

O mesmo comportamento foi observado, podendo-se concluir que essa elevação do fluxo ocorre independente da solução permeada. Acredita-se que este fenômeno ocorra após um equilíbrio entre a pressão, temperatura e a membrana, ocorrendo então a diminuição da camada de polarização, causando uma aumento razoável no fluxo do permeado pelo arraste de sujidades.

A Figura 4.4 (A) e (B) apresenta o comportamento com água em relação ao caldo de cana, que, de acordo com o esperado, a água apresentou valores de fluxos maiores que o caldo de cana, que é uma solução complexa, com impurezas e materiais orgânicos.

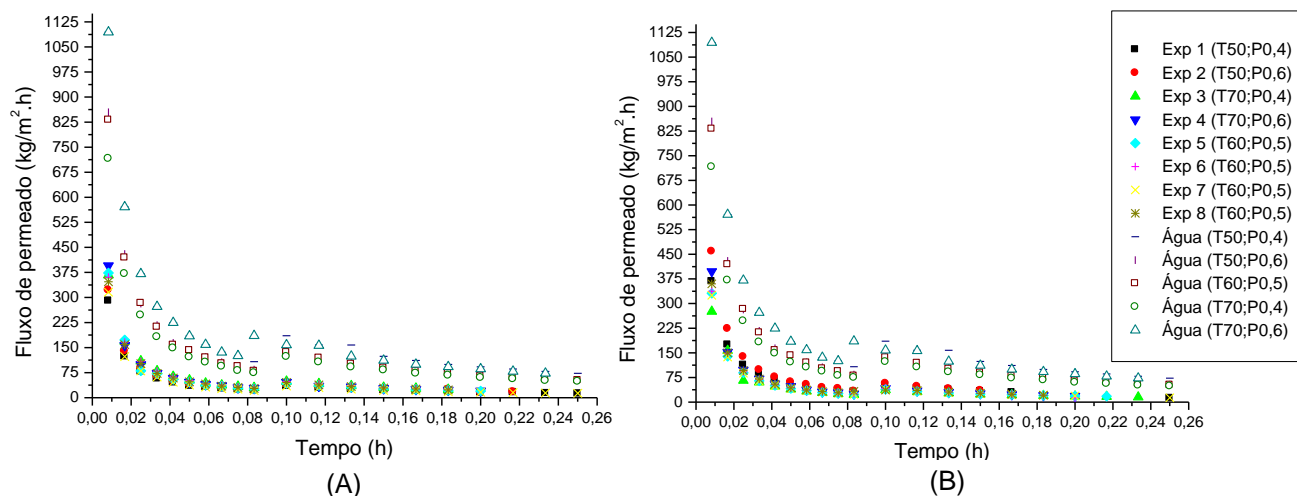


FIGURA 4.4 - COMPORTAMENTO DO FLUXO COM ÁGUA (A) LOTE I; (B) LOTE II.

A confirmação da semelhança do decaimento dos fluxos para os caldos e da solução pura se deu pela normalização dos gráficos (Figura 4.5 A e B), onde a sobreposição dos fluxos indica que o comportamento é semelhante.

A tendência dos gráficos demonstrou que independentes da pressão e da temperatura de clarificação, houve o mesmo comportamento no decaimento do fluxo ao longo do tempo indicando que não há influência desses parâmetros no processo, tornando então o fator tempo, o parâmetro determinante da escolha do melhor parâmetro de processo.

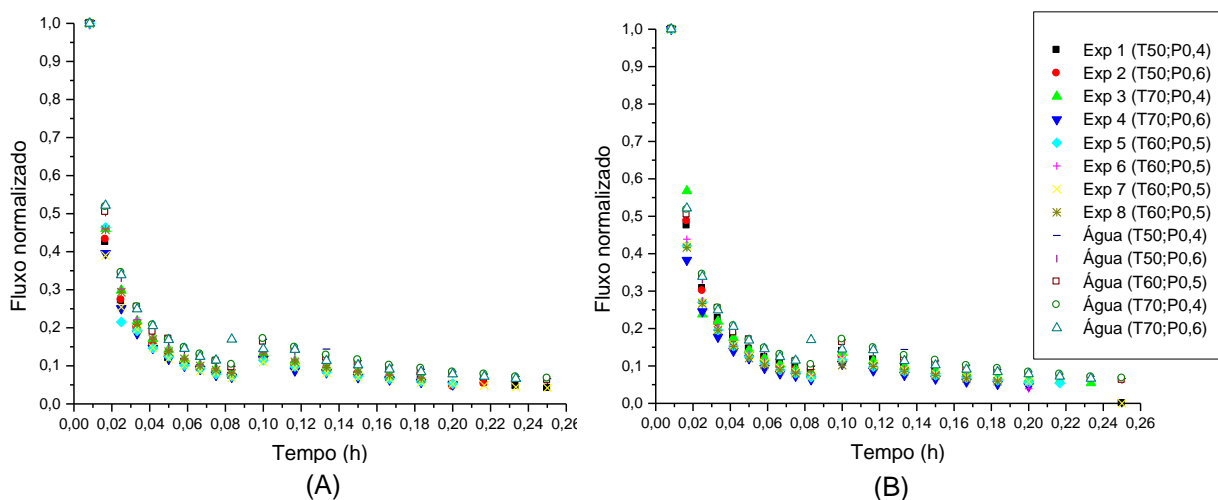


FIGURA 4.5 - COMPORTAMENTO DO FLUXO NORMALIZADO (A) LOTE I; (B) LOTE II.

Os comportamentos semelhantes dos fluxos nos dois lotes demonstram que há boa repetibilidade de operação do equipamento e comportamento de clarificação do fluxo.

DA SILVA (2009) operou o mesmo equipamento de microfiltração com solução de pectina em diferentes concentrações, mas não visualizou esse comportamento de elevação do fluxo.

A limpeza da membrana foi realizada de acordo com a metodologia estabelecida, sempre após a clarificação e obedecendo a condição de que o fluxo inicial com a água é maior que $400 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o comportamento da limpeza da membrana nas condições estabelecidas após cada ensaio realizado.

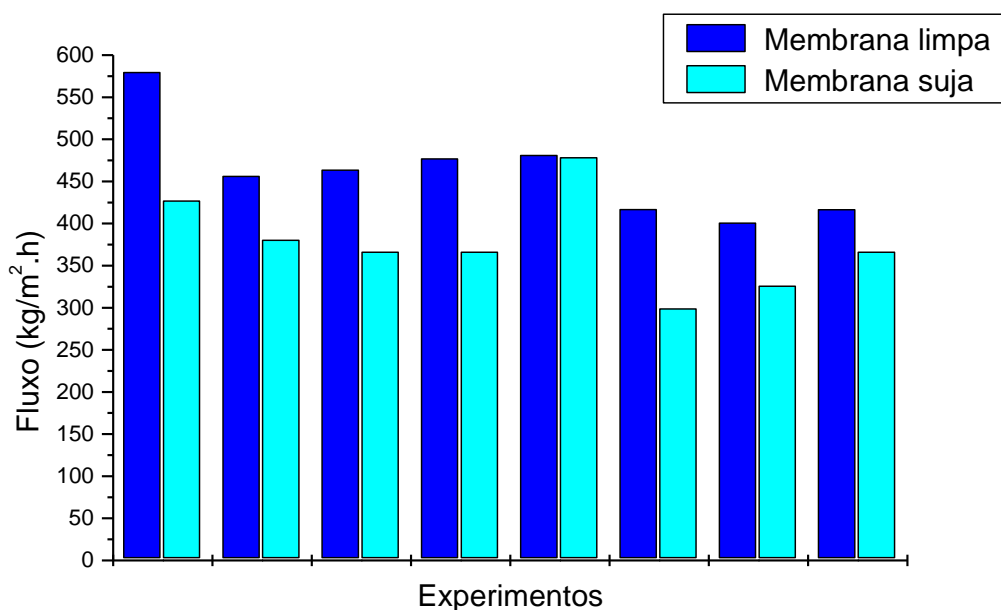


FIGURA 4.6 - COMPORTAMENTO DA LIMPEZA APÓS CLARIFICAÇÃO DO LOTE I.

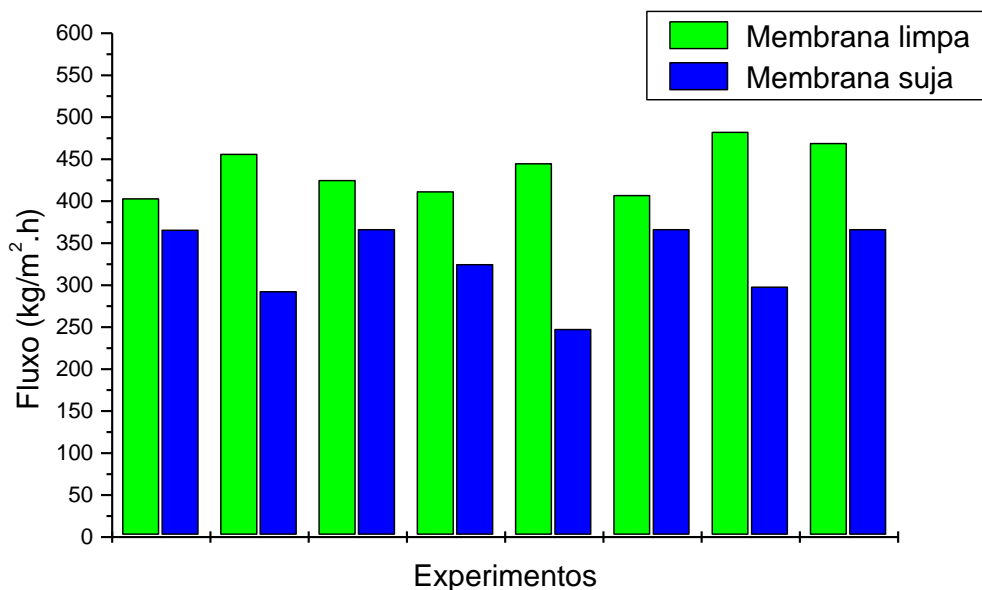


FIGURA 4.7 - COMPORTAMENTO DA LIMPEZA APÓS CLARIFICAÇÃO DO LOTE II.

No entanto observou-se que a limpeza não segue um padrão na reconstituição do valor do fluxo, pois como foi observada por MEV, a membrana apresenta configuração assimétrica, dificultando a limpeza.

Apesar dessa configuração e pelo fato do caldo de cana ser uma solução complexa, não ocorreu o fenômeno de *fouling*, ou seja, entupimento total dos poros, permitindo a regeneração parcial do fluxo.

A alternativa de limpeza seria a retrolavagem, injeção de gases, como ar e nitrogênio, para remover a camada de sujidades aderida na membrana, que possibilitariam melhor limpeza dos poros (BRIÃO, 2007).

Conforme as corridas de clarificação ocorriam aleatoriamente, foi possível determinar o comportamento da membrana em relação a limpeza da membrana cerâmica.

Observou-se que ao iniciar a primeira clarificação com caldo de cana, o fluxo da membrana limpa apresentou o maior valor de fluxo, não sendo alcançado novamente ao longo dos procedimentos experimentais de clarificação, pois a membrana não havia sido utilizada para soluções mais complexas, como o caldo de cana. Portanto, a membrana cerâmica não apresentava nenhuma sujidade anterior que prejudicasse a permeação do caldo.

A primeira clarificação do Lote I apresentou queda de fluxo em mais de 100 kg/m².h em relação ao fluxo inicial da segunda clarificação. Nesse caso, a recuperação do fluxo foi de 78,78%, mas na maioria das limpezas, ocorreu recuperação do fluxo em mais de 100%, se comparado ao fluxo anterior.

A menor regeneração do fluxo para o Lote II foi de 91,52% e ocorrendo também a regeneração do fluxo acima de 100%, mostrando que não ocorreu o fenômeno de *fouling*.

Esses resultados mostram que a metodologia de limpeza foi eficaz na regeneração do fluxo.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA

A caracterização das principais propriedades do caldo de cana de cada lote está apresentada na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - CARACTERIZAÇÃO DO CALDO *IN NATURA*.

Propriedade	Caldo Lote I	Caldo Lote II
°Brix	11,3 ± 0,11	13,93 ± 0,03
pH	4,5 ± 0,01	4,42 ± 0,01
Cinzas (%)	0,13	0,16 ± 0,01
Cor (UI)	7008,96 ± 6,88	6508,44
Turbidez (NTU)	811,67 ± 1,67	741,67 ± 3,33
Pol	5,65 ± 0,18	6,03 ± 0,21
Pureza (%)	50,03 ± 0,53	43,3 ± 0,56

NOTA: Média ± Desvio Padrão da média.

Os resultados das análises físico-químicas indicaram variação entre os lotes, possivelmente devido ao tempo de estocagem da cana.

