



REINALDO EDUARDO FERREIRA

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR:
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO
TRANSMEMBRANA E COMPARAÇÃO EM RELAÇÃO AO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO CONVENCIONAL**

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

REINALDO EDUARDO FERREIRA

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR:
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO
TRANSMEMBRANA E COMPARAÇÃO EM RELAÇÃO AO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO CONVENCIONAL**

Orientador: Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO REINALDO EDUARDO FERREIRA E ORIENTADO PELO PROF. DR. FLÁVIO LUÍS SCHMIDT.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

F413m Ferreira, Reinaldo Eduardo, 1978-
Microfiltração tangencial do caldo de cana-de-açúcar:
avaliação da influência da temperatura e da pressão
transmembrana e comparação em relação ao processo de
clarificação convencional / Reinaldo Eduardo Ferreira. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Flávio Luís Schmidt.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Microfiltração. 2. Cana-de-açúcar. 3. Caldo de
cana. 4. Clarificação. I. Schmidt, Flávio Luís. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Tangential microfiltration of sugarcane juice: evaluation of the
influence of temperature and transmembrane pressure and comparison in
relation to the process of conventional clarification

Palavras-chave em inglês:

Microfiltration

Sugarcane

Sugarcane juice

Clarification

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Flávio Luís Schmidt [Orientador]

Carlos Eduardo Vaz Rossell

Hilary Castle de Menezes

Manoel Régis Lima Verde Leal

Priscilla Efraim

Data da defesa: 10-12-2012

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt
Orientador

Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell
Titular

Prof.^a Dr.^a Hilary Castle de Menezes
Titular

Dr. Manoel Régis Lima Verde Leal
Titular

Prof.^a Dr.^a Priscilla Efraim
Titular

Dr. Chiu Chih Ming
Suplente

Dr. Daniel Ibraim Pires Atala
Suplente

Prof.^a Dr.^a Sílvia Silveira Clareto
Suplente

Dedico este trabalho

A meus pais, Marlene e Aparecido, pelo amor, carinho, confiança e apoio de sempre.

Mãe e Pai, obrigado por sempre me fazerem acreditar que todos os sonhos são possíveis!

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai todo poderoso, por Ele existir e estar sempre presente em minha vida, me iluminando e me abençoando.

Ao Senhor Bom Jesus por seu amor e glória.

Ao Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt pela orientação, apoio, amizade, oportunidade e receptividade às minhas ideias e opiniões.

Aos demais membros da banca examinadora pelas valiosas sugestões para a conclusão deste trabalho.

À Dedini S/A Indústrias de Base pelo apoio à realização deste trabalho.

À minha família pelo amor e grande apoio.

À minha namorada, Renata Garcia, pelo seu amor, apoio e paciência.

Aos meus amigos de Araras e de Piracicaba.

Aos meus amigos do Departamento de Tecnologia de Alimentos.

À Ana Koon pela amizade e auxílio na realização das atividades de laboratório.

À Carolina Cozar pelo apoio na realização das análises.

A Antonio Rogério Pereira César e Paulo Eduardo Mantelatto por suas valiosas explicações.

À Prof.^a Dr.^a Maria Isabel Rodrigues por seu apoio na interpretação dos resultados.

A Giovani Brota, da FEAGRI, por viabilizar as análises de turbidez.

À Produquímica pelo fornecimento do agente clarificante.

Ao Centro de Tecnologia Canavieira, em especial, a Ricardo Terciote e Nanci Taniguti, por informações referentes à variedade da cana e pela análise de fosfato.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste grande sonho.

“Pois que se uniu a mim, eu o livrarei; e o protegerei, pois conhece o meu nome. Quando me invocar, eu o atenderei; na tribulação estarei com ele. Hei de livrá-lo e o cobrirei de glória. Será favorecido de longos dias, e mostrar-lhe-ei a minha salvação.”

(Salmo 91: 14-16)

RESUMO

Caldo de cana-de-açúcar foi submetido a dois tipos diferentes de tratamentos clarificantes – convencional e microfiltração. O tratamento convencional foi aplicado ao caldo controle (a 14 °Brix), baseado no aquecimento (30, 40, 50 ou 60°C), calagem até pH 7,2, ebulição, adição de polímero e decantação. A microfiltração seguiu um planejamento fatorial completo, com 11 ensaios. As variáveis independentes foram temperatura e pressão transmembrana, que variaram entre 25,9 e 54,1 °C e entre 1,8 e 3,2 bar, respectivamente. O caldo para a microfiltração também foi ajustado para 14 °Brix. As respostas avaliadas foram: fluxo acumulado de permeado; e resistências (membrana, *fouling*, polarização da concentração/camada polarizada e total). Um experimento com caldo controle (sem ajuste prévio de pH) e outro com ajuste prévio (pH = 7,2) também foram avaliados, sob as mesmas condições. Os caldos clarificados por processo convencional e os permeados e retentados por microfiltração foram comparados em relação a diferentes propriedades físico-químicas. A teoria de renovação de superfície foi testada para o caldo de cana; e alterações no tratamento industrial do caldo foram sugeridas. Os caldos clarificados sob diferentes temperaturas apresentaram diferenças mínimas entre si ou em relação ao controle, com exceção da cor e turbidez, os quais foram significativamente inferiores (entre 13.604 e 15.873 U.I. e entre 253 e 284 NTU, respectivamente) em relação ao controle (17.344 U.I. e 1.372 NTU, respectivamente). Os permeados apresentaram valores próximos entre si, sugerindo que moléculas de açúcares e sais não foram retidas pelas membranas, indicando que a temperatura e a pressão não influenciaram estes parâmetros. Comparando-se os permeados com o controle, observou-se grande redução na cor e turbidez, com a cor dos permeados variando entre 4.275 e 8.644 U.I.; e a turbidez entre 1,80 e 16,27 NTU. Comportamento semelhante ao indicado para os permeados foi observado para os retentados, pois os últimos diferiram em relação ao controle em termos de cor e turbidez, apresentando valores entre 31.056 e 43.644 U.I. e entre 1.439 e 3.221 NTU. Os retentados exibiram valores para cor e turbidez superiores aos dos permeados. Os valores para cor e turbidez dos permeados foram inferiores aos dos caldos clarificados por clarificação convencional. Os permeados e retentados dos ensaios com ajuste prévio e posterior de pH foram comparados entre si, mas não apresentaram diferenças significativas, com exceção do pH, o qual foi maior no ensaio com ajuste prévio. Os retentados sem e com ajuste prévio de pH apresentaram os seguintes valores de cor e turbidez: 46.215 e 85.073 U.I. e 2.270 e 3.373 NTU, respectivamente, superiores aos respectivos permeados (7.368 e 6.185 U.I. e 91 e 2,5 NTU). A temperatura foi a variável que mais influenciou o fluxo e as resistências. A principal resistência ao fluxo deveu-se ao *fouling*, chegando a 80%. Todos os modelos propostos foram significativos, indicando bom ajuste aos valores de fluxo e de resistências. O modelo para a teoria de renovação de superfície apresentou ajuste moderado em relação aos dados experimentais, tendo variado entre 51,9 e 90,3%. Para o caldo de cana com ajuste prévio de pH, o modelo proposto não se ajustou aos dados.

Palavras-chave: microfiltração, cana-de-açúcar, caldo de cana, clarificação, resistências.

ABSTRACT

Sugarcane juice was submitted to two different types of clarifying treatments – conventional and microfiltration. Conventional treatment was applied to the control (at 14 °Brix), based on heating (30, 40, 50 or 60 °C), liming to pH 7.2, boiling, addition of polymer and decantation. Microfiltration followed a complete factorial design with 11 experiments. The independent variables were temperature and transmembrane pressure, which varied between 25.9 and 54.1 °C and between 1.8 and 3.2 bar, respectively. The juice for microfiltration was also adjusted to 14 °Brix. The responses evaluated were: accumulated permeate flux; and resistances (membrane, fouling, polarization of concentration/polarized layer and total). An experiment with control juice (without prior pH adjustment) and another with prior adjustment (pH = 7.2) were also evaluated under the same conditions. The juice clarified by the conventional process and the permeates and retentates by microfiltration were compared in relation to different physicochemical properties. The surface renew theory was tested for the sugarcane juice; and changes in the industrial treatment of sugarcane juice were proposed. Juice clarified at different temperatures showed minimal differences between them or in relation to the control, with the exception of color and turbidity, which were significantly lower (between 13,604 and 15,873 I.U. and between 253 and 284 NTU, respectively) in relation to the control (17,344 I.U. and 1,372 NTU, respectively). The permeates presented values close to each other, suggesting that sugar and salt molecules were not retained by the membranes, indicating that the temperature and pressure did not influence these parameters. Comparing the permeates with the control, a great reduction in the color and turbidity was observed, with the color of the permeates varying from 4,275 to 8,644 I.U.; and the turbidity from 1.80 to 16.27 NTU. Similar behavior to that indicated for the permeates was observed for the retentates, since the latter also differed in relation to the control in terms of color and turbidity, showing values between 31,056 and 43,644 I.U. and between 1,439 and 3,221 NTU. The retentates exhibited values for color and turbidity higher than those for the permeates. The values for color and turbidity were lower than those of the juice clarified by conventional clarification. The permeates and retentates from experiments with prior and subsequent adjustment of the pH, were compared but did not present significant differences, with the exception of the pH, which was higher in the experiment with prior adjustment. The retentates without and with prior adjustment of the pH exhibited the following color and turbidity values: 46,215 and 85,073 I.U. and 2,270 and 3,273 NTU, respectively, higher than the respective permeates (7,368 and 6,185 I.U. and 91 and 2.5 NTU). The temperature was the variable that most influenced the flux and resistances. The main resistance to flux was by fouling, reaching 80%. All the proposed models were significant, indicating good adjustment to the values of flux and resistances. The model for the surface renew theory presented a moderate adjustment in relation to the experimental values, varying between 51.9 and 90.3%. For the sugarcane juice with prior adjustment of pH, the proposed model did not fit the data.