O valores de pH encontrados indicam que o caldo foi obtido de cana-de-açúcar de maturação tardia, com possível deterioração, pois apresentam valores de pH abaixo de 5,2 a 6,8 (LIMA *et al.*, 2001). A característica do caldo

de cana pode variar de acordo com a estação do ano, condições climáticas e variedade estudada.

Como pode ser observado na Tabela 4.2, o teor de sólidos solúveis apresentou pequeno aumento no valor após a estocagem apesar de serem abaixo dos valores encontrados pelos autores NOGUEIRA (2007) e HAMERSKI (2009), que encontraram valores acima de 17 °Brix sem especificação do tempo de maturação.

O tempo e temperatura de estocagem da cana-de-açúcar foram estudados por YUSOF *et al.* (2000), a fim de verificar a influência na qualidade do caldo de cana. Verificaram que a 27°C de armazenamento, houve aumento dos sólidos solúveis totais até o terceiro dia, indicando que a maturação pode ter continuado, porém, após esses três dias, houve decréscimo do valor, provavelmente devido à senescência da cana. O pH apresentou decréscimo no valor com o passar dos dias.

Nessa pesquisa os sólidos solúveis apresentaram aumento após 6 dias e diminuição do pH, em temperatura de 18,9°C.

A diminuição do pH em decorrência do tempo de estocagem foi significativa estatisticamente, pois a ANOVA indicou que são diferentes a 5% de significância.

O teor de sólido solúvel dos caldos *in natura*, após armazenamento, apresentou aumento no seu valor. Esse aumento foi significativo a 5% de probabilidade pela análise estatística indicando que os valores não são iguais.

O teor de sacarose (Pol) dos caldos de cana aumentou após período de estocagem e apresentaram-se estatisticamente diferentes a 5% de significância.

Já a pureza diminuiu após o sexto dia de estocagem, apesar do aumento do Brix. Por meio da ANOVA os valores de pureza para os experimentos foram estatisticamente diferentes entre si a 5% de significância.

O tempo de estocagem diminuiu a turbidez em 8,62% e conseqüentemente, apresentou menor valor da cor ICUMSA, com redução de 7,1 % em relação ao caldo antes da estocagem. Analisando estatisticamente as características de turbidez e a cor dos dois lotes, ambos variaram após tempo de armazenamento e são diferentes entre si.

Os níveis de cinzas não apresentaram diferença significativa a 5% pela ANOVA apesar da pequena variação do desvio padrão entre as amostras. RUPA (2008) avaliou as cinzas em 16 variedades e observou que elas variaram entre 0,1 e 7,0%, indicando a influência da variedade nas características da cana-de-açúcar.

De acordo com a variação das características dos caldos estudados, concluiu-se que o tempo de estocagem influenciou nas características do caldo de cana.

Alguns minerais foram quantificados por absorção atômica, como pode ser observado na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS DO CALDO *IN NATURA*.

Minerais (mg/L)	Caldo Lote I	Caldo Lote II
Ca	53,61 ± 7,77	33,64 ± 0,32
Cu	0,67 ± 0,01	0,54
Fe	4,51 ± 0,21	5,09 ± 0,05
Mg	77,16 ± 0,15	80,64 ± 0,47
Mn	2,57 ± 0,02	2,38 ± 0,01
K	459,06 ± 1,38	525,15 ± 1,63
Na	31,49 ± 0,26	26,56 ± 1,06
Zn	2,40 ± 0,15	2,25 ± 0,1

NOTA: Média ± Desvio Padrão da média.

DE BRITO *et al.* (2009) encontraram 6,23 ± 0,44 mg/L de Fe, 0,26 ± 0,04 mg/L de Zn, 738,4 ± 21,11 mg/L de K, 2,65 ± 0,18 mg/L de Mn e 2,51 ± 0,30 mg/L de Cu no caldo clarificado.

NOGUEIRA *et al.* (2009) avaliaram a quantidade de alguns minerais (Fe, K, P, Ca, Na, Cu, Mg, Mn, Zn) em 16 diferentes amostras de caldo de cana, de diferentes regiões. Os valores encontrados variaram entre 0,001 a 0,31 mg/mL de Fe, 0,071 a 0,115 mg/mL de K, 0,011 a 0,50 mg/mL de P, 0 a 0,045 mg/mL de Na, 0 a 0,045 mg/mL de Cu, 0,094 a 0,48 mg/mL de Mg, 0,006 a 0,29 mg/mL de Zn, 0,021 a 0,21 mg/mL de Mn e 0,14 a 0,70 mg/mL de Ca. Nesse trabalho foi discutido que a quantidade desses elementos varia de

acordo com a região, devido às características do solo, variedade da cana e adubação do canavial.

A quantificação dos minerais indica uma possível aplicação do caldo de cana como suplementação alimentar que pode ser utilizado por atletas ou pessoas que praticam atividade física, apesar de ser um alimento muito energético, pois o principal componente do caldo é a sacarose (FAVA, 2004).

Outra característica estudada foi a viscosidade dos caldos submetidos nas três temperaturas estudadas nos experimentos (50, 60 e 70°C). Observou-se que a viscosidade diminui conforme aumento de temperatura (Figura 4.8).

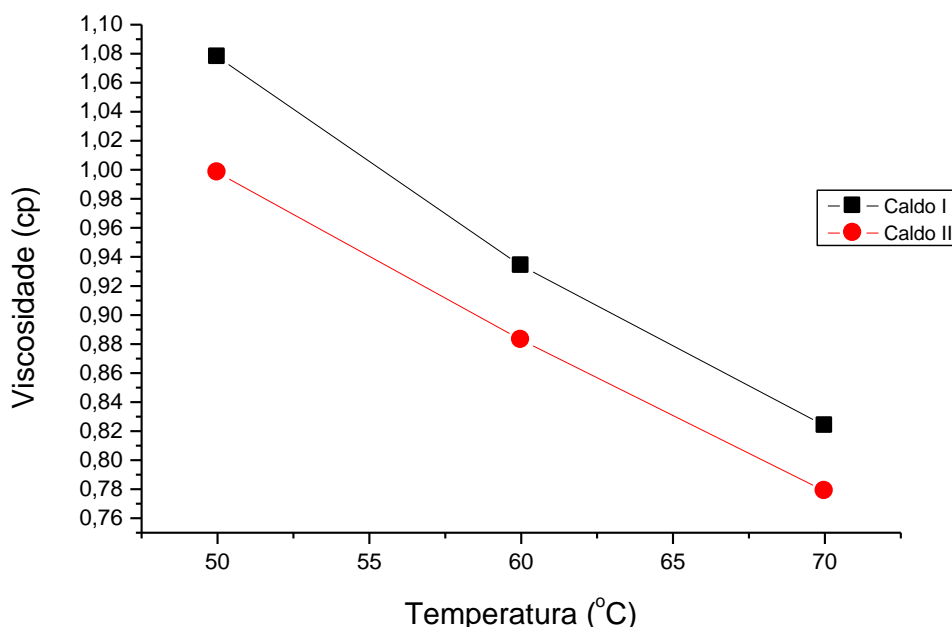


FIGURA 4.8 - COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE COM AUMENTO DA TEMPERATURA.

A viscosidade dos caldos apresentou valores aproximados de 1,08 e 0,82 cP ($1,06 \times 10^{-3}$ Pa.s e $8,2 \times 10^{-4}$ Pa.s, respectivamente) para o Lote I, a 50 e 70°C respectivamente e para o Lote II, 1,0 e 0,78 cP ($1,0 \times 10^{-3}$ Pa.s e $7,8 \times 10^{-4}$ Pa.s) nas mesmas temperaturas. O teste de hipótese da homogeneidade de variância é aceito, porém não são idênticas, mas compatíveis e passíveis de comparação.

O teste de Tukey indicou que, a 95% de confiança, as viscosidades são estatisticamente diferentes se comparadas à mesma temperatura. Os valores de viscosidade apresentaram coeficientes de determinação $R^2 = 0,99$.

As viscosidades apresentaram pequeno desvio, não apresentando nenhum *outlier*, como mostra a Figura 4.9, por meio de Box-plot.

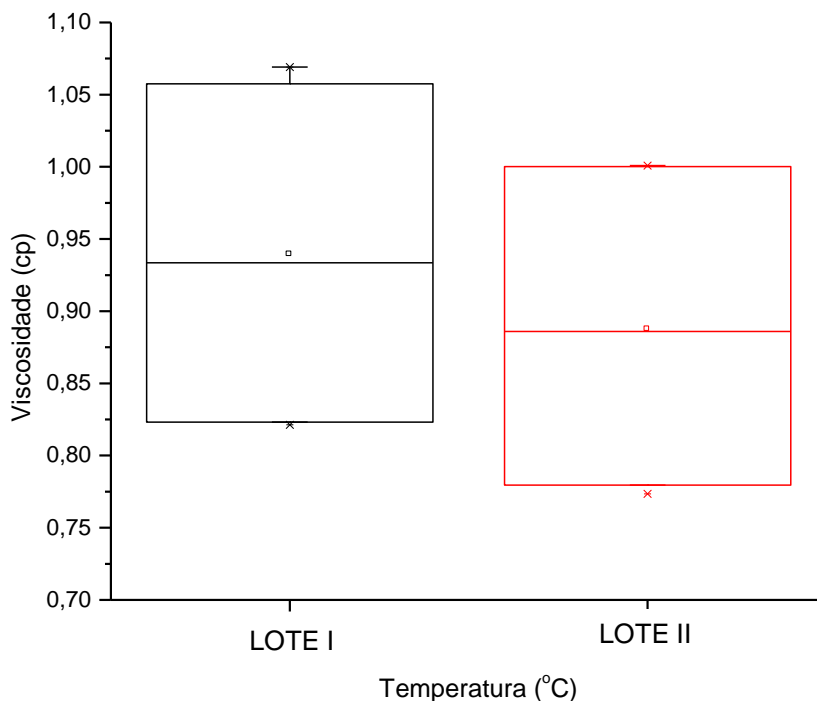


FIGURA 4.9 - COMPORTAMENTO DO DESVIO PADRÃO PARA A VISCOSIDADE.

Esses valores de viscosidade baixos indicam que o caldo de cana apresenta comportamento de fluido Newtoniano. Esse decaimento da viscosidade também foi observado por GASCHI (2008), onde as temperaturas variaram de 25 a 70°C.

A diminuição da viscosidade em alta temperatura facilitaria a permeação através da membrana. Porém nos ensaios e condições realizadas a variação de viscosidade não influenciou a remoção da cor e a diminuição da turbidez.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO PERMEADO E RETENTADO

A clarificação por microfiltração do caldo de cana resulta em dois caldos, permeado e retentado que foram caracterizados após descongelamento.

De acordo com os resultados obtidos relacionados nas Tabelas 4.3 e 4.4, não há relação direta da temperatura e pressão de operação nas características dos caldos entre os experimentos, pois não há comportamento nos resultados, se comparados entre eles. Os valores experimentais encontrados nas análises apresentaram-se comportados, pois apresentaram resíduos homogêneos.

4.6.1 Sólidos solúveis totais

Os valores de °Brix para o permeado variaram de 10,21 a 11,39 para o Lote I e para o Lote II, de 10,52 a 12,14. Observou-se aumento na variação do °Brix para o retentado do Lote I (10,32 a 12,04) e para o Lote II (10,65 a 12,54). Essa variação observada nos sólidos solúveis entre os experimentos e as matérias-primas (Tabela 4.1) deve-se ao processo de homogeneização dos lotes e a própria separação dos sub-lotes, podendo ter mais ou menos sujidades e compostos orgânicos.

A ANOVA foi realizada para os sólidos solúveis apenas para o caldo permeado dos experimentos de mesmo procedimento operacional, isto é, experimentos de mesma pressão e a temperatura nos dois lotes, pois é o produto de interesse a ser avaliado. Essa comparação indicou que apenas o Experimento 3 ($T = 70^{\circ}\text{C}$ e $P = 0,4$ bar) apresentou semelhança nos valores de Brix, com $R^2 = 0,99$ para todos os experimentos e 95% de confiança.

NOGUEIRA (2007), em seus experimentos de clarificação por MF, observou aumento nos sólidos solúveis para o caldo retentado e o permeado manteve-se constante em relação ao caldo de cana *in natura*.

4.6.2 pH

O pH apresentou variação entre 4,41 a 5,51 para o permeado do Lote I e de 4,71 a 5,15 para o Lote II. Os resultados para o retentado foram de 4,46 a 5,54 para o Lote I e 4,82 a 5,16 para o Lote II.

Observou-se que alguns valores foram maiores que o caldo *in natura*, esse comportamento também foi visualizado NOGUEIRA (2007). Da mesma forma, os valores de pH podem ter sido influenciados pela homogeneização dos lotes.

Os valores de pH também foram comparados entre os caldos permeados dos lotes, resultando em igualdade entre si apenas para o Experimento 5 (T = 60°C e P = 0,5 bar) a 5% de significância, apesar das réplicas do PC não terem sido iguais entre si.

4.6.3 Cinzas

A análise de cinzas resultou em valores que variaram entre 0,12 a 0,15 % para o permeado do Lote I e 0,11 a 0,17 % para o Lote II. Já os valores do retentado foram de 0,12 a 0,16 % para o Lote I e de 0,12 a 0,17 % para o Lote II. Comparando a matéria-prima *in natura* com os caldos resultantes dos dois lotes observou-se que os valores foram próximos à matéria-prima (0,13 a 0,16 %).

A análise de cinzas para os permeados foram avaliadas pela ANOVA a 5% de significância, apresentando coeficiente de determinação $R^2 = 0,99$ para todos os experimentos, mas apresentou diferença apenas entre o Experimento 7 (T = 60°C e P = 0,5 bar).

TABELA 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE I.

Caldo Permeado Lote I								
Propriedade	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
°Brix	10,26 ± 0,14 ^c	10,21 ± 0,14 ^c	10,67 ± 0,14 ^b	11,39 ± 0,14 ^a	10,24 ± 0,14 ^c	10,6 ± 0,14 ^b	11,3 ± 0,26 ^a	10,9 ^b
pH	4,83 ± 0,01 ^{bc}	5,1 ± 0,01 ^{bc}	5,51 ^a	4,57 ± 0,02 ^{cd}	4,41 ± 0,23 ^d	4,98 ^b	4,42 ^d	5,1 ^{bc}
Cinzas (%)*	0,15 ± 0,01 ^a	0,13 ± 0,01 ^a	0,14 ± 0,01 ^a	0,13 ± 0,01 ^a	0,13 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,02 ^a	0,12 ± 0,01 ^a	0,13 ^a
Cor (UI)	1548,08 ± 6,04 ^e	2008,3 ± 3,78 ^b	1637,65 ± 7,87 ^d	1873,69 ± 7,54 ^c	1602,66 ± 3,62 ^d	2041,68 ^b	1868,3 ± 11,9 ^c	2167,68 ± 17,2 ^a
Turbidez (NTU)	0,02 ^b	0,03 ^a	0,02 ^b	0,03 ^a	0,03 ^a	0,03 ^a	0,01 ^c	0,03 ^a
Viscosidade (cP)	0,9 ± 0,01 ^b	0,94 ^a	0,85 ^c	0,81 ^d	0,72 ^f	0,72 ^f	0,75 ^e	0,73 ^f
POL	7,17 ± 0,27 ^b	5,94 ± 0,17 ^{df}	8,8 ± 0,1 ^a	8,8 ± 0,1 ^a	6,38 ± 0,2 ^c	6,16 ± 0,14 ^{cd}	5,84 ± 0,2 ^{ef}	6,03 ± 0,13 ^{de}
Pureza (%)	69,94 ± 0,86 ^c	58,18 ± 0,54 ^e	82,49 ± 0,32 ^a	77,13 ± 0,31 ^b	62,32 ± 0,63 ^d	58,11 ± 0,44 ^e	51,68 ± 0,61 ^f	55,38 ± 0,39 ^e

Caldo Retentado Lote I								
Propriedade	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
°Brix	10,32 ± 0,14 ^d	10,74 ± 0,18 ^c	12,04 ^a	11,79 ± 0,2 ^{ab}	11,01 ± 0,18 ^c	10,94 ± 0,2 ^c	11,53 ± 0,26 ^b	11,6 ± 0,18 ^b
pH	4,82 ± 0,01 ^d	5,11 ^b	5,54 ^a	4,54 ± 0,01 ^e	4,46 ± 0,01 ^f	4,98 ^c	4,46 ± 0,01 ^f	5,11 ^b
Cinzas (%)*	0,16 ± 0,02 ^a	0,13 ± 0,01 ^a	0,16 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,02 ^a	0,16 ^a	0,12 ± 0,02 ^a	0,15 ± 0,01 ^a
Cor (UI)	10083,2 ± 6,32 ^g	11013,2 ± 23,32 ^e	11710,91 ± 28,7 ^c	11603,03 ± 20,7 ^d	9913,49 ± 15,1 ^h	13064,13 ± 11,5 ^a	10890 ± 6,98 ^f	12095,27 ± 13 ^b
Turbidez (NTU)	790 ± 2,89 ^e	1061,67 ± 1,67 ^a	826,67 ± 1,67 ^f	1063,33 ± 1,67 ^a	1006,67 ± 1,67 ^b	1026,67 ± 1,67 ^c	786,67 ± 1,67 ^e	953,33 ± 1,67 ^d
Viscosidade (cP)	0,98 ^a	0,97 ^b	0,87 ^c	0,86 ^d	0,76 ^e	0,78 ^e	0,77 ^e	0,77 ^e
POL	5,15 ± 0,19 ^d	6,98 ^{ab}	5,39 ± 0,21 ^c	5,57 ± 0,19 ^c	7,16 ^a	7,11 ^{ab}	4,96 ± 0,1 ^d	5,98 ± 0,17 ^b
Pureza (%)	49,98 ± 0,58 ^b	65 ^a	44,74 ± 0,6 ^d	47,22 ± 0,54 ^c	65 ^a	65 ^a	43,01 ± 0,29 ^d	51,56 ± 0,5 ^b

NOTA: Médias ± Desvio Padrão da média, seguidas de mesma letra na horizontal, não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.
 * Coeficiente de determinação $R^2 < 0,70$.

TABELA 4.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE II.

Caldo Permeado Lote II								
Propriedade	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
°Brix	10,52 ^f	10,79 ± 0,03 ^e	10,7 ± 0,03 ^e	11,72 ± 0,03 ^b	11,22 ± 0,03 ^d	11,31 ± 0,04 ^d	12,14 ± 0,03 ^a	11,51 ± 0,03 ^c
pH	5,0 ^c	4,85 ^f	4,81 ^g	5,05 ^b	4,93 ^d	4,88 ^e	5,15 ± 0,01 ^a	4,71 ^h
Cinzas (%)	0,13 ± 0,01 ^c	0,14 ^c	0,15 ^b	0,11 ^d	0,11 ^d	0,14 ^c	0,17 ^a	0,11 ^d
Cor (UI)	1590,4 ^d	1797,85 ± 3,75 ^b	1672,77 ± 3,97 ^c	1801,34 ± 3,94 ^b	1492,76 ^e	1864,85 ± 3,77 ^a	1857,42 ^a	1579,16 ± 3,88 ^d
Turbidez (NTU)*	0,03 ^a	0,03 ^a	0,02 ^b	0,03 ^a	0,03 ^a	0,02 ^b	0,02 ^b	0,03 ^a
Viscosidade (cP)	0,91 ^b	0,95 ^a	0,81 ^c	0,81 ± 0,01 ^c	0,73 ^e	0,73 ^{de}	0,74 ^d	0,74 ^d
POL	5,8 ± 0,17 ^b	5,8 ± 0,08 ^b	5,05 ± 0,1 ^d	5,78 ± 0,06 ^b	5,84 ± 0,16 ^b	5,13 ± 0,1 ^d	8,78 ± 0,18 ^a	5,43 ± 0,22 ^c
Pureza (%)	55,16 ± 0,53 ^b	53,79 ± 0,24 ^c	47,18 ± 0,32 ^f	46,8 ± 0,67 ^e	52,03 ± 0,47 ^d	45,36 ± 0,3 ^{ef}	72,29 ± 0,51 ^a	47,22 ± 0,64 ^f

Caldo Retentado Lote II								
Propriedade	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
°Brix	10,65 ± 0,03 ^d	11,49 ± 0,03 ^c	11,6 ± 0,03 ^c	11,96 ^b	11,76 ± 0,03 ^c	11,83 ± 0,03 ^{bc}	12,54 ± 0,07 ^a	12,07 ± 0,03 ^b
pH	5,0 ^{bc}	4,85 ^c	4,82 ^c	5,06 ± 0,01 ^{ab}	4,93 ^{bc}	4,88 ^c	5,16 ± 0,01 ^{ab}	4,84 ± 0,07 ^c
Cinzas (%)	0,12 ^e	0,16 ^a	0,15 ^b	0,15 ^b	0,13 ^d	0,16 ^a	0,17 ± 0,01 ^a	0,14 ^c
Cor (UI)	7743,14 ± 32,6 ^f	9727,16 ± 13,99 ^e	10589,62 ± 6,9 ^c	10824,72 ^b	8924 ^e	10505,48 ^d	11129,6 ± 4,15 ^a	10482 ± 3,97 ^d
Turbidez (NTU)	976,67 ± 1,67 ^d	1038,33 ± 1,67 ^b	1013,33 ± 1,67 ^c	941,67 ± 1,67 ^e	971,67 ± 1,67 ^d	980 ± 5,0 ^d	851,67 ± 1,67 ^f	1078,33 ± 1,67 ^a
Viscosidade (cP)	0,96 ± 0,01 ^a	0,98 ± 0,01 ^a	0,85 ^c	0,87 ^b	0,78 ^e	0,77 ± 0,01 ^e	0,79 ^d	0,77 ^e
POL	6,29 ± 0,12 ^c	6,82 ± 0,08 ^b	4,67 ± 0,16 ^f	5,6 ± 0,23 ^{de}	4,69 ± 0,17 ^f	5,23 ± 0,14 ^e	8,75 ± 0,18 ^a	5,42 ± 0,22 ^{de}
Pureza (%)	59,05 ± 0,36 ^c	65 ^b	40,24 ± 0,46 ^f	46,8 ± 0,67 ^d	39,9 ± 0,49 ^f	44,19 ± 0,42 ^e	69,8 ± 0,5 ^a	44,87 ± 0,62 ^{de}

NOTA: Médias ± Desvio Padrão da média, seguidas de mesma letra na horizontal, não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

* Coeficiente de determinação $R^2 < 0,90$.

4.6.4 Turbidez

Observou-se que há diferenças significativas entre os caldos permeados e retentado, principalmente na redução de turbidez, que são os principais objetivos do trabalho. O resultado visual esperado a partir da clarificação do caldo de cana é a redução da turbidez do caldo permeado pela remoção das impurezas, tornando o líquido opaco em líquido translúcido, conforme a Figura 4.10.

Observou-se que o processo de clarificação por membranas removeu as partículas coloidais diminuindo os valores de turbidez. O caldo de cana *in natura* apresentou turbidez entre 811,67 e 741,67 e após a clarificação diminuiu o valor para o permeado, variando entre 0,01 a 0,03 NTU para o Lote I e 0,02 a 0,03 NTU para o Lote II.

Já para o retentado ocorreu aumento na turbidez em relação ao caldo, variando entre 786,67 a 1063,33 NTU para o Lote I e 851,67 a 1078,33 NTU para o Lote II. Esse aumento se deve pela retenção das sujidades do caldo.

A taxa de remoção da turbidez foi de 99,99% para os dois lotes, essa remoção da turbidez também foi visualizada por NOGUEIRA E VENTURINI FILHO (2007). A turbidez não foi avaliada estatisticamente, pois não apresentaram variância, indicando que não existem valores de médias diferentes.

O processo de microfiltração é uma alternativa ao processo químico como a carbonatação e a bicarbonatação, que utilizam leite de cal e bicarbonato de cálcio, respectivamente, no processo de clarificação do caldo de cana, diminuindo a turbidez e a cor.

HAMERSKI (2009) obteve remoção de turbidez entre 80 e 95% do caldo de cana por carbonatação em diferentes condições de clarificação.



FIGURA 4.10 – AMOSTRAS DE CALDO DE CANA *IN NATURA* (A); RETENTADO (B) E PERMEADO (C).

4.6.5 Cor ICUMSA

Em consequência da diminuição da turbidez, houve também diminuição da cor ICUMSA para o caldo permeado, variando da matéria-prima de 7008,69 a 6508,44 UI para 1548,08 a 2167,68 UI para o Lote I e 1492,76 a 1864,85 UI para o Lote II.

Os valores da cor do retentado ficaram acima dos do caldo de cana *in natura*, variando entre 10083,2 a 13064,13 UI para o Lote I e 7743,14 a 11129,6 UI para o Lote II. A ANOVA mostrou que apenas para os caldos permeados dos Experimentos 7 ($T = 60^{\circ}\text{C}$ e $P = 0,4$ bar) dos Lote I e II os valores de cor foram iguais a 95% de confiança.