Keywords: microfiltration, sugarcane, sugarcane juice, clarification, resistances.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo da cana-de-açúcar e variações climáticas da região Centro-Sul.	7
Figura 2: Períodos de maturação e de utilidade industrial da cana-de-açúcar.	8
Figura 3: Comportamento tecnológico da cana durante a maturação.	9
Figura 4: Etapas de fabricação de açúcar e etanol (álcool).	23
Figura 5: Atuação de polímero em relação aos sólidos em suspensão – (A) Flocculação e (B) Repulsão.	28
Figura 6: Cargas negativas adsorvidas na superfície da partícula de impureza e interação com íons de cálcio.	30
Figura 7: Modelo elétrico da camada dupla de uma superfície de partícula com carga negativa.	31
Figura 8: Interação do fosfato de cálcio com a partícula de impureza.	34
Figura 9: Interação entre a partícula de impureza, o íon de cálcio e o polímero aniônico.	35
Figura 10: Comportamento de carga nos caldos misto e dosado.	40
Figura 11: Diferenças entre a filtração convencional e a tangencial.	53
Figura 12: Processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz.	67
Figura 13: Polarização da concentração na superfície da membrana.	72
Figura 14: Descrição esquemática dos mecanismos de <i>fouling</i> durante o processo de separação por membranas.	74
Figura 15: Curva típica de declínio de fluxo de permeado.	76
Figura 16: Períodos de diferentes fenômenos físicos que ocorrem durante o declínio de fluxo de permeado, com sólidos suspensos e solutos dissolvidos na linha de alimentação.	78
Figura 17: Efeitos da pressão transmembrana e da velocidade tangencial no fluxo de permeado.	81
Figura 18: Efeitos da pressão transmembrana e do tamanho coloidal no mecanismo de <i>fouling</i>	82
Figura 19: Representação esquemática de membrana sinterizada: (a) Seção de membrana cerâmica (tipo multicanais); (b) Seção transversal de estrutura particulada de duas camadas (suporte/membrana) depositada nas paredes dos canais de filtração.	92
Figura 20: Caminho para escoamento do permeado em um elemento cerâmico de filtração.	93
Figura 21: Kit de clarificação utilizado nos ensaios de clarificação convencional.	122
Figura 22: Equipamento micropiloto de microfiltração.	123
Figura 23: Esquema do equipamento de microfiltração.	126
Figura 24: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana no fluxo acumulado de permeado (J_a) do caldo de cana microfiltrado.	201
Figura 25: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência da membrana (R_M).	210
Figura 26: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência devido ao <i>fouling</i> (R_F).	217

Figura 27: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p).....	224
Figura 28: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência total (R_T).	231
Figura 29: Fluxo de água deionizada permeada em função da pressão transmembrana aplicada ao sistema de microfiltração.....	237
Figura 30: Curvas de fluxo acumulado de permeado – delineamento experimental.....	243
Figura 31: Curvas de fluxo acumulado de permeado – ensaios controle e pH prévio.	244
Figura 32: Processo convencional de tratamento do caldo de cana.	252
Figura 33: Tratamento do caldo de cana com microfiltração.	253
Figura 34: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo - ensaio 1.....	281
Figura 35: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 2.	281
Figura 36: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 3.	282
Figura 37: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 4.	282
Figura 38: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 5.	283
Figura 39: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 6.	283
Figura 40: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 7.	284
Figura 41: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 8.	284
Figura 42: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 9.	285
Figura 43: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 10.	285
Figura 44: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 11.	286
Figura 45: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio controle.	286
Figura 46: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio com ajuste prévio de pH.	287
Figura 47: Caldo de cana controle, retentado e permeado.	287

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da cana-de-açúcar madura, normal e sadia.	11
Tabela 2: Composição tecnológica da cana-de-açúcar.	12
Tabela 3: Indicadores de qualidade e valores recomendados para a cana-de-açúcar.	14
Tabela 4: Composição da cana-de-açúcar e dos sólidos do caldo.	17
Tabela 5: Classificação das partículas dispersas no caldo de cana.	21
Tabela 6: Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e potencial Zeta.	32
Tabela 7: Classificação dos processos de separação com membranas, de acordo com o tipo de força motriz.	64
Tabela 8: Parâmetros que influenciam o <i>fouling</i> na membrana.	80
Tabela 9: Trabalhos utilizando membranas cerâmicas em processos de micro e/ou de ultrafiltração do caldo de cana.	99
Tabela 10: Soluções de limpeza, de acordo com o tipo de incrustante.	106
Tabela 11: Diferentes condições de limpeza de membranas, segundo a literatura.	108
Tabela 12: Especificações para diferentes tipos de açúcar – safra 2009/2010.	112
Tabela 13: Etapas do desenvolvimento do trabalho - atividades de laboratório.	121
Tabela 14: Temperaturas utilizadas no processo de clarificação convencional.	122
Tabela 15: Variáveis independentes e níveis de variação.	129
Tabela 16: Ensaios realizados (valores codificados e correspondentes valores decodificados ou reais).	130
Tabela 17: Rendimento do processo de extração do caldo de cana.	137
Tabela 18: Características físico-químicas do caldo de cana controle.	139
Tabela 19: Volumes de lodo gerados durante o processo de clarificação convencional sob diferentes temperaturas.	143
Tabela 20: Caracterização físico-química dos caldos clarificados obtidos por processo convencional. ^{1,2}	150
Tabela 21: Caracterização físico-química dos caldos permeados obtidos por microfiltração. ¹	160
Tabela 22: Caracterização físico-química dos caldos retentados obtidos por microfiltração. ¹	172
Tabela 23: Caracterização físico-química de caldos permeados e retentados obtidos por microfiltração, considerando ajuste prévio e posterior de pH. ¹	189
Tabela 24: Fluxos acumulados de permeados (J_a) determinados durante ensaios de microfiltração do caldo de cana.	196
Tabela 25: Coeficientes de regressão para o fluxo acumulado de permeado (J_a).	197
Tabela 26: Coeficientes de regressão ajustados para o fluxo acumulado de permeado (J_a).	198
Tabela 27: ANOVA para o fluxo acumulado de permeado (J_a).	198
Tabela 28: Fluxo acumulado de permeado experimental x predito.	199

Tabela 29: Dados de fluxos e de viscosidade utilizados para os cálculos das resistências.	203
Tabela 30: Resistências e porcentagens em relação à resistência total.	204
Tabela 31: Coeficientes de regressão para a resistência da membrana (R_M).	205
Tabela 32: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência da membrana (R_M).	206
Tabela 33: ANOVA para a resistência da membrana (R_M).	207
Tabela 34: Resistência da membrana (R_M) experimental x predito.	208
Tabela 35: Coeficientes de regressão para a resistência pelo <i>fouling</i> (R_F).	212
Tabela 36: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência pelo <i>fouling</i> (R_F).	213
Tabela 37: ANOVA para a resistência pelo <i>fouling</i> (R_F).	214
Tabela 38: Resistência pelo <i>fouling</i> (R_F) experimental x predito.	215
Tabela 39: Coeficientes de regressão para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).	219
Tabela 40: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).	220
Tabela 41: ANOVA para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).	221
Tabela 42: Resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p) experimental x predito.	222
Tabela 43: Coeficientes de regressão para a resistência total (R_T).	226
Tabela 44: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência total (R_T).	227
Tabela 45: ANOVA para a resistência total (R_T).	228
Tabela 46: Resistência total (R_T) experimental x predito.	229
Tabela 47: Condições experimentais, valores de fluxos, taxas de declínio de permeado e coeficientes de determinação.	233
Tabela 48: Dados experimentais da microfiltração do caldo de cana.	240

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Atividade sucroalcooleira no Brasil	3
2.2	Cana-de-açúcar.....	5
2.3	Variedade de cana-de-açúcar SP 81-3250	15
2.4	Caldo de cana-de-açúcar	15
2.5	Processo de fabricação de açúcar e etanol	22
2.6	Descrição e objetivos da clarificação	24
2.7	Físico-química da clarificação do caldo de cana	29
2.8	Métodos de clarificação do caldo de cana e auxiliares de processo	37
2.8.1	Calagem	38
2.8.2	Sulfitação	41
2.8.3	Carbonatação	43
2.8.4	Fosfatação	44
2.8.5	Óxido de magnésio.....	45
2.8.6	Métodos alternativos e auxiliares de clarificação.....	45
2.8.6.1	Ozonização.....	46
2.8.6.2	Bicarbonatação.....	46
2.8.6.3	Floculantes	47
2.8.6.4	Bentonita	47
2.8.6.5	Enzimas.....	47
2.8.6.6	Terra diatomácea	48
2.9	Metodologia de superfície de resposta (MSR).....	48
2.10	Tecnologia de membranas.....	50
2.11	Métodos de filtração	52
2.12	Membranas.....	55
2.13	Propriedades das membranas	60
2.14	Tipos de processos	64
2.15	Parâmetros de controle e desempenho de processo	68
2.16	Fenômenos limitantes	70
2.17	Curva de fluxo de permeado	76
2.18	Influência de parâmetros operacionais no mecanismo de <i>fouling</i>	80
2.19	Modelos matemáticos	86

2.19.1	Teoria da renovação de superfície.....	87
2.19.2	Modelo das resistências em série.....	87
2.20	Membranas minerais.....	90
2.21	Membranas minerais: potencial de aplicação no setor sucroalcooleiro.....	96
2.22	Estudos realizados utilizando membranas cerâmicas.....	97
2.23	Limpeza das membranas.....	103
2.24	Tipos de açúcar.....	110
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	113
3.1	Material.....	113
3.1.1	Matéria-prima.....	113
3.1.2	Coadjuvante tecnológico.....	113
3.1.3	Reagentes.....	113
3.1.4	Equipamentos.....	114
3.2.	Métodos.....	115
3.2.1	Obtenção do caldo de cana.....	115
3.2.2	Preparo da solução de poliacrilamida (polieletrólito).....	115
3.2.3	Preparo da solução de hidróxido de cálcio (leite de cal).....	116
3.2.4	Ajuste da concentração de sólidos solúveis do caldo de cana.....	116
3.2.5	Determinações analíticas.....	117
3.2.5.1	pH.....	118
3.2.5.2	Massa específica.....	118
3.2.5.3	Viscosidade dinâmica.....	118
3.2.5.4	Sólidos solúveis (brix refratométrico).....	119
3.2.5.5	Açúcares redutores (AR) e açúcares redutores totais (ART).....	119
3.2.5.6	Pureza aparente refratométrica.....	119
3.2.5.7	Cor.....	119
3.2.5.8	Turbidez.....	119
3.2.5.9	Cinzas condutimétricas.....	120
3.2.5.10	Acidez total titulável.....	120
3.2.6	Etapas do desenvolvimento do trabalho em laboratório.....	120
3.2.7	Clarificação convencional.....	121
3.2.8	Microfiltração.....	123
3.2.9	Equipamento de microfiltração.....	125
3.2.10	Delineamento experimental da microfiltração.....	127
3.2.11	Permeabilidade hidráulica da membrana.....	130
3.2.12	Microfiltração de caldo de cana sem e com ajuste prévio de pH.....	132