A taxa de remoção da cor foi acima de 69% para o Lote I e 71% para o Lote II. A máxima taxa de remoção foi acima de 77% para os dois lotes. Os autores NOGUEIRA e VENTURINI FILHO (2007) após processo de clarificação do caldo por MF atingiram taxa de remoção de cor de 97,25%. Nos estudos de carbonatação de

HAMERSKI (2009) as taxas de remoção da cor variaram de 88 a 93%, ARAÚJO (2007), por processo de bicarbonatação obteve remoção da cor em 23,34% e RUPA (2008) estudou a clarificação do caldo de cana pela adição de ácido fosfórico em 16 variedades de cana, obtendo variação de 2,8 a 65,6% na remoção da cor após a clarificação.

4.6.6 Viscosidade

A viscosidade do permeado do Lote I variou de 0,72 a 0,94 cP e para o Lote II, 0,73 a 0,95 cP. Observou-se que as menores viscosidades não foram detectadas na maior temperatura de operação, mas nos pontos centrais, a temperatura de 60°C e 0,5 bar de pressão.

Esperava-se, de acordo com a literatura, que a maior temperatura resultasse na menor viscosidade. A possível explicação para esse ocorrido foi que a combinação desses fatores pode ter gerado equilíbrio no sistema, gerando menor acúmulo de sujidade na membrana resultando em menor viscosidade nos ensaios.

Já o retentado, variou de 0,76 a 0,98 cP para o Lote I e 0,77 a 0,98 para o Lote II. Também foi observado que as menores viscosidades encontram-se nos pontos centrais.

4.6.7 Pol

Em relação ao açúcar, um dos principais constituintes da cana, foi observado pequena variação quanto aos sólidos solúveis, e pelo Pol, houve variação dos valores, onde em alguns experimentos ocorreu aumento no caldo retentado.

Já os valores de Pol, variaram em relação ao caldo *in natura*, 5,65 a 6,03. Os baixos valores de Pol indicam a baixa quantidade de sacarose presente no caldo. De acordo com RIPOLI e RIPOLI (2004), os valores de Pol devem ser acima de 14 para considerar boa qualidade da cana-de-açúcar.

O Pol do permeado foi maior em relação ao retentado para ambos os lotes. Para o Lote I, o permeado apresentou valores entre 5,84 a 8,8 e 4,95 a 7,16 para o retentado. O Lote II apresentou valores para o permeado entre 5,05 a 8,78 e 4,67 a 8,75 para o retentado.

A análise de variância foi realizada para o Pol a 5% de confiança nos caldos permeados resultantes dos experimentos dos dois lotes. Essa análise indicou que não existe igualdade em nenhum dos caldos resultantes da clarificação para essa característica.

4.6.8 Pureza

Os valores de pureza variaram em relação ao caldo *in natura*, 43,3 a 50,03%. Os baixos valores da pureza, indicando que a qualidade do caldo para a recuperação do açúcar não é boa, indicando deterioração por consequência da ação de microrganismos, reações enzimáticas e reações químicas. Os valores indicados da pureza são acima de 85% para considerar boa qualidade da cana-de-açúcar (RIPOLI e RIPOLI, 2004).

A pureza apresentou valores entre 51,68 a 82,49% para o permeado do Lote I e valores entre 43,01 a 65% para o retentado do mesmo lote. Já para o Lote II os valores do permeado variaram entre 45,36 a 72,29% e para o retentado, entre 39,9 a 69,8%.

De acordo com a ANOVA, a pureza nos caldos permeados resultantes dos experimentos nos dois lotes não existe igualdade entre si, a 5% de significância.

4.6.9 Minerais

Os minerais determinados para avaliação do caldo *in natura* também foram determinados nos caldos permeados e retentados (Tabelas 4.5 e 4.6).

Verificou-se que no permeado e retentado houve variações nos valores dos minerais pelo processo em relação à matéria-prima, porém não houve concentração

dos caldos em relação às cinzas, mantendo-se constante pelo processo. A justificativa dessa variação seria o arraste dos minerais da clarificação anterior retida após a limpeza.

TABELA 4.5 - QUANTIFICAÇÃO DOS MINERAIS DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE I.

Experimento	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
Caldo Permeado Lote I								
1	<1,2	<0,5	4,97 ± 0,63	60,56 ± 1,46	2,13 ± 0,07	623,26 ± 2,4	2,74 ± 2,06	2,83 ± 0,2
2	<1,2	0,56	3,8 ± 0,11	78,36 ± 0,73	2,18 ± 0,03	433,19 ± 0,5	11,25 ± 0,5	1,17 ± 0,07
3	0,65 ± 0,16 f	4,97 ± 0,02 e	0,02	34,33 ± 0,64	0,02	218,66 ± 3,08	<0,009	0,55 ± 0,15
4	2,34 ± 0,23	<0,5	0,36 ± 0,02	46,99 ± 1,65	0,15	331,97 ± 45,9	<0,009	0,8 ± 0,27
5	<0,6	<0,5	4,42 ± 0,66	36,28 ± 1,15	1,87 ± 0,43	255,33 ± 0,92	12,29 ± 4,6	1,72 ± 0,22
6	24,22 ± 4,24	0,57 ± 0,01 a	2,56 ± 0,11	70,05 ± 3,34	2,57 ± 0,02	490,64 ± 4,76	12,19 ± 1,86	2,43 ± 0,09
7	<0,6	0,13	3,32 ± 0,2	72,52 ± 0,5	2,07 ± 0,01	421,38 ± 0,84	<0,009	0,9 ± 0,09
8	20,85 ± 1,21	0,67	2,56 ± 0,19	71,75 ± 4,14	2,19 ± 0,02	436,03 ± 1,9	39,28 ± 0,13	2,38 ± 0,04
Caldo Retentado Lote I								
1	56,16 ± 13,86	4,97 ± 0,02	18,4 ± 0,91	127,92 ± 1,01	4,39 ± 0,09	1229,72 ± 11,1	4,58 ± 0,47	5,43 ± 1,1
2	<0,6	0,89 ± 0,99	6,95 ± 0,22	72,12 ± 3,47	2,2 ± 0,09	407,19 ± 15,8	14,48 ± 1,75	2,3 ± 0,38
3	0,39 ± 0,04	<0,5	0,05 ± 0,01	53,62 ± 7,55	0,02	331,97 ± 45,9	<0,009	1,6 ± 0,37
4	3,17 ± 0,53	<0,5	0,77 ± 0,12	46,27 ± 8,65	0,13 ± 0,04	344,1 ± 31,68	<0,009	1,54 ± 0,48
5	<0,6	<0,5	9,04 ± 0,19	76,99 ± 1,38	2,46 ± 0,03	496,9 ± 11,75	19,62 ± 1,77	3,12 ± 0,29
6	30,21 ± 0,6	1,01 ± 0,03	9,25 ± 0,07	77,16 ± 1,0	2,36 ± 0,03	507,26 ± 4,51	15,77 ± 0,33	3,1 ± 0,04
7	<0,6	0,21 ± 0,01	10,43 ± 0,06	73,04 ± 0,27	2,38 ± 0,04	432,37 ± 0,99	<0,009	1,37 ± 0,03
8	37,32 ± 3,82	0,71 ± 0,01	7,66 ± 0,16	81,06 ± 0,94	2,43 ± 0,04	440,89 ± 4,24	54,22 ± 3,35	2,66 ± 0,15

NOTA: Médias em mg/L ± Desvio Padrão da média.

TABELA 4.6 - QUANTIFICAÇÃO DOS MINERAIS DOS CALDOS RESULTANTES NA CLARIFICAÇÃO DO LOTE II.

Experimento	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
Caldo Permeado Lote II								
1	25,25 ± 2,49	<0,5	3,93 ± 0,24	79,8 ± 0,1	2,16 ± 0,01	536,2 ± 2,3	11,05 ± 0,25	1,26 ± 0,1
2	<0,6	0,39 ± 0,01	3,08 ± 0,5	80,52 ± 0,74	2,31 ± 0,03	533,74 ± 1,75	12,05 ± 0,76	1,39 ± 0,05
3	26,86 ± 9,49	0,57	2,64 ± 0,24	77,8 ± 0,17	2,14 ± 0,02	508,92 ± 1,58	<0,009	1,32 ± 0,01
4	83,54 ± 7,66	0,55 ± 0,01	2,56 ± 0,18	78,68 ± 0,66	2,15 ± 0,02	518,80 ± 6,39	14,05 ± 1,14	1,59 ± 0,11
5	33,96 ± 5,66	<0,5	3,29 ± 0,05	78,59 ± 0,7	2,28 ± 0,06	480,25 ± 1,5	14,31 ± 0,24	1,64 ± 0,1
6	20,51 ± 0,73	< 0,5	4,37 ± 0,78	76,94 ± 0,73	2,18 ± 0,05	539,45 ± 3,33	18,91 ± 0,26	1,6 ± 0,01
7	5,52 ± 6,0	0,44 ± 0,01	1,78 ± 0,14	85,02 ± 0,93	2,35 ± 0,04	544,73 ± 10,51	<0,009	1,52 ± 0,11
8	26,17 ± 4,23	0,4 ± 0,01	3,04 ± 0,19	75,95 ± 0,46	2,17 ± 0,03	470,23 ± 5,73	<0,009	1,24 ± 0,19
Caldo Retentado Lote II								
1	44,07 ± 9,25	0,61 ± 0,01	8,97 ± 0,03	75,78 ± 0,66	2,18 ± 0,01	460,23 ± 1,5	17,44 ± 1,26	1,7 ± 0,04
2	12,97 ± 1,71	0,6	8,01 ± 0,05	80,28 ± 0,41	2,38 ± 0,01	544,9 ± 1,85	24,18 ± 0,99	2,59 ± 0,09
3	43,24 ± 1,37	0,97 ± 0,01	9,67 ± 0,28	81,63 ± 1,2	2,5	520,9 ± 2,71	20,54 ± 0,46	1,99 ± 0,02
4	73,71 ± 13,53	0,97 ± 0,01	10,02 ± 0,3	82,16 ± 0,58	2,42 ± 0,01	527,22 ± 2,57	27,33 ± 0,8	2,37 ± 0,06
5	37,22 ± 1,08	0,61 ± 0,01	7,7 ± 0,01	77,49 ± 1,06	2,39 ± 0,04	481,64 ± 1,37	20,08 ± 0,8	2,02 ± 0,07
6	35,96 ± 7,39	0,31	8,45 ± 0,06	75,78 ± 0,66	2,47 ± 0,01	553,56 ± 0,85	23,8 ± 0,83	2,54 ± 0,04
7	18,98 ± 4,79	0,82 ± 0,01	8,43 ± 0,3	87,46 ± 1,42	2,61 ± 0,04	245,42 ± 9,44	18,45 ± 0,63	2,55 ± 0,14
8	37,98 ± 1,4	< 0,5	8,56 ± 0,64	75,94 ± 0,75	2,52 ± 0,02	496,423 ± 2,13	27,48 ± 0,86	2,54 ± 0,04

NOTA: Médias em mg/L ± Desvio Padrão da média.

4.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Os resultados foram avaliados pela ANOVA para o modelo de superfície de resposta considerando os efeitos dos parâmetros independentes (temperatura e pressão) e suas interações nos caldos permeados dos lotes estudados.

As avaliações foram conduzidas através de análise de variância 5% de significância e superfície de resposta através do programa Statística 7.0. Este tipo de gráfico fornece uma análise da tendência de resposta da variável dependente.

As variâncias dos resultados passaram pelo teste de homogeneidade de Bartlett, permitindo assim a avaliação dos dados, e em alguns casos, onde o coeficiente de determinação apresentou valores baixos para a superfície de resposta, foi verificado para cada análise se havia tendência dos resultados. Quando havia essa tendência a superfície de resposta foi construída sendo possível a visualização da tendência do efeito pelos parâmetros.

4.7.1 Avaliação estatística dos sólidos solúveis totais

Os sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix) do caldo permeado do Lote I foram avaliados pela ANOVA não apresentando efeito significativo dos parâmetros, temperatura e pressão, nem a interação deles. Por outro lado, por meio de superfície de resposta, foi possível observar forte influência de pressões elevadas e altas temperaturas (Figura 4.11) para altos valores de Brix.

O baixo coeficiente de determinação $R^2 = 0,61$ indica que o modelo explica apenas uma pequena parte da variabilidade dos dados em torno da média não ajustando adequadamente os dados (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2007).

Os resíduos dos valores dos sólidos solúveis demonstraram que os valores experimentais indicaram tendência nos resultados, apesar do baixo valor do coeficiente de determinação para a superfície de resposta.

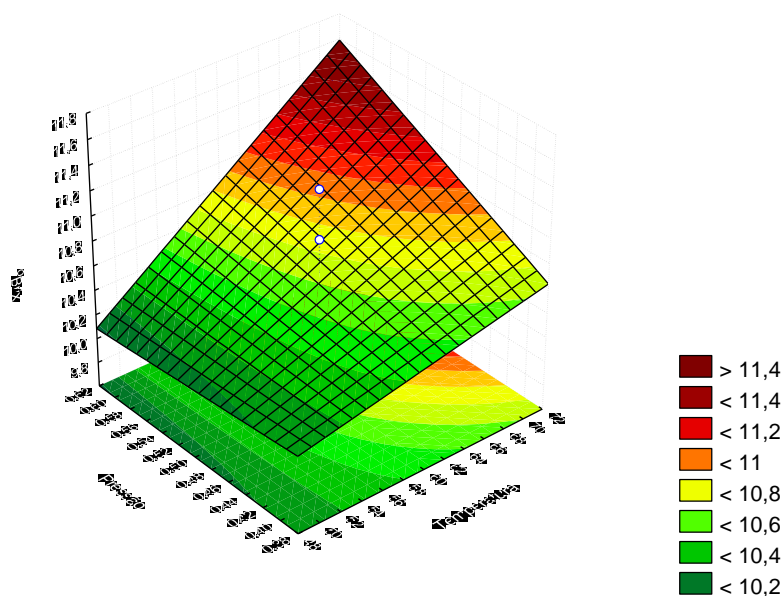


FIGURA 4.11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS SÓLIDOS SOLÚVEIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

O caldo permeado do Lote II apresentou influência dos parâmetros, pressão e temperatura pela ANOVA a 5% de significância. A curvatura foi significativa indicando que há evidências de que os termos quadráticos existem pelo menos na região observada.

TABELA 4.7 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PERMEADO PARA OS SÓLIDOS SOLÚVEIS DO LOTE II.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P
Curvatura	0,127741	1	0,127741	12,15180	0,039884
Temperatura	0,311736	1	0,311736	29,65492	0,012161
Pressão	0,420336	1	0,420336	39,98585	0,007995
Erro	0,031536	3	0,010512		
Total	1,031975	7			

Por meio de superfície de resposta, apresentaram forte influência de altas pressões e altas temperaturas com bom coeficiente de determinação, $R^2 = 0,97$ para o permeado do Lote II.

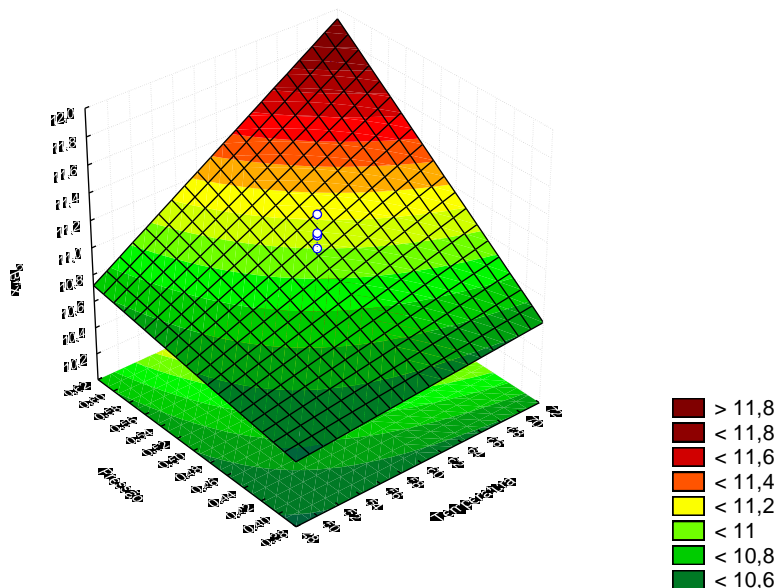


FIGURA 4.12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS SÓLIDOS SOLÚVEIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.

4.7.3 Avaliação estatística de cor

A redução da cor do caldo de cana após processo de clarificação é uma das principais características esperadas na clarificação por membranas. A redução da cor em relação ao caldo de cana *in natura* no Lote I apresentou valores acima de 69%.

Pela análise de variância, os parâmetros na faixa estudada, não influenciaram na redução da coloração, pois os valores foram superiores a 72% em toda faixa de pressão e temperatura estudadas ($R^2 = 0,50$).

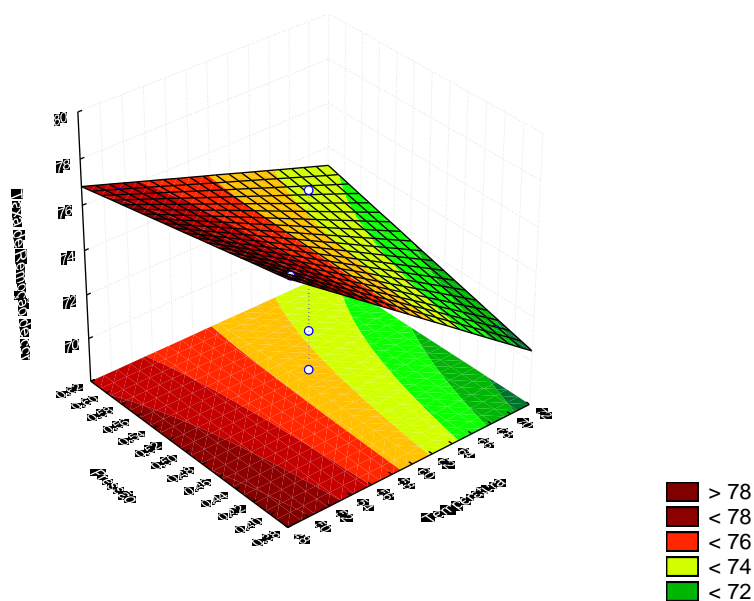


FIGURA 4.13 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TAXA DE REMOÇÃO DE COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O LOTE I.

O caldo permeado do Lote I não apresentou influência dos parâmetros nem a interação entre eles. O coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,6$ para a superfície de resposta, podendo ser observado que a baixas pressões o caldo permeado apresentou os menores valores de cor.

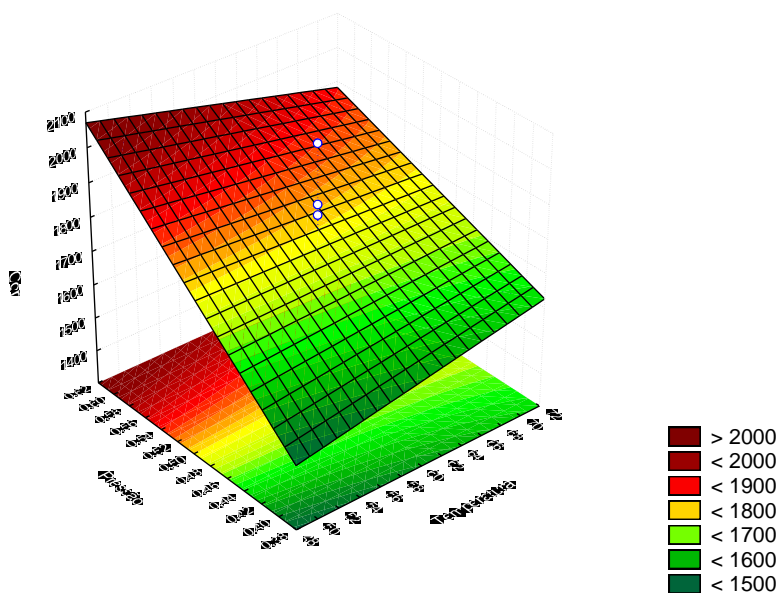


FIGURA 4.14 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

O Lote II apresentou taxa de redução acima de 71% na cor do permeado. A superfície de resposta indicou que independente da pressão e

temperatura, as taxas de remoções da cor foram maiores que 73%, com ajuste de $R^2 = 0,23$ (Figura 4.15).

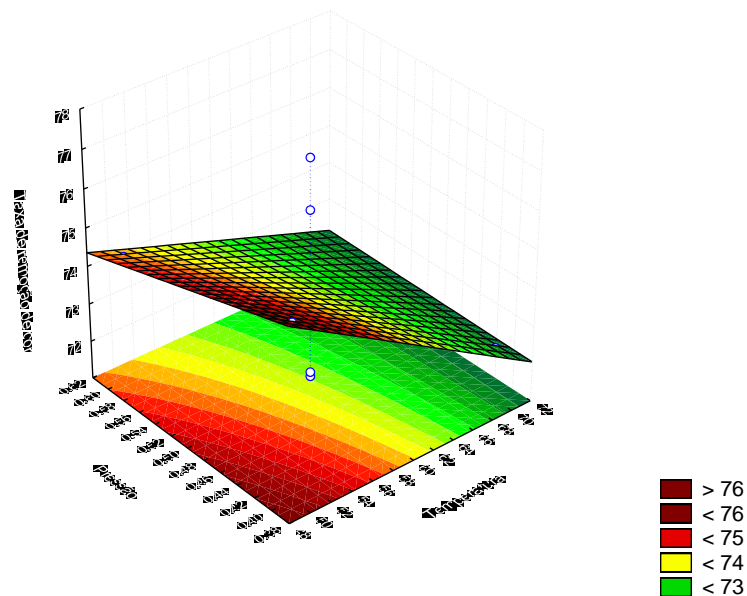


FIGURA 4.15 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TAXA DE REMOÇÃO COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O LOTE II.

A superfície de resposta para o permeado do Lote II apresentou semelhante comportamento ao permeado do Lote I, onde os menores valores de cor foram influenciados pelas baixas pressões em toda faixa de temperatura estudada ($R^2 = 0,23$).

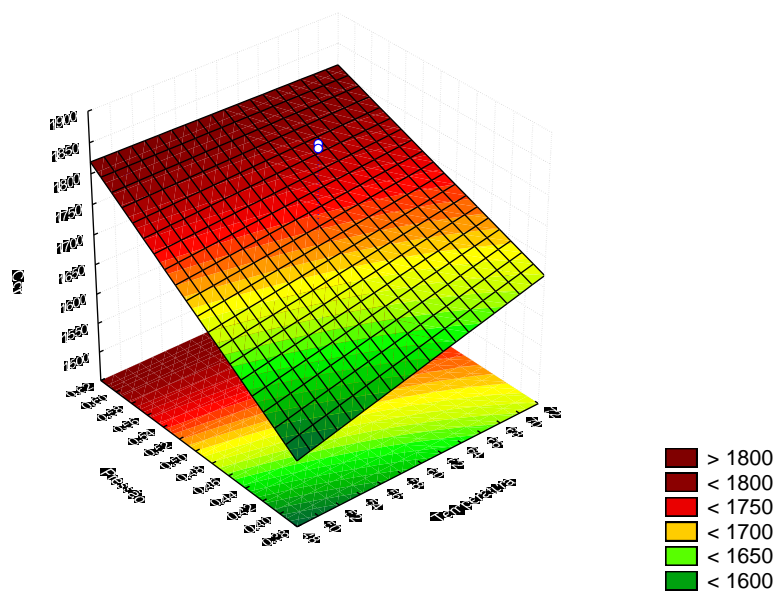


FIGURA 4.16 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO LOTE II.

4.7.3 Avaliação estatística de turbidez

A turbidez do caldo clarificado do Lote I e II apresentou 99,99% de remoção em todos os experimentos, comparados ao caldo *in natura*.

A característica de turbidez do caldo, também é importante no processo de clarificação por membranas, indicando a remoção de sujidades no caldo. Os parâmetros, temperatura e pressão, não foram significativos na determinação da turbidez para os dois lotes pela análise de variância.

A superfície de resposta para o Lote I mostrou que independente da pressão e temperatura, a turbidez apresentou baixos valores para o permeado apesar da falta de ajuste do modelo ($R^2 = 0,44$), mas foi observada a tendência dos resultados experimentais, podendo justificar o baixo coeficiente de determinação.

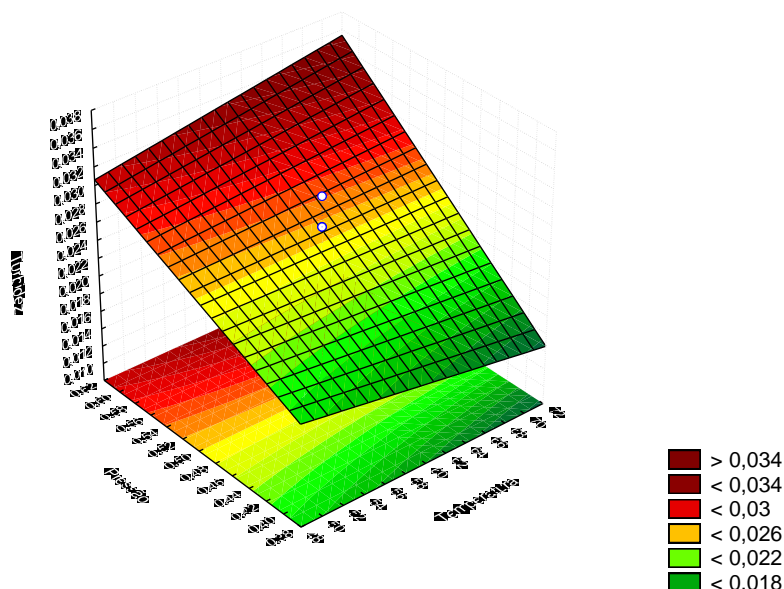


FIGURA 4.17 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TURBIDEZ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

O Lote II apresentou comportamento diferente em relação à superfície de resposta. O permeado apresentou forte influência de altas temperaturas para os menores valores de turbidez pela superfície de resposta e baixas pressões.