3.2.13	Procedimento de limpeza das membranas.....	133
3.2.14	Cálculo do fluxo de permeado.....	135
3.2.15	Cálculo das resistências.....	135
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	137
4.1	Extração do caldo de cana.....	137
4.2	Caracterização da matéria-prima.....	138
4.3.	Avaliação do processo de clarificação convencional.....	143
4.4	Caracterização dos caldos clarificados por processo convencional.....	149
4.5	Caracterização dos caldos permeados por processo de microfiltração.....	159
4.6	Caracterização dos caldos retentados por processo de microfiltração.....	171
4.7	Comparação entre permeados e retentados.....	180
4.8	Comparação entre caldos clarificados por processo convencional e permeados por microfiltração.....	183
4.9	Comparação entre caldos permeados e retentados com ajuste prévio e posterior de pH.....	188
4.10	Fluxo acumulado de permeado.....	195
4.11	Avaliação das resistências em série.....	202
4.12	Resistência da membrana (R_M).....	204
4.13	Resistência devido ao <i>fouling</i> (R_F).....	211
4.14	Resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p).....	218
4.15	Resistência total (R_T).....	225
4.16	Ajuste ao modelo matemático proposto para a teoria da renovação de superfície.....	232
4.17	Permeabilidade hidráulica da membrana.....	236
4.18	Características do processo.....	237
5	CONCLUSÕES	246
6	SUGESTÃO DE ALTERAÇÃO DE PROCESSO.....	251
6.1	Processo convencional.....	251
6.2	Processo sugerido com microfiltração.....	255
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	260
8	DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	261
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	262
10	ANEXOS.....	281
10.1	Curvas de fluxos acumulados de permeado e respectivos modelos ajustados - teoria de renovação de superfície.....	281
10.2	Caldo de cana controle, retentado e permeado.....	287

1 INTRODUÇÃO

Normalmente, as usinas operam continuamente ao longo da safra, sendo que são processadas canas de características variadas. Isto representa heterogeneidade na variedade, nas condições de solo e de cultivo, nas condições climáticas e nas condições de maturação, o que torna a tarefa de garantir uma produção consistente de caldo de cana com baixa turbidez e baixa cor (menos escuro) através do processo de clarificação um grande desafio. A filtração por membranas possibilita a obtenção de caldo mais claro, menos viscoso, com menor intensidade de cor e com menor conteúdo de amido; além de maior pureza (SIM et al., 2009).

Os filtros tangenciais são mais compactos e substituem de uma só vez diferentes etapas do processo de clarificação tradicional; além de apresentarem um baixo consumo de energia devido à boa relação entre a superfície das membranas, a capacidade instalada e o comprimento dos tubos (LANCRENON et al., 1993 *apud* NOGUEIRA, VENTURINI FILHO, 2007).

Diante da possibilidade de grande expansão do setor sucroalcooleiro nos próximos anos, ou seja, do grande potencial de aumento da produção de açúcar e de etanol, o estudo e a introdução de novas tecnologias em substituição às utilizadas normalmente no processamento do caldo de cana poderá representar ganhos em termos de produção e de qualidade dos produtos finais, com consequente aumento dos lucros por parte das usinas; além de possibilitar menor impacto ao meio ambiente.

Este trabalho apresentou como objetivo geral avaliar a tecnologia de microfiltração tangencial visando à clarificação do caldo de cana-de-açúcar, comparando-a ao processo convencional de clarificação utilizado pelas usinas brasileiras, o qual é representado, basicamente, por aquecimento do caldo, calagem (também conhecida por caleagem), novo aquecimento, adição de polímero e decantação.

Em relação aos objetivos específicos, destacam-se:

- Caracterizar físico-quimicamente e comparar o caldo de cana controle (corrigido para 14 °Brix), os clarificados por calagem simples (processo convencional) e os permeados e retentados obtidos por microfiltração tangencial;
- Avaliar a influência da temperatura utilizada no processo de clarificação convencional sobre o volume de lodo gerado e sobre as propriedades físico-químicas dos caldos clarificados obtidos;
- Avaliar a influência da temperatura e da pressão transmembrana sobre as propriedades físico-químicas dos permeados e retentados;
- Estudar os efeitos da temperatura e da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado;
- Determinar os efeitos da temperatura e da pressão transmembrana sobre a polarização da concentração e camada polarizada, e sobre o *fouling*, através da avaliação das resistências ao fluxo de permeado;
- Estudar o ajuste da curva de fluxo de permeado ao modelo matemático proposto pela teoria de renovação de superfície, estabelecendo relações com as variáveis de processo utilizadas para os ensaios propostos no delineamento experimental;
- Comparar as características físico-químicas dos permeados e retentados obtidos sob as mesmas condições de temperatura e de pressão transmembrana no processo de microfiltração tangencial para a alimentação de caldo de cana sem e com correção prévia do pH;
- Comparar os fluxos de permeado e as resistências associadas aos mesmos para as condições de sem e com ajuste prévio do pH do caldo de alimentação;
- Estudar o ajuste da curva de fluxo permeado ao modelo matemático proposto pela teoria de renovação de superfície, estabelecendo relações com as variáveis de processo utilizadas para os ensaios sem e com ajuste prévio de pH;
- Propor alteração de etapas de processo no tratamento do caldo de cana, baseando-se no processo de microfiltração tangencial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Atividade sucroalcooleira no Brasil

Em termos de produção de cana-de-açúcar, segundo dados estimados em dezembro de 2011 pela Companhia Nacional de Abastecimento (2011), mesmo com aumento na área plantada de 3,9% em relação à safra anterior, a safra brasileira de 2011/12 terá uma queda na produção em torno de 8,4%, sendo que o principal motivo para o desempenho aquém do esperado está na produtividade, a qual tem uma previsão de redução de 11,8%.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2011), a safra brasileira 2011/12 terá uma produção aproximada de 571,5 milhões de toneladas de cana, obtidas em uma área plantada de 8,4 milhões de hectares, com um rendimento médio de 68,3 t/ha, muito abaixo da média histórica de 85 t/ha. A queda de produtividade está relacionada a diversos fatores, sendo o clima o principal.

A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima utilizada na fabricação de açúcar no mundo, correspondendo a 75% da produção. O restante provém da beterraba, cujo principal produtor é a Rússia. Além disso, o Brasil é o principal produtor de cana, sendo responsável por 25% da produção mundial. Segundo dados do *National Agricultural Statistics Service*, dos EUA, a produção mundial de cana atingiu 1,661 bilhão de toneladas em 2009, queda de 3,91% em relação a 2008, quando chegou a 1,728 bilhão de toneladas (CARVALHO et al., 2011).

No mercado de açúcar, o Brasil responde por cerca de 44% das exportações (CARVALHO et al., 2011), sendo que, segundo Brasil (2011), na safra 2009/2010, dos 33 milhões de toneladas de açúcar produzidos, 24,3 milhões foram exportadas para países como Rússia, EUA e Japão; além da União Européia.

Em 2008, o Brasil foi o maior produtor mundial de açúcar, sendo seguido pela União Européia e pela Índia, além de ser o terceiro maior consumidor, ficando atrás da Índia e da União Européia (BRASIL, 2011).

O Centro-Sul do país domina o plantio de cana-de-açúcar, pois dos 8,4 milhões de hectares cultivados na safra 2011/12, 7,2 milhões encontram-se nos estados dessa região, o que equivale a 86,3% do total. Na região Norte/Nordeste, são cultivados 1,1 milhão de hectares. Além disso, o Estado de São Paulo é o maior produtor de cana no país, respondendo por 52,2% da área cultivada (4.370 mil hectares), sendo seguido por Minas Gerais (8,9% - 743 mil hectares) e Goiás (8,1% - 678 mil hectares) (CARVALHO et al., 2011; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2011).

Os dados de previsão, indicados, em dezembro de 2011, pela Companhia Nacional de Abastecimento (2011) para a produção de açúcar no Brasil na safra 2011/12, apontavam uma produção de 36,9 milhões de toneladas, sendo que do total de cana a ser moída no país, 47,3% (283,9 milhões de toneladas) seria utilizado para a fabricação de açúcar. O restante, 52,7% (287,6 milhões de toneladas), seria utilizado para a produção de 22,9 bilhões de litros de etanol, sendo 39,7% (9,1 bilhões de litros) na forma de etanol anidro e 60,3% (13,8 bilhões de litros) na forma de hidratado.

Segundo Brown (2011), citando dados estimados da F.O. Licht, os principais produtores de etanol no mundo em 2010 foram os EUA (45,4 bilhões de litros), o Brasil (27,5 bilhões de litros) e a China (2,1 bilhões de litros).

Em relação ao comércio mundial de etanol, em 2010, o Brasil foi o maior exportador, com, aproximadamente, 1,9 bilhão de litros; seguido pelos EUA, com cerca de 1,5 bilhão de litros e pela França, com 0,9 bilhão. Destaca-se que Brasil, EUA e França utilizam diferentes matérias-primas para a fabricação do etanol: cana-de-açúcar, milho e beterraba, respectivamente.

Em 2006, os principais importadores do etanol brasileiro foram os EUA, os Países Baixos, o Japão e a Suécia (BRASIL, 2007).

Em relação à produção e comercialização de energia elétrica, as usinas brasileiras foram responsáveis pela geração de 18.502 gigawatts-hora (GWh) de bioeletricidade em 2010. Das 432 plantas em operação no país, 129 produziram excedentes para a rede elétrica nacional. O setor sucroalcooleiro contribuiu com mais de 2% da energia elétrica consumida no país (CARVALHO et al., 2011).

Além da produção de açúcar, etanol e energia elétrica, a cana-de-açúcar tem sido pesquisada quanto à sua viabilidade técnica e econômica para a produção de outros importantes produtos, destacando-se: combustível para a aviação; produção de isopreno, matéria-prima utilizada para a fabricação de pneus e produtos com borrachas naturais e sintéticas; além da produção de bioplásticos (polietileno verde). Estas iniciativas representam contribuição significativa do setor sucroalcooleiro para a redução nas emissões de gás carbônico (CO₂) (CARVALHO et al., 2011).

De forma a reduzir as emissões citadas acima e aproveitar melhor a energia da biomassa, pesquisas importantes têm sido desenvolvidas no país quanto ao aproveitamento da energia disponibilizada pela cana-de-açúcar, pois, atualmente, o processo de produção do etanol de cana utiliza apenas 1/3 da energia (sacarose), sendo que o restante (2/3) é utilizado para bioeletricidade (queima do bagaço) e/ou deixado no campo para a proteção do solo. Dentre as linhas de pesquisa para reduzir as emissões de CO₂ e melhorar o aproveitamento energético, destacam-se: o desenvolvimento de variedades de cana mais produtivas e o desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol lignocelulósico (a partir de palha e bagaço), conhecido por etanol de 2^a geração (LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL, 2010).