Os dados experimentais apresentaram tendência nos valores residuais, mas a superfície de resposta resultou em baixos coeficientes de determinação, $R^2 = 0,74$ para o permeado.

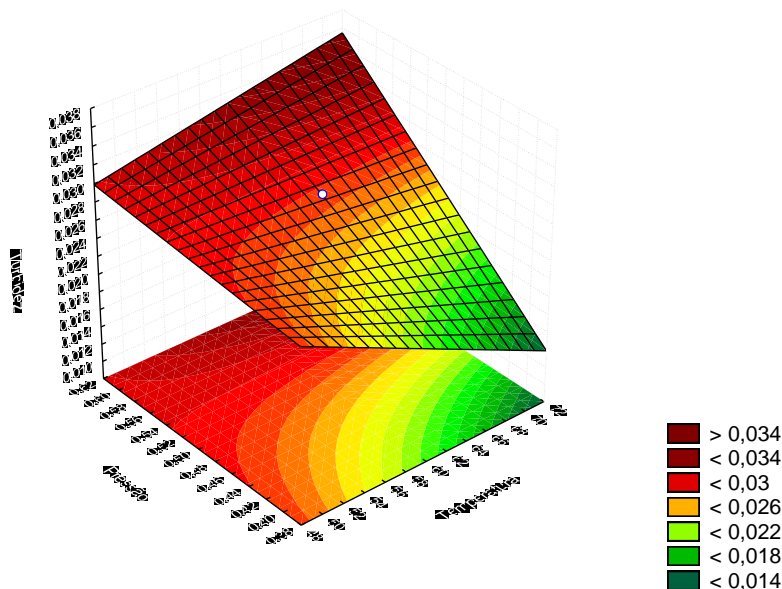


FIGURA 4.18 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.

4.7.4 Avaliação estatística de viscosidade

A análise de viscosidade foi realizada na mesma condição de operação da clarificação, ou seja, a temperaturas de 50, 60 e 70°C, podendo assim, verificar se houve influência desse parâmetro na clarificação dos caldos.

O permeado do Lote I apresentou, por meio da análise de variância, efeito significativo da temperatura ($p < 5\%$) e a falta de ajuste também apresentou significância. A influência da temperatura era esperada, pois com o aumento de temperatura a viscosidade diminui.

TABELA 4.8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE PARA O PERMEADO DO LOTE I.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	p
Curvatura	0,039703	1	0,039703	201,5597	0,000757
Temperatura	0,008415	1	0,008415	42,7190	0,007279
Pressão	0,000003	1	0,000003	0,0153	0,909292
Interação	0,001358	1	0,001358	6,8934	0,078627
Erro	0,000591	3	0,000197		
Total	0,050069	7			

A avaliação visualizada pela superfície de resposta do permeado do Lote I, mostrou que em altas pressões a altas temperaturas as viscosidades atingiram os menores valores. O ajuste desse modelo foi de $R^2 = 0,99$ para o permeado.

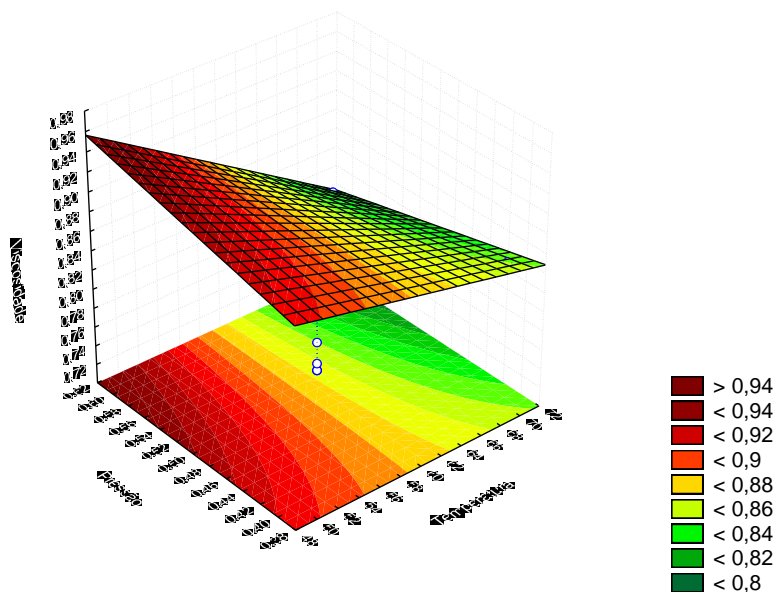


FIGURA 4.19 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

O Lote II apresentou efeito significativo da temperatura para os caldos, permeado. A superfície de resposta apresentou mesmo comportamento para os caldos, tendo as menores viscosidades influenciadas pelas altas temperaturas e bem ajustados pelo modelo, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,99$ para o permeado.

TABELA 4.9 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA VISCOSIDADE PARA O PERMEADO DO LOTE II.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	p
Curvatura	0,03766	1	0,03766	508,5324	0,000191
Temperatura	0,01429	1	0,01429	192,9953	0,000807
Pressão	0,00028	1	0,00028	3,8032	0,146247
Interação	0,00031	1	0,00031	4,2436	0,131496
Erro	0,00022	3	0,00007		
Total	0,05277	7			

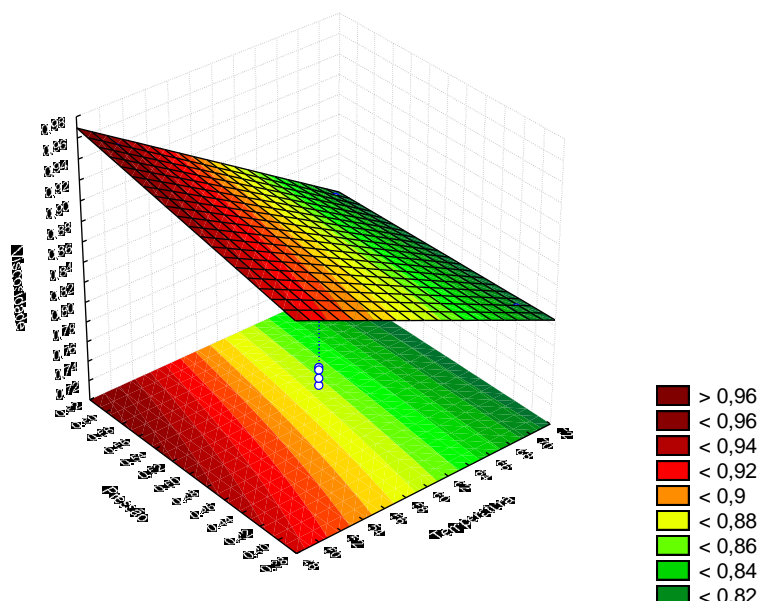


FIGURA 4.20 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.

4.7.5 Avaliação estatística de Pol

O Pol mede a porcentagem de sacarose em massa do caldo. Essa medida apresentou significância sobre o parâmetro temperatura apenas para o permeado do Lote I.

A superfície de resposta para o Lote I apresentou influência das altas temperaturas para o permeado em toda a faixa de pressão estudada, onde são visualizados os maiores de Pol.

O modelo linear ajustou adequadamente os valores de Pol, com coeficientes de determinação $R^2 = 0,98$ para o permeado.

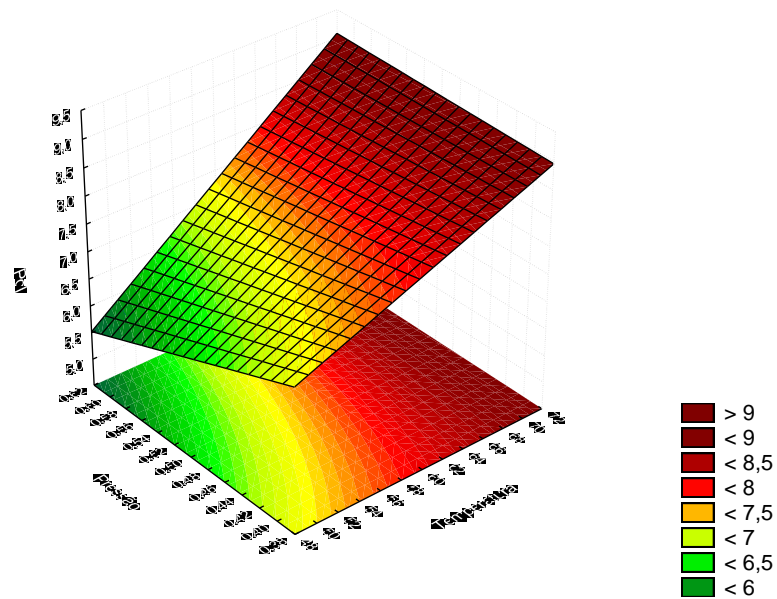


FIGURA 4.1 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE POL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

O Pol do Lote II não apresentou influência dos parâmetros pela ANOVA, mas a superfície de resposta apresentou comportamento distinto ao Lote I em relação do permeado e o ajuste encontrado para esse modelo, $R^2 = 0,18$ para o permeado. As curvas mostram que os maiores valores de Pol foram influenciados pelas pressões a baixas temperaturas para o permeado.

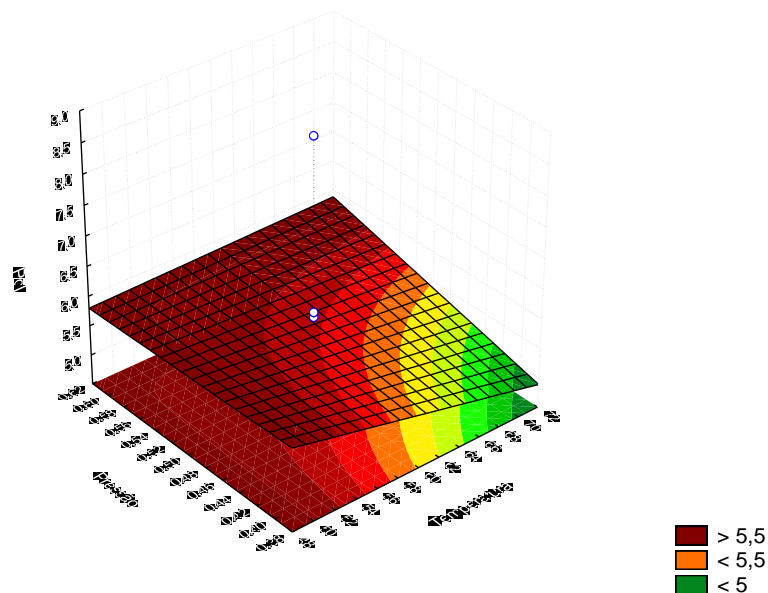


FIGURA 4.22 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE POL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.

4.7.6 Avaliação estatística de pureza

A pureza é o percentual de sacarose presente no caldo. Para o Lote I, a temperatura apresentou significância da temperatura sobre o efeito. A superfície de resposta apresentou $R^2 = 0,93$ para o permeado. O comportamento da curvatura do permeado indicou que a altas temperaturas a pureza apresentou os maiores valores.

TABELA 4.10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA PUREZA PARA O PERMEADO DO LOTE I.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	p
Curvatura	453,7218	1	453,7218	22,54089	0,017728
Temperatura	248,1137	1	248,1137	12,32628	0,039173
Pressão	73,2634	1	73,2634	3,63972	0,152455
Interação	10,2621	1	10,2621	0,50982	0,526755
Erro	60,3865	3	20,1288		
Total	845,7476	7			

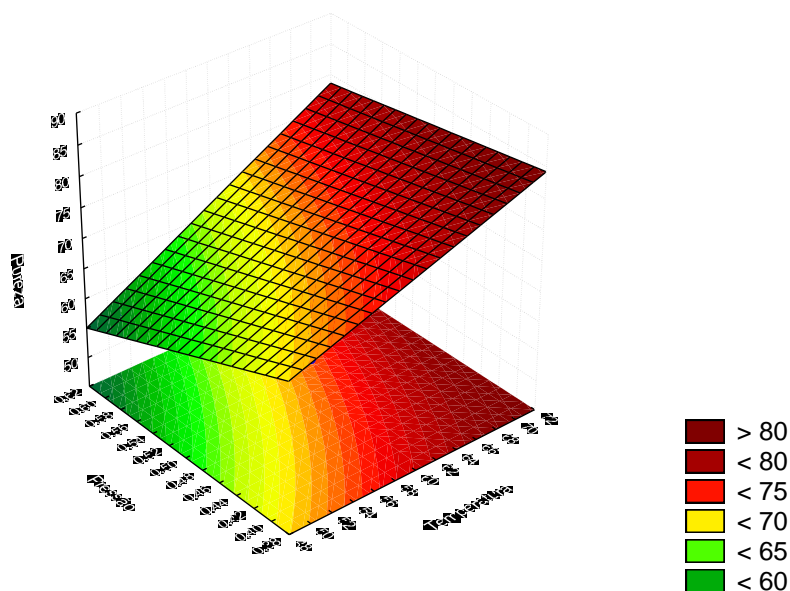


FIGURA 4.23 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA PUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE I.