De acordo com projeções de Brasil (2009), na safra 2018/19, a área plantada de cana-de-açúcar será de 13 milhões de hectares, com a produção de açúcar chegando a 47,3 milhões de toneladas e de etanol a 58,8 bilhões de litros.

2.2 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é conhecida e cultivada há mais de 2.000 anos, sendo que é a principal matéria-prima utilizada na fabricação do açúcar (JENKINS, 1966). Trata-se de uma gramínea cultivada em países tropicais e subtropicais, representada por um complexo híbrido de várias espécies do gênero *Saccharum*, cuja principal espécie é a *Saccharum officinarum* (REIN, 2007).

A cana-de-açúcar requer elevadas temperaturas e ampla disponibilidade de água durante o período de crescimento, através de chuvas ou de irrigação (JENKINS, 1966). Durante o longo período de crescimento (entre 10 e 16 meses), a planta converte boa quantidade de energia solar em açúcares, destacando-se a sacarose, e em celulose. Durante o seu ciclo de vida, o vegetal converte água e gás carbônico (CO₂) da atmosfera em carboidratos, na presença de luz solar, em um fenômeno conhecido por fotossíntese (KULKARNI, 1996).

A maturação da cana ocorre, normalmente, nos meses frios, sendo, portanto, a colheita realizada no inverno. Entretanto, em países tropicais, como no caso do Brasil, onde existe uma pequena diferença entre as temperaturas de verão e de inverno, o período de maturação é regulado pelo período de seca do ano ou, dependendo da região, pela descontinuidade da irrigação (JENKINS, 1966).

Em relação à época de plantio da cana-de-açúcar, a escolha adequada desta é fundamental para o bom desenvolvimento da cultura, a qual necessita de condições climáticas ideais para se desenvolver e acumular açúcar. O plantio da cana pode se basear em três sistemas: sistema de ano (12 meses), sistema de ano e meio (18 meses) e plantio de inverno (ROSSETTO, SANTIAGO, [2007?]).

Na **Figura 1**, é demonstrado o ciclo da cana-de-açúcar na região Centro-Sul e sua relação com as condições climáticas:

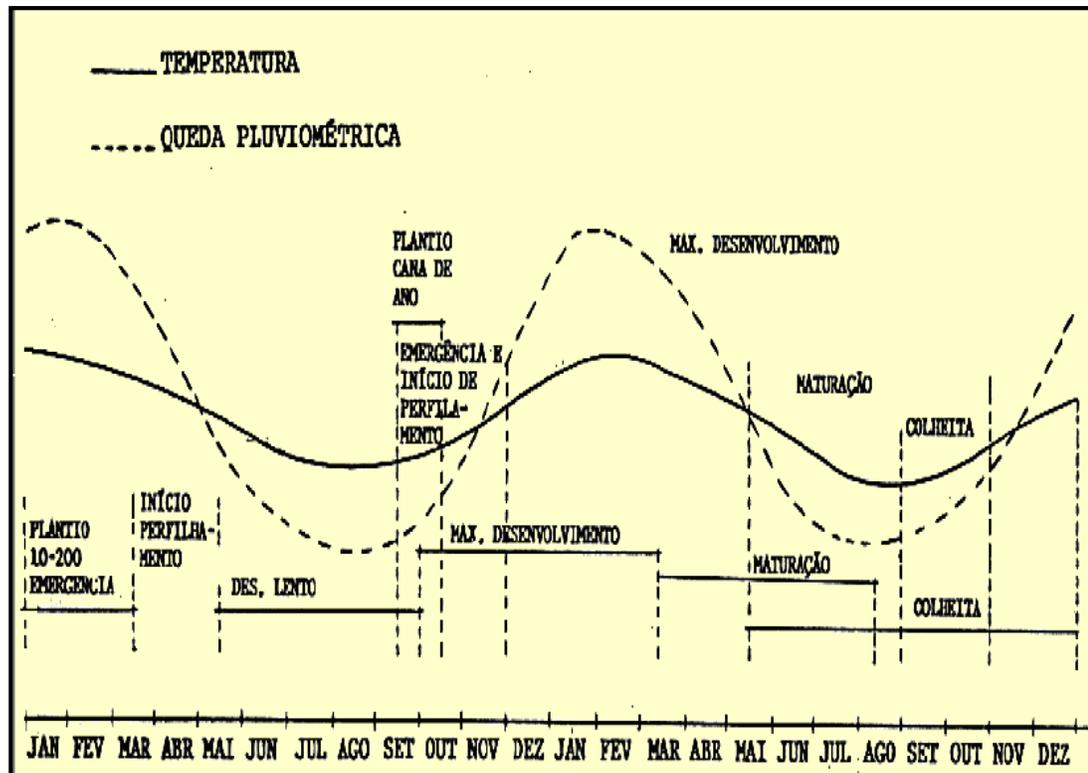


Figura 1: Ciclo da cana-de-açúcar e variações climáticas da região Centro-Sul.

Fonte: Valsechi (2008).

Durante o plantio, deve-se realizar um planejamento que permita a colheita e o processamento durante todo o período de safra, de forma que se obtenha o maior teor de sacarose em cada uma das variedades plantadas no momento certo de colheita. Ressalta-se, também, que as variedades são plantadas em proporções adequadas (período de maturação ou período em que se perde menos sacarose), sendo classificadas, conforme Agência Nacional de Águas et al. (2009), em:

- **Cana precoce:** grupo de variedades de cana colhidas no início da safra, com razoável teor de sacarose nos primeiros meses de safra (maio e junho) pouco distante do máximo de maturação (setembro);
- **Cana média:** grupo de variedades de cana-de-açúcar que se colhe no meio da safra, pois o ponto de maturação ocorre de julho a setembro;

- **Cana tardia:** grupo de variedades de cana colhidas no final da safra, tardiamente. Mantém bom teor de sacarose após o mês de setembro, sendo indicada para ser colhida em outubro e novembro.

Valsechi (2008) também destaca que as variedades podem ser classificadas quanto ao Período Útil de Industrialização (PUI), que representa o período no qual a cana apresenta condições adequadas ao processamento industrial, em termos de maturação, ou seja, em relação ao conteúdo de sacarose (pol). O autor divide o PUI em três categorias: longo (> 150 dias), médio (entre 120 e 150 dias) e curto (< 120 dias).

A **Figura 2** ilustra a classificação das variedades de cana quanto ao período de maturação, bem como em relação ao PUI:

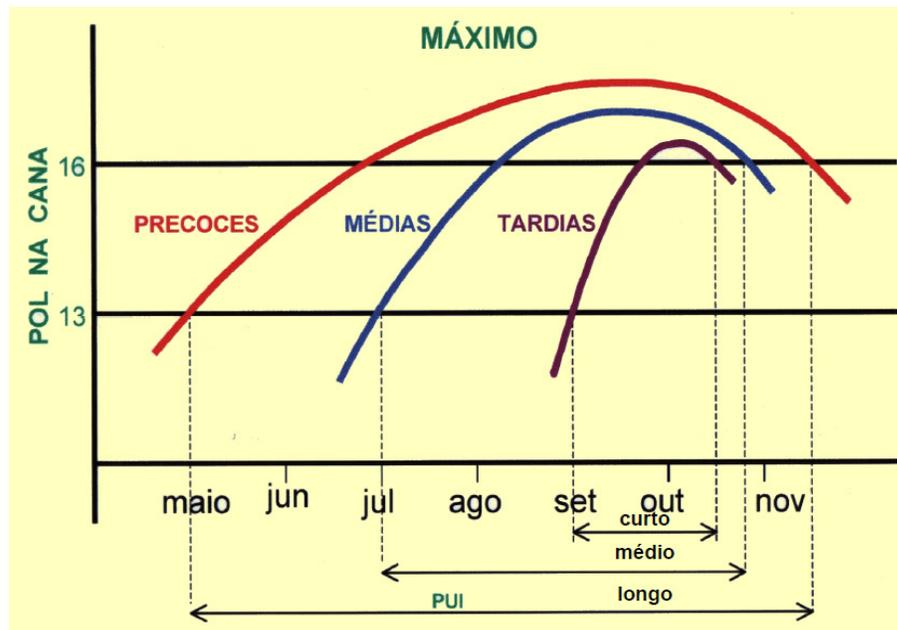


Figura 2: Períodos de maturação e de utilidade industrial da cana-de-açúcar.

Fonte: Valsechi (2008).

A riqueza da cana, em termos de sacarose, que é o açúcar cristalizável, é afetada pela variedade, pelo clima, por características de solos e tratos culturais. A cana verde é pobre em sacarose e rica em açúcares redutores, como glicose e frutose, sendo que com o amadurecimento, o teor de sacarose é aumentado, ao

mesmo tempo que os teores dos redutores são reduzidos. No pico de maturação, a sacarose atinge a sua concentração máxima, enquanto que os redutores atingem concentrações mínimas; portanto, para as usinas, é de máxima importância que o corte seja efetuado com a cana madura (LEME JÚNIOR, BORGES, 1965).

Fernandes (2003) destaca que durante a maturação da cana, a concentração de açúcares redutores decresce de quase 2% para abaixo de 0,5%, podendo chegar a 0,2% na cana madura.

A **Figura 3**, destacada por Valsechi (2008), demonstra a evolução do processo de maturação da cana-de-açúcar ao longo do ano, sendo que, ao longo do período, ocorre uma redução na concentração dos açúcares redutores, ao mesmo tempo em que ocorre um aumento nos valores de brix (sólidos solúveis) e de sacarose (pol), atingindo o máximo nos meses de setembro e outubro.

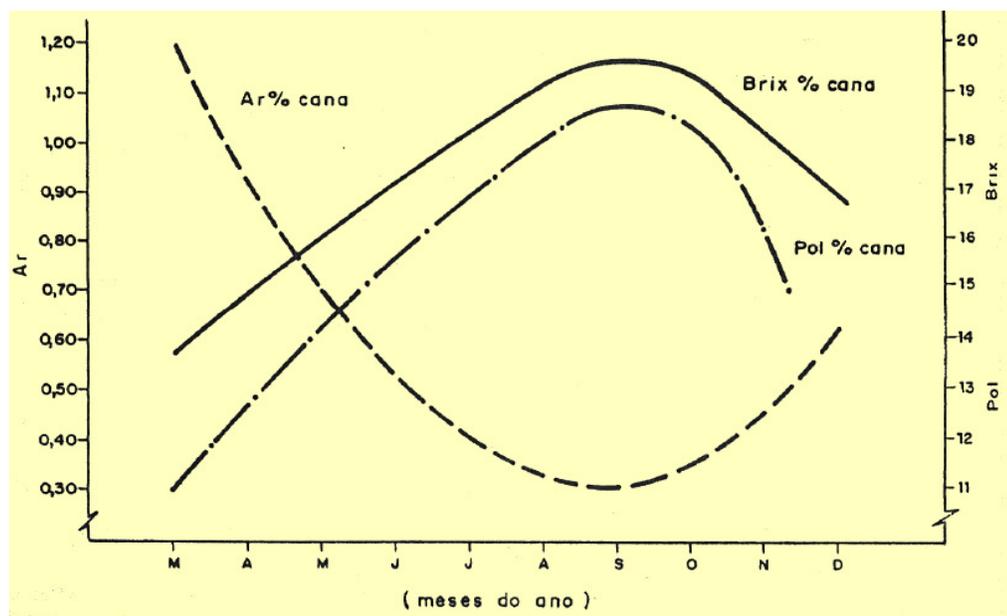


Figura 3: Comportamento tecnológico da cana durante a maturação.

Fonte: Valsechi (2008).

Em relação à presença de matéria estranha (impurezas) presente na cana-de-açúcar, Valsechi (2008) destaca que esta pode ser de origem orgânica (pontas, folhas e raízes), ou de origem mineral (pedras, areia e poeira).

A presença de material estranho ao processo pode prejudicar os processos de clarificação do caldo, cozimento e cristalização do açúcar; além de reduzir a vida útil dos equipamentos, como moendas e bombas, devido ao efeito abrasivo (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999).

Segundo Clarke e Godshall (1988), uma vez que a cana foi cortada, o processo de deterioração se inicia imediatamente. Os autores apontam que após o corte, a cana-de-açúcar começa a perder água, indicando um aparente aumento no conteúdo de sacarose. Ao mesmo tempo, a atividade da enzima invertase se torna mais evidente, à medida que a sacarose é invertida a açúcares redutores. A taxa de inversão varia com a temperatura e a umidade, sendo maior em períodos quentes e secos.

Além da atuação da enzima invertase, Clarke e Godshall (1988) também destacam a atuação da bactéria *Leuconostoc* ssp., a qual invade as células vegetais danificadas, sendo responsável pela conversão de sacarose em dextrana, a qual tem influência direta no processamento, aumentando a viscosidade do caldo, reduzindo a velocidade de cristalização da sacarose, reduzindo o rendimento do açúcar e prejudicando a estrutura dos cristais.

Segundo Valsechi (2008), os produtos resultantes da atividade microbiana no caldo de cana são ácidos e gomas.

De acordo com Spencer e Meade (1967), é possível que o caldo de canas queimadas traga consigo partículas minúsculas de carbono durante todo o processo de fabricação, as quais permanecem no açúcar final.

A composição química da cana-de-açúcar madura, normal e sadia é demonstrada na **Tabela 1**, enquanto que a composição tecnológica é indicada na **Tabela 2**, conforme destacadas por Leme Júnior e Borges (1965) e Martucci (1983).

Tabela 1: Composição química da cana-de-açúcar madura, normal e sadia.

Constituinte	%	Variação (%)		%	Variação (%)
Água	74,50	65 - 75			
Açúcares	14,00	12 - 18	Sacarose	12,5	11 - 18
			Glicose	0,9	0,2 - 1,0
			Levulose	0,6	0,0 - 0,6
Fibras	10,00	8 - 14	Celulose	5,50	
			Lignina	2,00	
			Pentosana (xilana)	2,00	
			Goma de cana (arabana)	0,50	
Cinzas	0,50	0,40 - 0,80	SiO ₂	0,25	
			K ₂ O	0,12	
			P ₂ O ₅	0,07	
			CaO	0,02	
			SO ₃	0,02	
			NaO	0,01	
			MgO	0,01	
			Cl	traços	
			Fe ₂ O ₃	traços	
Matérias nitrogenadas	0,40	0,30 - 0,60	Aminoácidos (ex.: ácido aspártico)	0,20	
			Albuminóides	0,12	
			Amidas (como asparagina)	0,07	
			Ácido nítrico	0,01	
			Amoníaco	traços	
			Corpos xantânicos	traços	
Gorduras e ceras	0,20	0,15 - 0,25			
Substâncias pécticas, gomas e mucilagens	0,20	0,15 - 0,25			
Ácidos combinados	0,12	0,10 - 0,15			
Ácidos livres	0,08	0,06 - 0,10			

Fonte: Leme Júnior e Borges (1965) e Martucci (1983).

Tabela 2: Composição tecnológica da cana-de-açúcar.

Constituinte da cana	Variação (%)	Variação (%)	Variação (%)	Variação (%)
Fibra	8 – 14			
Caldo	86 - 92	Água	75 – 82	
		Sólidos	18 - 25	
			Açúcares	15,5 – 23,5
				Sacarose 14,5 – 22
				Glicose 0,3 – 1,1
				Levulose 0,0 – 0,7
			Não açúcares	1,5 – 2,5
				Matérias nitrogenadas
				Ácidos aminados
				Sais minerais
				Substâncias pécicas, gomas e mucilagens
				Ácidos livres
				Matérias corantes
				Gorduras e ceras

Fonte: Leme Júnior e Borges (1965) e Martucci (1983).

A cana-de-açúcar é essencialmente uma combinação de caldo e fibra. O caldo é uma solução aquosa de sacarose e outras substâncias inorgânicas e orgânicas (REIN, 2007). Fibra é um termo geral para descrever o resíduo sólido deixado após o caldo (água e sólidos solúveis) ter sido extraído, consistindo, basicamente, em celulose, hemicelulose e lignina. A proporção de ambos, fibra e sólidos solúveis, aumenta à medida que a cana amadurece (CLARKE, GODSHALL, 1988).

O valor comercial da cana-de-açúcar deriva da preponderância da sacarose como constituinte do caldo da planta madura, embora outros açúcares estejam presentes, como a glicose e a frutose, os quais podem ser aproveitados para a produção de etanol (SPENCER, MEADE, 1967).

A sacarose é o principal componente dos sólidos solúveis na cana madura e, economicamente, é o componente mais importante da cana, podendo atingir concentrações superiores a 20% (CLARKE, GODSHALL, 1988).

Na **Tabela 3**, são indicados valores de referência para a qualidade da cana-de-açúcar, conforme Mantelatto (2009).

Tabela 3: Indicadores de qualidade e valores recomendados para a cana-de-açúcar.

Indicadores	Valores recomendados
Pol	> 14
Pureza (pol/brix)	> 85
ATR (sacarose, glicose, frutose)	> 15 (maior possível)
Açúcares redutores (AR)	< 0,8
Fibra	11 a 13%
Tempo de queima/corte	< 35 h para cana com corte manual
Impurezas minerais na cana	< 5,0 kg por tonelada de cana
Contaminantes na cana	< 5,0. 10 ⁵ bastonetes/ml no caldo
Teor de álcool no caldo da cana	< 0,6% ou <0,4% brix
Acidez sulfúrica	< 0,80%
Dextrana	< 500 ppm/brix
Amido da cana	< 500 ppm/brix
Broca na cana	< 1,0%
Palhiço na cana	< 5%
Ácido aconítico	< 1500 ppm/brix

Fonte: Mantelatto (2009).

2.3 Variedade de cana-de-açúcar SP 81-3250

Marin ([2007?]) destaca a variedade SP 81-3250 como sendo uma das mais cultivadas no Brasil. Esta variedade foi desenvolvida pelo Centro de Tecnologia Copersucar, tendo sido introduzida nos canaviais em 1995. O autor classifica a variedade como sendo média em termos de maturação, ou seja, não é precoce, nem tardia.

De acordo com Coplana ([200-]), a variedade de cana SP 81-3250 apresenta maturação satisfatória do meio para o final da safra, com um valor médio de teor de sacarose (pol) para 2 cortes variando de 11-12% em abril (início de safra no Centro-Sul) a 17-18% em outubro (final de safra). Em Centro de Tecnologia Canavieira (2011), indica-se que o teor médio de sacarose (média para 2 cortes) para a variedade SP 81-3250, no Centro-Sul, como sendo próximo de 10% no mês de abril.

Associação dos Fornecedores de Cana da Região de Catanduva ([2011?]) aponta a variedade SP 81-3250 como sendo rica em sacarose e com boa produtividade. Outro ponto destacado diz respeito ao período indicado para a colheita, em termos de maturação, indo de junho a setembro.

2.4 Caldo de cana-de-açúcar

Segundo Spencer e Meade (1967), a composição total da cana-de-açúcar é menos importante que a composição do caldo que se extrai durante a moagem, uma vez que é este caldo que representa a verdadeira matéria-prima para a produção de açúcar. Como os constituintes individuais se extraem de forma mais ou menos incompleta, as proporções presentes no caldo diferem das presentes nas canas intactas das quais se obtém o caldo.

O caldo de cana é uma mistura complexa de vários componentes, não apenas extraídos do vegetal, mas, também, incorporados como matéria estranha (SIMPSON, 1996).

O conhecimento da composição do caldo e a compreensão de suas propriedades químicas e das reações de seus componentes são essenciais para o

controle e melhoria efetiva dos processos de extração, tratamento e clarificação do caldo (em especial para as operações de dosagem de insumos) e refino do açúcar (MAFRA, 2004; SPENCER, MEADE, 1967).

Kulkarni (1996) destaca que a composição do caldo extraído da cana é marcada por quantidades variáveis de sais minerais e de compostos orgânicos.

Spencer e Meade (1967) indicam os limites dentro dos quais variam as principais classes de substâncias e, também, os constituintes individuais que podem ser encontrados nos caldos de canas de diferentes variedades. As faixas de variação estão indicadas na **Tabela 4**.

Tabela 4: Composição da cana-de-açúcar e dos sólidos do caldo.

Componente	Porcentagem (%)	
Água	73-76	
Sólidos	24-27	
	Fibra (seca)	11-16
	Sólidos solúveis	10-16
Componentes do caldo	Porcentagem (%)	Porcentagem de sólidos solúveis (%)
Açúcares	75-92	
	Sacarose	78-88
	Glicose	2-4
	Frutose	2-4
Sais	3,0-7,5	
	De ácidos inorgânicos	1,5-4,5
	De ácidos orgânicos	1,0-3,0
Ácidos orgânicos livres	0,5-2,5	
	Ácidos carboxílicos	0,1-0,5
	Aminoácidos	0,5-2,0
Outros não açúcares orgânicos		
	Proteínas	0,5-0,6
	Amido	0,001-0,050
	Gomas	0,30-0,60
	Ceras e lipídeos	0,05-0,15
	Não açúcares não identificados	3,0-5,0

Fonte: Spencer e Meade (1967).

Embora o caldo de cana seja frequentemente tratado como uma solução de sacarose em água, outros componentes extraídos podem estar presentes, alguns dos quais podem afetar a clarificação e o subsequente processamento (WALFORD, 1996).