De acordo com ANOVA, o Lote II não apresentou influência dos parâmetros. Já pela superfície de resposta, o modelo linear não foi ajustado adequadamente, pois apresentou $R^2 = 0,11$ para o permeado.

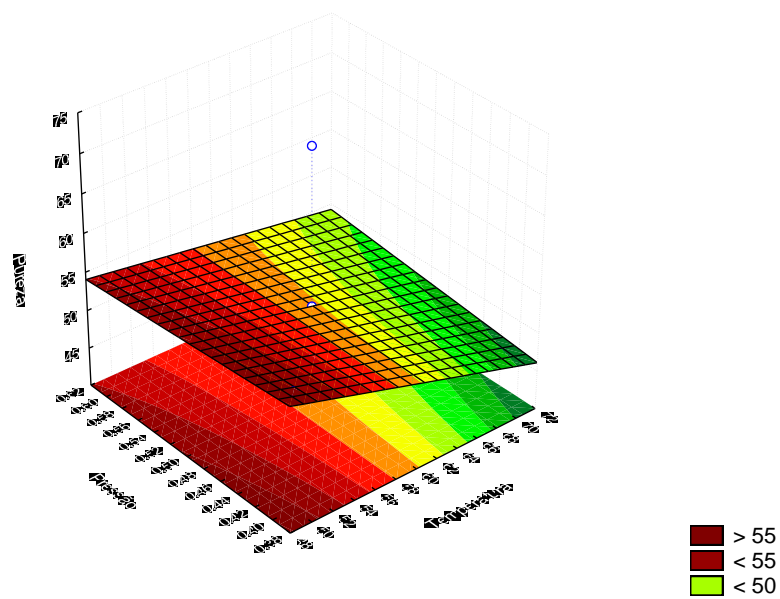


FIGURA 4.24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA PUREZA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA O PERMEADO DO LOTE II.

5 CONCLUSÕES

O processo de clarificação do caldo de cana por membranas cerâmicas, nas diferentes condições estudadas, removeu as sujidades do caldo, reduzindo a turbidez e cor. As características físico-químicas dos caldos apresentaram variações nos valores.

A visualização da estrutura cerâmica da membrana pela microscopia eletrônica confirmou sua assimetria, indicando que há poros maiores que 0,44 μm e também muito menores podendo influenciar na permeação e também dificultar a limpeza da membrana.

Os experimentos apresentaram semelhante comportamento no decaimento do fluxo. As condições estudadas mostram que o menor tempo de permeação foi para os experimentos 3 do Lote I e 4 do Lote II, a temperatura de 70°C, independente da pressão.

A recuperação da membrana após processo de limpeza regenerou a membrana, em alguns casos em mais de 100% em relação ao fluxo de comparação, indicando que não ocorreu o fenômeno de *fouling*. A metodologia estabelecida foi adequada para a limpeza da membrana.

O tempo de estocagem para o caldo de cana *in natura* foi significativo nas alterações físico-químicas dos caldos, apenas para a análise de cinzas não houve diferença nos valores.

Os caldos permeados dos dois lotes apresentaram-se diferentes em todos os experimentos nas análises de Pol e pureza. Na análise dos sólidos solúveis totais a maioria apresentou-se diferente, com exceção para o experimento 3.

As análises de cor e pH não apresentaram diferença entre os caldos permeados dos dois lotes. Já para as análises de cinzas, apenas os experimentos 7 diferem entre si,

A viscosidade nos experimentos apresentaram igualdades entre os experimentos 1, 4 e 5. Os baixos valores indicam que os caldos apresentam comportamento Newtoniano. Os menores valores de viscosidade foram visualizados no ponto central (60°C), diferente do esperado pela literatura. A combinação da pressão e temperatura intermediários podem ter gerado

equilíbrio no sistema, resultando em menor acúmulo de sujidades diminuindo a viscosidade do permeado.

Os minerais permaneceram nos caldos retentado e permeado como esperado, não havendo concentração no retentado.

As características mais importantes na clarificação do caldo de cana observados foram a turbidez e a cor. O processo por membranas removeu praticamente todas as sujidades, atingindo taxa de remoção em mais de 99% quando comparado com o caldo *in natura*. Essa remoção ocorreu nos dois lotes, independente da temperatura e pressão de clarificação.

A remoção da cor também apresentou boa diminuição em comparação ao caldo *in natura*, atingindo taxas acima de 69%.

O processo de clarificação por membranas cerâmicas do caldo de cana tem potencial para substituir os processos convencionais de clarificação sem alterar suas características.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a economia de energia no processo de clarificação por membranas em relação ao processo convencional de clarificação.
- Avaliar microbiologicamente o caldo permeado e retentado.
- Determinar por diferentes métodos a quantificação de sacarose no processo de microfiltração.
- Determinar o *shelf-life* do permeado em relação ao processo convencional.
- Determinar se ocorre a fermentação do caldo permeado para a produção de aguardente de cana.
- Comparar o caldo retentado com a vinhaça, verificando se possuem mesma característica.
- Determinar se a partir do caldo permeado há formação de dextranas e frutose a partir da conversão da sacarose pelas bactérias *leuconostoc* e *streptococcus* para produção de biopolímero.
- Estudar métodos de aproveitamento e aplicação do caldo retentado, deixando de ser resíduo, para tornar-se um produto mais nobre com maior valor agregado.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA BRASIL. **Produção de cana-de-açúcar baterá recorde em 2009, informa Conab.** Pedro Peduzzi. Disponível em:<<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2009/04/30/materia.20090430.9939287239/view>>. Acesso em: 25 jun.2009.

AGÊNCIA FAPESP. Pesquisadores e produtores de cana-de-açúcar do mundo inteiro se reúnem no Brasil. **Thiago Moura.** Disponível em: <www.tnsustentavel.com.br/.../pesquisadores-e-produtores-de-cana-de-acucar-do-mundo-inteiro-se-reunem-no-brasil>. Acesso em 26 set.2009.

ANDRADE, L. A. de B. Cultura da Cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. das G. (Ed.). **Produção artesanal de aguardente.** Lavras: UFLA, 2001.

ARMAS, R.; MARTINEZ, M.; VICENTE, C.; LEGAZ, M. E. Free and conjugated polyamines and phenols in raw and alkaline clarified sugarcane juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3086-3092, 1999.

ARAÚJO, F.A.D.; *Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação.* Revista Ciências e Tecnologia. Ano 1, n. 1, p. 1-5, 2007.

ATRA, R.; VATAL, G.; BECKASSY-MOLNAR, E.; BALINT, A. **Investigations of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose.** Journal of Food Engineering, v. 67, n. 3, pp. 325-332, 2005.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3 ed., Campinas: Unicamp, 2007.

BALCH, R.T.; BROEG, C.B. **The sugar cane trash problem from a chemical standpoint.** Sugar, v.43, p.31-35, 1948.

BATALHA, B. L. **Controle de qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais.** São Paulo –SP: CETESB, 1977, 198 P.

BAYMA, C. **Tecnologia do açúcar: da matéria-prima à evaporação.** Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1974. 292 p. Manual Técnico – Coleção canavieira, n. 13.

BAYNA, C. A. **Cana na pequena indústria. Brasil Açucareiro,** Rio de Janeiro – RJ, v. 80, n. 6, p.10-20, 1978.

BHATTACHARJEE C., DATTA S., Analysis of mass transfer during UF of PEG-6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport, **Journal of Membrane Science**, v. 119, p. 39 - 46, 1996.

BENASSI M.T. **Análise dos efeitos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. Campinas, 1990. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

BIESHEUVEL P. M., VERWEIJ H., Design of Membrane supports: permeability, tensile strength and stress, **Journal of Membrane Science**, v. 156, p. 141-152, 1999.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando o *Statística***. Rio de Janeiro. E-Papers, 2003.

CARTIER, S., TATOUD, L., THÉOLEYRE, M. A., DECLOU, M., Sugar Refining Process by Coupling Flocculation and Crossflow Filtration, **Journal of Food Engineering**, v 32, p 155-166, 1997.

CASAGRANDE, A. A. **Tópicos de morfologia e fisiologia da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: FUNEP, 1991, 180 p.

CASTRO, S. B. de., ANDRADE, S. A. Tecnologia do açúcar. Ed. Universitaria da UFPE. Recife. 2007.

CHACÓN-VILLALOBOS, A. **Revisión Bibliográfica: Tecnologías de Membranas em**

La Agroindustria Láctea. Agronomía Mesoamericana, v. 17, n. 2, pp. 243-264, 2006.

CHEN, J. C. P. **Sugarcane Handbook: a manual for sugarcane manufactures and their chemists**. 11. Ed. New York: John Wiley, 1985. p. 20-82.

CHERYAN, M. (Ed.) **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic Publ., 1998. 526 p.

COPERSUCAR. **Informações sobre a cana de açúcar**. Disponível em: http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp. Acesso em: 30 jun. 2009.

CONAB. **Acompanhamento da safra: cana-se-açúcar.** Terceiro levantamento. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/asfra/3cana_09.pdf. Acesso em 05/04/2010.

CONSECANA. Normas operacionais do sistema de pagamento de cana-de-açúcar. Agosto. 2007.

DAIRY PROCESSING HANDBOOK. Gösta Bylund. **Ed. Tetra Pak Processing Systems** AB, Lund, Sweden, 1995. CD ROM.

DAMASCENO, L. F. Estudo das interações polifenol-proteína e das relações de escurecimento não-enzimático para o processamento de cajuína. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. RN. 2007.

DA SILVA, V. R. **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2009.

DA SILVA, *et al.* **Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para produção de açúcar.** XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. ENEGEP 2008. Rio de Janeiro. 2008.

DE BRITO, D. D., *et al.* Quantificação de minerais no processo de fabricação do açúcar de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza, Ce. 2009.

DELGADO, A.A.; CESAR, M. A. A. **Elementos da tecnologia e engenharia de açúcar de cana.** Departamento de Tecnologia Rural – ESAL, Piracicaba, SP, v. 1, 1977, 363 p.

DELGADO, A.A.; CESAR, M. A. A. **Tecnologia dos produtos agropecuários I.** Piracicaba: Ensino Superior da Agricultura “Luiz de Queiroz”/ USP, 1975. P. 7-14.

DOS SANTOS, A. F. *et al.* **Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável.** Eclética Química. Vol 31. N. 1. 2006.

DZIEZAK, J.D. **Membrane separation technology offers processors unlimited potencial.** Food Techol. 44 (9): 108-130, 1990.

FAIREY CERAMICS INDUSTRY LIMITED, **Crossflow Microfiltration: The Principle of Crossflow Microfiltration.** Disponível em: <<http://www.faireyfiltrationsystems.com/micro.htm>>. Acesso em: 09 de julho de 2008a.

FAIREY CERAMICS INDUSTRY LIMITED, **Crossflow filtration: Elements**. Disponível em: <http://www.faireyfiltrationsystems.com/micro_elements.htm>. Acesso em: 09 de julho de 2008b.

FARRO, P.C.A. **Ultrafiltração do soro de queijo de minas frescal pré-tratado e microfiltrado: Efeitos da vazão volumétrica e da pressão transmembrana no fluxo de permeado**. Dissertação de Mestrado. FEA, Campinas, SP, 2003, 163 p.

FAVA, A.R. Atletas ingerem garapa para repor energia. *Jornal da Unicamp*. 2004; 18:(250), 8.

FREITAS I. C., **ESTUDO DA CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE LARANJA POR ULTRAFILTRAÇÃO**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

GASCHI, P. S. **Estudo da clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando membranas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR. 2008.

GASIL – Gases e Equipamentos Siltons Ltda. *Substituição do enxofre por ozônio*. Recife: Design Express, 2004. 18p.