Os sólidos solúveis do caldo, em ordem de abundância, são: sacarose, glicose, frutose e minerais; além de uma miscelânea de componentes em concentrações menores. Destaca-se que ceras, gorduras e fosfatídeos estão emulsificados (CLARKE, GODSHALL, 1988).

O caldo de cana contém entre 3 e 5% de sólidos solúveis na forma de corantes, precursores de cor, além de 0,85 a 1,45% de sólidos solúveis na forma de orgânicos não açúcares, tais como proteínas e polissacarídeos. Alguns polissacarídeos no caldo podem se originar de diferentes fontes, sendo que alguns são próprios do vegetal (ex.: hemicelulose). Os polissacarídeos podem ser produzidos por ação bacteriana (ex.: dextrana), pela ação de enzimas naturais ou durante as etapas de processamento. Além disso, os corantes no caldo de cana, os quais são principalmente pigmentos polifenólicos, estão ligados aos polissacarídeos (SAHA, BALAKRISHNAN, ULBRICHT, 2007).

Dentre os carboidratos encontrados no caldo, os mais comuns são: sacarose (dissacarídeo), glicose e frutose, os quais são monossacarídeos. Oligossacarídeos e polissacarídeos podem estar presentes, dependendo da idade da cana quando colhida e da deterioração que ocorre no período entre a colheita e o processamento. Estes grupos de componentes podem apresentar um efeito adverso na eficiência do processamento devido a sua influência na cristalização da sacarose (WALFORD, 1996)

Em relação aos componentes inorgânicos presentes no caldo, estes consistem em água e elementos dissolvidos na forma de íons e como parte de compostos orgânicos. Fosfatos, magnésio e sílica são os mais importantes do ponto de vista da clarificação, pois são parcialmente removidos. Os outros íons permanecem em solução e se tornam concentrados com o processamento (WALFORD, 1996).

Os componentes do caldo extraído estão relacionados às características intrínsecas de cada cultivar, tendo destaque dentro dos processos de industrialização, o elemento fósforo (LEBRE et al., 2010).

O nível de fosfato no caldo de cana é um parâmetro chave no sucesso do processo de clarificação por calagem. Caldos com fosfato insuficiente (< 300 mg/l), como o P_2O_5 , geralmente, apresentam uma clarificação pobre e resultam em caldos clarificados turvos (DOHERTY, RACKEMANN, 2009). Os autores destacam que um excesso de fosfato adicionado ao caldo impacta negativamente na filtrabilidade do açúcar, além de aumentar a incrustação nos evaporadores.

Irvine (1977) *apud* Clarke e Godshall (1988) afirma que os nutrientes minerais de maior importância no processamento são os dissolvidos na forma de sais no caldo, ao invés daqueles que são constituintes das moléculas orgânicas. O conteúdo de minerais (como porcentagem de sólidos) tende a aumentar com a idade do vegetal ou, pelo menos, se manter constante (CLARKE, GODSHALL, 1988).

No que diz respeito aos ácidos orgânicos, a composição do caldo de cana pode ser dividida em ácidos não nitrogenados e em aminoácidos (nitrogenados). Embora compreendendo uma pequena fração, estes ácidos são os responsáveis pelo pH natural do caldo (entre 5,2 e 5,4), bem como pela capacidade tamponante (habilidade de absorver grandes quantidades de base, tal como ocorre na calagem, com pequena alteração nos valores de pH). Isto ocorre, em grande parte, devido ao ácido aconítico, o qual ocorre em concentrações cerca de duas a três vezes maiores que todos os outros ácidos combinados (WALFORD, 1996).

Canas velhas, imaturas ou que passaram por geada rendem caldos com baixo pH, com grande quantidade de ácidos livres. Deterioração da cana após a colheita ou devido a danos nos colmos resulta na geração de ácidos como o acético e o láctico (KULKARNI, 1996).

Existem, também, no caldo de cana, compostos orgânicos responsáveis pela cor, destacando-se: clorofila, carotenoides e polifenóis. Comum a todas estas classes de compostos é a presença de insaturações (duplas ligações) em suas

moléculas, resultando em reações complexas no caldo com alguns dos outros componentes (WALFORD, 1996).

Além dos compostos citados acima, Araújo (2007) destaca a sacaretina como sendo, também, um composto orgânico responsável pela formação de cor no caldo de cana. Segundo Perk (1973), a sacaretina ocorre no caldo de cana bruto associada a finas partículas de bagaço suspensas no mesmo.

Pigmentos naturais, como clorofila, xantofila e caroteno, presentes na cana, são extraídos durante a moagem, mas são eliminados na clarificação do caldo e/ou nas operações de evaporação e cozimento. Por outro lado, componentes como os polifenóis, contribuem para um aumento na quantidade de compostos coloridos no processo de fabricação por meio da ação da enzima polifenoloxidase, sendo resistentes à eliminação durante a clarificação (KULKARNI, 1996; QUDSIEH et al., 2002).

Os pigmentos escuros são formados durante o processamento da cana-de-açúcar a partir da extração do caldo até a cristalização do açúcar. A presença de impurezas que conferem cor é de considerável importância para as usinas, visto que impedem a cristalização e resultam em baixos rendimentos de açúcar, obtenção de açúcares de baixa qualidade e aumento nos custos de refino (BUCHELI, ROBINSON, 1994).

Durante o processo de produção do açúcar, ocorre a formação de caramelos provenientes de reações de degradação e de condensação da glicose e da frutose sob altas temperaturas e de melanoidinas provenientes da reação de Maillard entre açúcares e aminoácidos (ARAÚJO, 2007).

Bucheli e Robinson (1994) destacam quatro diferentes mecanismos que contribuem para a formação de cor durante a fabricação de açúcar bruto: (1) melanoidinas formadas a partir de reações entre açúcares redutores e aminoácidos através da reação de Maillard; (2) degradação térmica e reações de condensação de açúcares (caramelização); (3) degradação alcalina e reações de condensação dos açúcares redutores; e (4) reações oxidativas dos compostos fenólicos. As três primeiras reações são não enzimáticas, enquanto que a

oxidação dos componentes fenólicos a quinonas é enzimática e ocorre logo no início, ou seja, durante a extração, quando a cana é moída.

Bucheli e Robinson (1994) apontam que a cor do caldo de cana, através do escurecimento enzimático, é afetada pela atuação não só da polifenoloxidase, mas, também, pela peroxidase.

Em relação às partículas presentes no caldo, este pode ser considerado como uma suspensão coloidal, com partículas de diferentes faixas de tamanho e composição química heterogênea, incluindo desde partículas grosseiras até íons (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]; DELGADO, CÉSAR, 1977 *apud* MAFRA, 2004).

Mafrá (2004) aponta que os sólidos com dimensões coloidais, moleculares e iônicas são de interesse no tratamento do caldo de cana.

A classificação dos materiais dispersos no caldo é apresentada na **Tabela 5**.

Tabela 5: Classificação das partículas dispersas no caldo de cana.

Dispersões	Diâmetro (D) (μm)	Porcentagem em relação ao peso do caldo (%)	Componentes
Grosseiras	$D > 0,1$	2-5	Bagacilho, areia, terra e gravetos
Coloidais	$0,001 < D < 0,1$	0,05-0,3	Cera, gordura, proteínas, gomas, corantes, dextranas e amido
Moleculares e iônicas	$D < 0,001$	8-21	Açúcares: sacarose, glicose, frutose e manose Sais minerais: sulfatos, cloretos, silicatos e fosfatos de K, Ca, Mg e Na Ácidos orgânicos: aconítico, oxálico, málico, etc.

Fonte: Delgado e César (1977) *apud* Hamerski (2009).

De acordo com Farmani et al. (2008), as principais impurezas no caldo de cana incluem polissacarídeos, amidos, ceras, proteínas, fibras e polímeros que conferem cor.

Os polissacarídeos no caldo de cana apresentam um efeito adverso na clarificação com o uso de membranas; sendo que contribuem para o *fouling* durante o processo de filtração (SAHA, BALAKRISHNAN, ULBRICHT, 2007).

As quantidades relativas dos componentes em ambas as fases (em suspensão e dissolvida) dependem da variedade, maturidade, condições de cultivo, tipo de solo e forma de colheita e transporte. Em geral, a composição da fase dispersa não é criticamente importante em termos de comportamento da clarificação. Por outro lado, é a natureza ou estado da superfície das partículas suspensas no caldo que determina o comportamento geral do mesmo (DOHERTY, 2011).

2.5 Processo de fabricação de açúcar e etanol

O processo básico de fabricação de açúcar e do etanol (álcool) a partir da cana-de-açúcar é representado pela **Figura 4**, elaborada segundo informações constantes em Agência Nacional de Águas et al. (2009), Centro de Tecnologia Copersucar (1999), Hugot (1986) e Marques, Marques e Tasso Júnior (2001). Para melhor compreensão, as etapas de processamento foram agrupadas em grandes áreas, podendo ser distinguidas por cores.

Legenda:

- Corte, carregamento e transporte
- Recepção, preparo e extração
- Geração de vapor/energia
- Tratamento químico do caldo (açúcar)
- Concentração/cristalização (açúcar)
- Filtração do lodo
- Tratamento do caldo/concentração (etanol)
- Fermentação
- Destilação
- Secagem do açúcar/refino

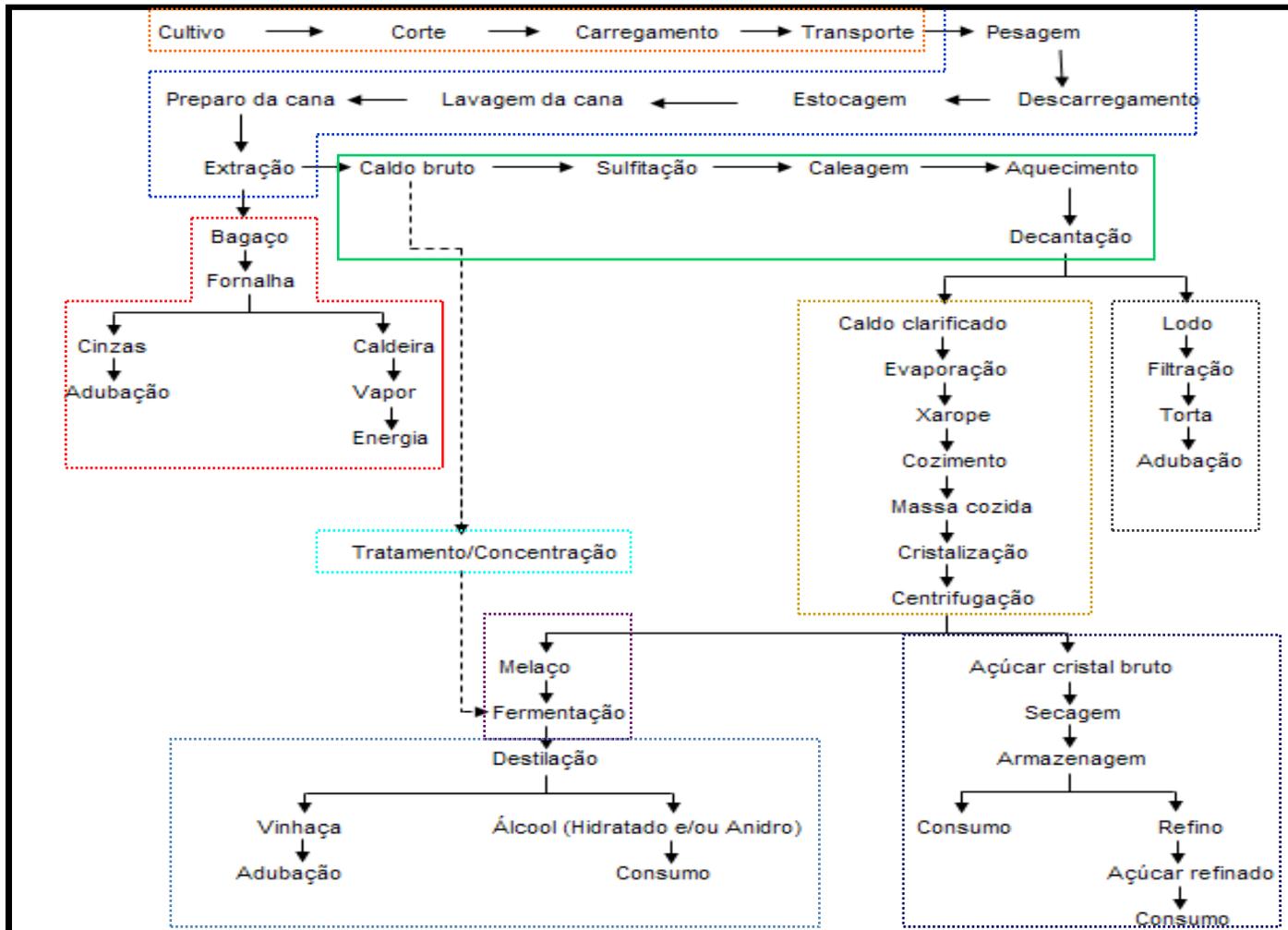


Figura 4: Etapas de fabricação de açúcar e etanol (álcool).

Dentre as grandes áreas de processo indicadas na **Figura 4**, destacam-se, neste trabalho, as relacionadas ao tratamento químico do caldo de cana para a fabricação de açúcar e de etanol.

O caldo obtido na extração, antes de ser enviado às etapas de tratamento químico, passa por um processo físico de remoção de impurezas grosseiras (pequenos pedaços de bagaço e pequenos pedaços de cana) com o uso de peneiras (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999; MARQUES, MARQUES, TASSO JÚNIOR, 2001).

Posteriormente ao peneiramento, o caldo é submetido ao tratamento químico, de forma a clarificá-lo. Neste tratamento, o caldo de cana tem o seu pH corrigido, visando evitar a inversão e a decomposição da sacarose; além de ser aquecido, adicionado de polímeros e permanecer em retenção em decantadores. Dos decantadores, são obtidos o caldo clarificado e o lodo (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999).

Para a produção do açúcar, a clarificação do caldo pode ser realizada de diferentes formas, variando de acordo com o tipo de açúcar produzido. Caso seja produzido açúcar VHP (*Very High Polarization*), utiliza-se a calagem (defecação) simples, a qual consiste na utilização apenas de leite de cal. Já, se for produzido o açúcar cristal branco, a clarificação do caldo é realizada segundo um processo conhecido por sulfodefecação, no qual o caldo é submetido inicialmente à sulfitação e depois à calagem (MARQUES, MARQUES, TASSO JÚNIOR, 2001). Caso o caldo seja enviado para a fabricação de etanol, este é submetido apenas à calagem (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999).

2.6 Descrição e objetivos da clarificação

O propósito do processo de clarificação representa a remoção de impurezas do caldo de cana o mais rápido possível no processo de fabricação do açúcar, pois o caldo contém quantidades consideráveis de impurezas coloidais e de materiais finos em suspensão (JENKINS, 1966).

A clarificação por simples decantação não representa um processo viável nas usinas, em função do grande volume de caldo gerado e por este representar

um complexo sistema coloidal, no qual os coloides presentes possuem diferentes pontos isoelétricos (PRATTI, MORETTI, 2010).

De acordo com Nogueira e Venturini Filho (2007), o processo de clarificação do caldo de cana durante a produção do açúcar é realizado utilizando-se um ou mais agentes químicos (leite de cal e anidrido sulfuroso), envolvendo, também, aquecimento, decantação e filtração a vácuo do resíduo decantado (lodo). Portanto, consiste em um processo trabalhoso, que requer insumos, mão de obra; além de necessitar de equipamentos específicos para cada etapa do tratamento.

A clarificação do caldo de cana ocorre por coagulação, floculação e precipitação dos coloides e de substâncias colorantes, os quais são eliminados posteriormente por decantação e filtração. Durante a clarificação, ocorre a formação de precipitados insolúveis, os quais adsorvem e arrastam os compostos previamente citados. Além disso, a floculação é induzida pela mudança do pH, através da utilização de agentes químicos e por meio de aquecimento (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999; PRATTI, MORETTI, 2010).

Doherty (2011) destaca que a eficiência da clarificação do caldo de cana é diretamente relacionada à composição do mesmo (incluindo impurezas em suspensão), ao teor de fosfato inorgânico, à condição e tipo de calagem e às interações entre os componentes do caldo.

O processo de clarificação afeta a viscosidade e a filtrabilidade do caldo, os coeficientes de transferência dos evaporadores e a qualidade e quantidade de açúcar produzido. Além disso, apresenta influência na cor, na morfologia e na quantidade dos cristais, no teor de cinzas e no conteúdo de polissacarídeos do açúcar bruto. Durante o processo de refino do açúcar, uma clarificação pobre do caldo misto nas usinas pode resultar em dificuldades de filtração e em baixos rendimentos de açúcar refinado. O desempenho do clarificador e a qualidade do caldo clarificado influenciam na pureza do melaço e na qualidade do açúcar bruto (DOHERTY, 2011).

O caldo proveniente do setor de extração, conhecido por caldo bruto ou caldo misto, apresenta uma aparência turva e contém diferentes tipos de

impurezas, sendo que estas representam entre 0,3 e 0,5% do peso do caldo em processo (KULKARNI, 1996).

Diferentes autores destacam os principais objetivos da clarificação do caldo de cana (ASADI, 2007; JENKINS, 1966; KULKARNI, 1996; REIN, 2007):

- Máxima eliminação de impurezas (em suspensão, coloidal e solúvel);
- Remoção da máxima quantidade de componentes não açúcares da solução (ex.: proteínas, polissacarídeos e materiais inorgânicos);
- Aumento da claridade e da transparência do caldo;
- Formação de flocos para aprisionar todo o material suspenso, o qual pode ser decantado a uma taxa satisfatória;
- Promover condições favoráveis de temperatura, pH e concentração iônica, de forma a se maximizar a precipitação de impurezas solúveis;
- Obter um caldo clarificado de alta qualidade, com um mínimo de turbidez, de cor, além de um baixo conteúdo de cálcio (Ca^{+2});
- Produzir um lodo decantado que esteja apto a ser filtrado para recuperação da sacarose;
- Aumento da termoestabilidade do caldo pela elevação do pH (para próximo da neutralidade), prevenindo, principalmente, a inversão da sacarose, a qual representa não apenas perda do dissacarídeo, mas, também, a formação de não açúcares;
- Menor formação de incrustações nos evaporadores pela redução dos não açúcares e da dureza;
- Aumento no rendimento de açúcar devido à elevação da pureza do caldo (redução de não açúcares), visto que um aumento de 1% na pureza resulta em elevação do rendimento em aproximadamente 1,5%;
- Redução na formação de melaço e de perdas de sacarose devido ao aumento de pureza, ou seja, representa uma redução no efeito melassigênico.

Segundo Marques, Marques e Tasso Júnior (2001), a temperatura e o pH do meio são as variáveis mais importantes que devem ser controladas no

processo de clarificação, embora existam outras variáveis que devam ser monitoradas, como o teor de fósforo no caldo, a quantidade de polímero e o tempo de decantação.

Em relação ao aquecimento, os objetivos deste, de acordo com o Centro de Tecnologia Copersucar (2001) são: eliminação do ar dissolvido no caldo e/ou ocluso no bagacilho presente; acelerar as reações químicas (tratamento químico), proporcionando uma melhor e mais rápida floculação, facilitando, dessa forma, a sedimentação; proteger o caldo, fazendo a sua pasteurização/esterilização; e desnaturação de proteínas. Marques, Marques e Tasso Júnior (2001) também relacionam o aquecimento do caldo à redução da solubilidade dos sais de cálcio.

Segundo Souza (1988) *apud* Pratti e Moretti (2010), é difícil de se estabelecer um pH ótimo para a clarificação do caldo de cana, porém, a calagem simples a um pH entre 7,5 e 8,5 pode produzir uma clarificação satisfatória.

Uma elevada alcalinidade apresenta a vantagem de uma precipitação completa dos não açúcares inorgânicos removíveis (fosfatos inorgânicos, sesquióxidos e ácido silícico). Como desvantagem pela elevada alcalinidade, destaca-se a decomposição dos açúcares redutores e um aumento do conteúdo de cal (HONIG, 1953).

Em relação à utilização de polímeros no processo de clarificação, qualquer que seja a aplicação, é fundamental conhecer o peso molecular/grau de hidrólise do polímero, bem como sua carga iônica (catiônico/aniônico), seu coeficiente de dispersão e o nível de contaminantes indesejáveis. A seleção do polímero mais adequado em cada caso deve ser feita por investigação em testes preliminares de laboratório, onde são testados polímeros de diferentes graus de hidrólise e peso molecular. Normalmente, a dosagem necessária varia de 1 a 3 ppm em relação à matéria-prima, sendo que a adição de grandes quantidades de polímero pode provocar o efeito contrário, ou seja, ao invés de ocorrer a floculação, ocorre a repulsão dos aglomerados, conforme indicado na **Figura 5** (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 2001).