GHOSH, A.M., BALAKRISHNAM, M., DUA, M., BHAGAT, J. J., Ultrafiltration of sugarcane juice with spiral wound modules: on-site pilot trials, *Journal of Membrane Science*, v. 174, p 205-216, 2000.

GODOY, O. P.; TOLEDO, F. F. **Plantas extrativas: cana-de-acucar, amendoim, girassol, mamona, mandioca, soja**. Piracicaba: ESALQ, 1972. v. 1.

HABERT, A.C.; BORGES C.P.; NOBREGA R., **Processos de Separação com Membranas**. Programa de Engenharia Química/ COPPE/ UFPJ, 165p., 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por membranas**. Escola piloto em engenharia química. 180 p. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

HOING, P. **Principles of sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 1973. 767 p.

HSIEH, H.P. **Inorganics membranes for separation and reaction**. Elsevier, Netherlands, 1996.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Editora Mestre Jou. Vol 1. 456 p. São Paulo, 1969.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. (IAL). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. V. 1. São Paulo: IAL, 1985, 533p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz** v.63, n.1, p.49-55, São Paulo.2004.

JAMES, B.J., JING, Y., CHEN, X.D. **Membrane fouling during filtration of Milk – a microstructural study**. Journal of Food Engineering, v. 60, p, 431-437, 2003.

JENKINS, G.H. Introduction to cane sugar technology. New York: Elsevier Publishing Company, 1966. 478 p.

JORNAL CANA. **A cana-de-açúcar, origem e influência**. Disponível em:< <http://www.jornalcana.com.br/Conteudo/HistoriadoSetor.asp>>. Acesso em: 26 jun.2009.

JOSCELYNE, S.M.; TRÄGARDH, G. **Membrane emulsification – a literature review**. J. Membrane Sci. 169 (2000) 107 – 117.

KOBLITZ, M.G.B. **Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça**. Campinas, 1998. 85p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP.

KOBLITZ, M.G.B.; MORETTI, R.H. Polysaccharide removal from refined sugar syrup. **Internacional Sugar Journal**, v.101, n.1206, p.323-325, 1999.

KOLTUNIEWICZ A. B., FIELD R. W., ARNOT T. C., Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline, **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 193 - 207, 1995.

LEME FILHO, J. R. A. **Estudo comparativo dos métodos de determinação e estimativa dos teores de fibras e de açúcares redutores em cana-de-açúcar (*Saccharum spp*)**. Dissertação de Mestrado. Piracicaba, SP. 2005.

LIMA, E.C.C.B. Utilização de quitosana no processo de clarificação de caldo de cana para fabricação de açúcar do tipo mascavo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2005.

LIMA, U. de A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. (Coord.). **Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 3, cap. 1. (Série Biotecnologia Industrial).

LUCENA FILHO, A.B., Estudo e Desenvolvimento de um sistema de Dessalinização via Osmose Inversa para pequenas comunidades, fazendo o uso de painéis fotovoltaicos. **Dissertação de Mestrado**. Campina Grande: UFCG, 2000.

MASSON, J. et al. **Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada**. Ciênc. agrotec., Lavras, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, nov./dez., 2007.

MERIN U., DALFIN G., Cross-flow microfiltration in the dairy industry: state-of-art, **LAIT**, v. 70, p. 281 - 290, 1990.

MULDER, M., **Basic principles of membrane technology**. Center of membrane science and technology, Uninversity of Twente, Enschede, The Netherlands, 560p., 1997.

NASCIMENTO, D., **Substitutos para o enxofre**. Revista IDEANEWS, a.05, n.56, pág. 06-18, marc. 2006.

NATALINO, R. **Caracterização de açúcar mascavo aplicando análise das componentes principais a dados espectrométricos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2006.

NOGUEIRA, A. M. P., FILHO VENTURINI, W. G. **Clarificação de caldo de cana por micro e ultrafiltração: comprovação de viabilidade técnica em experimentos preliminares**. Brazilian Journal of Food Technology. Campinas, v. 10, n.1, p. 57-62. 2007.

NOGUEIRA, F. dos S., FERREIRA, K.S., CARNEIRO JUNIOR, J. B., PASSONI, L.C. Minerais em melados e em caldo de cana. Ciência de Tecnologia de Alimentos. ISSN0101-2061. Campinas, 29 (4). p. 727-731. 2009.

OETTERER, M. **Escurecimento não enzimático**. Química de Alimentos Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz USP. Disponível em:<<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Quimica%20de%20alimentos%20Escurecimento%20nao%20enzimatico>>. Acesso em: 12 jan. 2007.

OITICICA, J. E. R.; BRAS, L. M. J.; CORREIA, M. M. M. **Manual de técnicas de laboratório e fabricação de açúcar de cana**. Coleção Canavieira, n. 18, Rio de Janeiro, 1975.

PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Fundação Cargill. Campinas – SP, v. 1, 1987, 431 p.

PAULSON, D.J., WILSON, R.L. & SPATZ, D.D. **Crossflow membrane technology and its applications**. Food Technol. 38 (12): 77-87, 1984.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel: STAB, 1989, 245 p.

PESSOA JR, A.; KILIKIAN, B.V. **Purificação de Produtos biotecnológicos**. Editora Manole, Barueri, SP, p. 444. 2005.

RENNER, E.; ABD EL-SALAM, M.H. **Application of ultrafiltration in the dairy industry**. Elsevier Science Publisher LTD. London and New York, p. 371. 1991.

RIBEIRO, A.P.B.; SOARES, M.S.; MOURA, J.M.L.N.; CÁCERES, M.C.; GONÇALVES, L.A.G. **Aplicações da Tecnologia de Membranas no Processamento de Óleos Vegetais**. B. CEPPA, v. 23,n.1, pp. 1-22, 2005.

RIPPERGER S., ALTMANN J., Crossflow microfiltration – state of the art, **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 19 - 31, 2002.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. *Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente*. Piracicaba: Barros & Marques Ed. Eletrônica, 2004. 302 p.

ROSA D. S., SALVINI V. R., PANDOLFELLI V. C., Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões, **Cerâmica**, v. 52, p. 167-171, 2006.

RUPA, T.R, ASOKAN, S. Effect of ring pigments and juice colorants on juice claribility, settling time and mud volume of sugar cane. **SUGAR TECH**. SPRINGER. 10(2). P. 102-113. 2008.

SAHA, N.K., BALAKRISHNAN, M., ULBRICHT, M., **Polymeric membrane fouling in sugarcane juice ultrafiltration: role of juice polysaccharides**, *Desalination*, v 189, p 59-70, 2005.

SATURNO, M.E. **Queimada da cana diminui**. Disponível em: <http://www.folhadaregiao.com.br/noticia?89127&PHPSESSID=2f1ef7915731d8f> Acesso em 05/04/2010.

SHORT, J.L., **Newer applications for cross flow membrane filtration**. *Desalination*, v. 70, pp. 341-352, 1988.

SILVA, F. C. da *et al.* **Pequenas indústrias rurais de cana-de-açúcar: melão, rapadura e açúcar mascavo.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003, 155p.:il. Color.

SILVA, F. A., LIRA H. L., Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita, **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SONDHI R., BHAVE R., JUNG G., Applications and benefits of ceramic membranes, **Membrane Technology**, p. 5 - 8, Novembro, n.º 11 , 2003.

SOUZA M. F.; SOARES R. M. Ultrafiltro de alumina, **FAPESP**, São Paulo, 1999.

SOUZA R. R., **Recuperação de Lactose e Proteínas a partir do Soro de Queijo**, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

STUPIELLO, J.P. **Cana de Açúcar: cultivo e utilização.** Campinas: Fundação Cargil, 1987. v.II., p.761-804: A cana-de-açúcar como matéria-prima.

TANG, F.Q.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. **Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity.** J. Eur. Ceram. Soc. 24, 2 (2004) 341-344.

TEIXEIRA M. M. C. G. R. **Ultrafiltração no Tratamento de Águas para Consumo Humano**, dissertação de mestrado, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Nova Lisboa, 2001.

U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, Crossflow Filtration; **Innovative Technology: Summary Report**, Setembro, 1998.

USHIKUBO F. Y., WATANABE A. P., VIOTTO L. A., Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane, **Desalination**, v. 200, p. 339-340, 2006.

VADI, P.K., RIZVI, S.S.H. **Experimental evaluation of a uniform transmembrane pressure cross flow microfiltration unit for the concentration of mecellar casein from skim Milk.** Journal of membrane science, v. 189, p. 69-82, 2001.

VARNAM, A.H., SUTHERLAND, J.P., **Bebidas: Tecnologia, Química y Microbiología.** Ed. Acribia S.A., España, 487p. 1994.

VASCONCELOS, J. N. **Derivados da cana-de-açúcar.** STAB: açúcar, álcool e subprodutos. v. 20, n. 3, p. 16-18, 2002.

VEIGA, V.D.A. et al. **Estudo de obtenção de membranas compósitas Al₂O₃-polisulfona para processos de filtração**. XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul).2008.

VILLA, F. C. et al. **Identificação dos flavonóides com atividade antioxidante da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 29º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2006.

VILA, F.C. Identificação dos flavonóides com atividade antioxidante da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.). **Dissertação de mestrado**. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, SP. 2006.

VITTI, G. D. et al. **Nutrição e Adubação da Cana-de-açúcar**. Bebedouro, SP: [s.n.], 2005. p. 15-18.

WONGHON, M.; **Tecnologia para clareamento de açúcar sem uso de enxofre entra em fase de testes** – Agência Brasil, Recife. Novembro de 2005. Disponível em: < <http://www.agrisustentavel.com/san/clareamento.htm>>. Acesso em: 06 de outubro de 2009.

YANG C., ZHANG G., XU N., SHI J., Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/a-Al₂O₃ MF membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 142, p. 235-243, 1998.

YUSOF, S., SHIAN, L.S., OSMAN, A. Changes in quality of sugar-cane juice upon delayed extraction and storage. *Food Chemistry*, v. 68. 395-401, 2000.

ZERAIK, M. L.; YARIWAKE, J. H. **Detecção da atividade antioxidante e quantificação dos flavonóides totais da garapa**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 29º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2006.

ANEXOS

Correção da Leitura do Brix Refratométrico para a temperatura padrão de 20°C.

Temp. (°C)	Sólidos Refratométricos								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
	Subtrair do Brix Observado								
15	0,29	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37
16	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30
17	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
19	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08
	Adicionar ao Brix Observado								
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23
24	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31
25	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40
26	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48
27	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56
28	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64
29	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73	0,73
30	0,74	0,75	0,77	0,78	0,79	0,80	0,81	0,81	0,81
31	0,83	0,84	0,85	0,87	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90
32	0,91	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	0,99
33	1,00	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08
34	1,10	1,11	1,12	1,13	1,15	1,15	1,16	1,17	1,17
35	1,19	1,20	1,22	1,23	1,24	1,25	1,25	1,26	1,26
36	1,29	1,30	1,31	1,32	1,33	1,34	1,35	1,35	1,35
37	1,38	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44
38	1,48	1,50	1,51	1,52	1,53	1,53	1,54	1,54	1,53
39	1,59	1,60	1,61	1,62	1,62	1,63	1,63	1,63	1,63
40	1,69	1,70	1,71	1,72	1,72	1,73	1,73	1,73	1,72

Temp. (°C)	Sólidos Refratométricos								
	45	50	55	60	65	70	75	80	85
	Subtrair do Brix Observado								
15	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37
16	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30
17	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,22
18	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
19	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
	Adicionar ao Brix Observado								
21	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
22	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15
23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	0,22
24	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30
25	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,38	0,37
26	0,48	0,48	0,48	0,48	0,47	0,47	0,46	0,46	0,45
27	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55	0,54	0,53	0,52
28	0,65	0,65	0,64	0,64	0,64	0,63	0,62	0,61	0,60
29	0,73	0,73	0,73	0,72	0,72	0,71	0,70	0,69	0,68
30	0,82	0,81	0,81	0,81	0,80	0,79	0,78	0,77	0,75
31	0,90	0,90	0,90	0,89	0,88	0,87	0,86	0,84	0,83
32	0,99	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,92	0,90
33	1,08	1,07	1,07	1,06	1,05	1,03	1,02	1,00	0,98
34	1,17	1,16	1,15	1,14	1,13	1,12	1,10	1,08	1,06
35	1,25	1,25	1,24	1,23	1,21	1,20	1,18	1,16	1,13
36	1,35	1,34	1,33	1,32	1,30	1,28	1,26	1,24	1,21
37	1,44	1,43	1,42	1,40	1,38	1,36	1,34	1,32	1,29
38	1,53	1,52	1,51	1,49	1,47	1,45	1,42	1,39	1,36
39	1,62	1,61	1,60	1,58	1,56	1,53	1,50	1,47	1,44
40	1,71	1,70	1,69	1,67	1,64	1,62	1,59	1,55	1,52