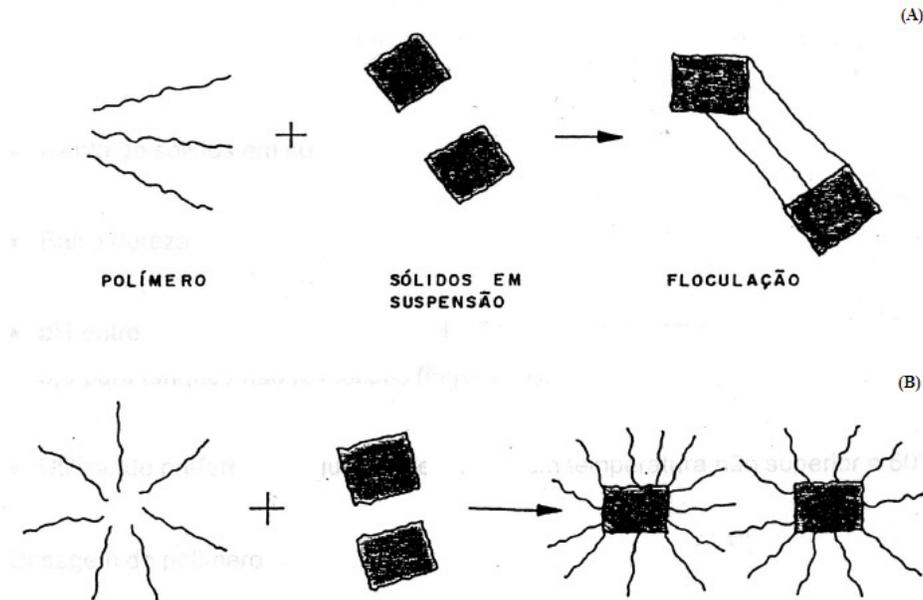


Figura 5: Atuação de polímero em relação aos sólidos em suspensão – (A) Floculação e (B) Repulsão.

Fonte: Centro de Tecnologia Copersucar (2001).

Outro fator importante a ser controlado na clarificação do caldo é o tempo de retenção deste no interior dos decantadores, pois tal fator apresenta grande influência no caldo e nos seus componentes, principalmente, pelo fato do mesmo ser submetido a temperaturas elevadas. Em usinas que utilizam matéria-prima com grande quantidade de impurezas, é recomendável que se utilize um tempo de retenção o maior possível. Diante disso, muitas usinas instalam decantadores com capacidades excessivas, o que pode resultar em tempo de retenção elevado, que, por sua vez, contribui para a destruição e a inversão da sacarose (BAIKOW, 1982).

O tempo médio que o caldo deve permanecer no interior dos decantadores convencionais é de 3,0 a 3,5 h, embora nos decantadores tipo rápido e sem bandejas este tempo possa ser inferior a 1,0 h. Se o tempo for muito curto, a decantação será incompleta, com a produção de caldo turvo, prejudicial para a produção de açúcar. No caso de tempo de retenção muito longo, podem ocorrer perdas de açúcar e aumento na coloração (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 2001).

2.7 Físico-química da clarificação do caldo de cana

A clarificação do caldo misto é comumente descrita como um processo de calagem simples, no qual temperatura e cal são utilizados para produzir um caldo claro apropriado para o processamento posterior (SIMPSON, 1996).

Em caldos de cana, as partículas diferem amplamente em composição e tamanho e estas, conseqüentemente, exibem uma larga faixa de velocidades de sedimentação. Enquanto as partículas maiores (>10 μm) são instáveis e se sedimentam em poucos minutos, as menores (entre 1 e 2 μm) permanecem estáveis em suspensão por muitas horas. Sendo assim, para ocorrer uma rápida fase de separação, faz-se necessária uma agregação completa entre as partículas (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

Embora a química básica da clarificação seja entendida, detalhes sobre algumas das interações entre várias impurezas permanecem desconhecidos. A principal razão para isto advém da complexidade das interações entre os constituintes do caldo e da inconsistência na composição do mesmo (DOHERTY, RACKEMANN, 2009).

De acordo com Doherty e Rackemann (2009), as partículas suspensas na solução (caldo de cana) estão sujeitas a diferentes tipos de forças, com destaque para:

- **Força da gravidade:** separa as partículas de acordo com a densidade, com as partículas mais densas se movendo em direção ao fundo dos decantadores (clarificadores);
- **Forças de van der Waals:** tendem a atrair as partículas suspensas, uma em direção à outra;
- **Forças Brownianas:** são dependentes da temperatura, conferindo movimento às partículas coloidais através da colisão entre as partículas em suspensão no meio;
- **Repulsão eletrostática:** ocorre entre as partículas carregadas, tendendo a mantê-las afastadas.

A maioria das partículas dispersas no caldo encontra-se carregada negativamente (**Figura 6**) devido, basicamente, à adsorção de íons às suas superfícies. A repulsão eletrostática entre as partículas assegura que uma coagulação espontânea não ocorra, portanto, a dispersão se mantém estável (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]; SIMPSON, 1996). Para que a coagulação das partículas ocorra, a carga geral destas deve ser neutralizada, chegando a aproximadamente a zero (DOHERTY, RACKEMANN, 2009).

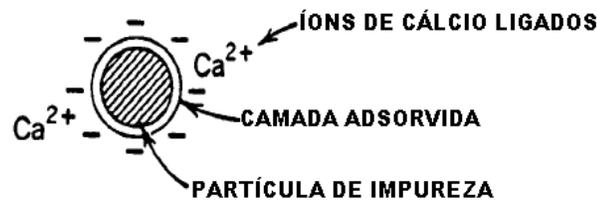


Figura 6: Cargas negativas adsorvidas na superfície da partícula de impureza e interação com íons de cálcio.

Fonte: Simpson (1996).

Quando se tem diferentes partículas em contato, se estabelece uma diferença de potencial que é acompanhada por uma separação de cargas. O modelo de Stern prevê a existência de uma dupla camada rígida (**Figura 7**), a qual contém os íons especificamente adsorvidos e os íons solvatados e outra camada móvel difusa, contendo a carga elétrica necessária para completar a carga da dupla camada rígida, de modo a se ter equilíbrio de cargas entre a dupla camada e a camada difusa (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

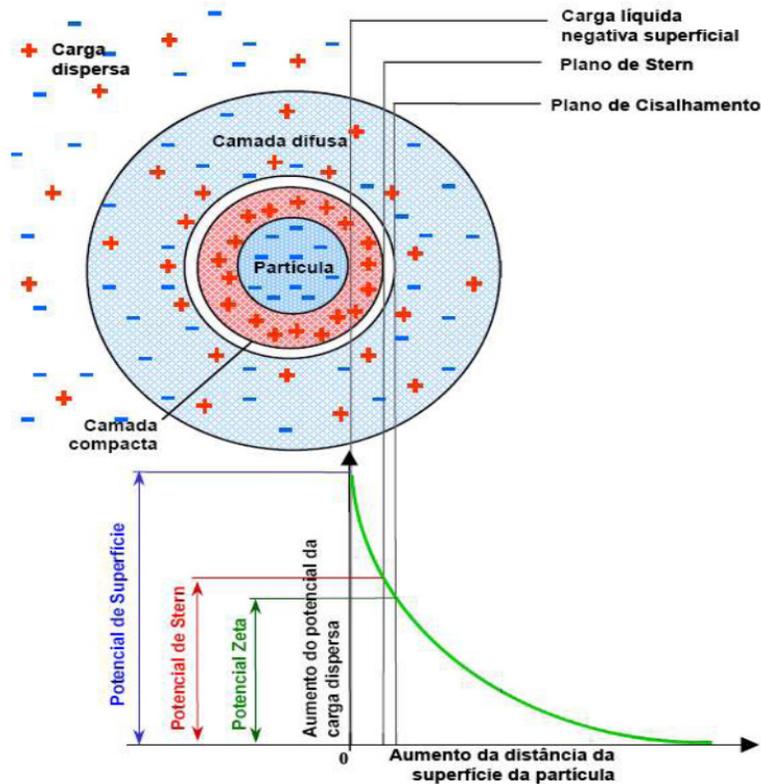


Figura 7: Modelo elétrico da camada dupla de uma superfície de partícula com carga negativa.

Fonte: Chao (2006) *apud* Hamerski (2009).

Partículas muito pequenas, de dimensões coloidais, num meio líquido, contêm a sua própria carga e mais a carga da dupla camada rígida. Esta concentração de cargas forma um campo elétrico e estabelece uma diferença de potencial que varia linearmente na dupla camada e assintoticamente na camada difusa, sendo esta última variação o potencial Zeta (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

Reduzindo o potencial Zeta a zero (ponto isoelétrico) é possível se obter uma floculação ótima. Isto é obtido parcialmente pela introdução de íons cálcio (Ca^{+2}) na forma de cal, quando o pH é ajustado para próximo da neutralidade. A reação de ácidos orgânicos com a cal aumenta o consumo da mesma e diminui o efeito na redução do potencial Zeta (SIMPSON, 1996).

Muita atenção é dada ao controle do pH, visto que valores abaixo de 7,0 resultam em perdas devido à inversão da sacarose, enquanto que valores acima

de 8,0 podem resultar na degradação de açúcares redutores, ao mesmo tempo que aumentam a formação de cor (SIMPSON, 1996).

De acordo com Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]), o potencial Zeta em caldo misto de cana não deteriorado situa-se na faixa de -7 a -15 mV. A alteração do potencial, levando-o a valores próximos de zero corresponde a remover a resistência à aglomeração das partículas. Na **Tabela 6**, estão demonstrados os valores médios de potencial Zeta para diferentes características de estabilidade do caldo de cana.

Tabela 6: Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e potencial Zeta.

Características de estabilidade	Potencial Zeta médio em mV
Máxima aglomeração e precipitação	+3 a zero
Excelente aglomeração e precipitação	-1 a -4
Aglomeração e precipitação razoáveis	-5 a -10
Fronteira de aglomeração (aglomerados de 2 a 10 coloides)	-11 a -20
Patamar de pouca estabilidade (poucos aglomerados)	-21 a -30
Estabilidade moderada	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Estabilidade muito boa	-51 a -60
Excelente estabilidade	-61 a -80
Estabilidade máxima	-81 a -100

Fonte: Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]).

Os três estágios básicos da clarificação correspondem a: redução do potencial Zeta das partículas dispersas para valores próximos a zero, para garantir máxima coagulação; permitir que as partículas coloidais neutras formem aglomerados (coagulação primária); e agrupar os aglomerados, para formar grandes flocos (floculação secundária), que se sedimentam rapidamente, arrastando as impurezas (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

As principais reações físicas para a formação dos flocos estão baseadas no $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e nas proteínas. Os efeitos de cargas das superfícies variam a densidade efetiva dos flocos. Coloides formados pela desnaturação das proteínas, geralmente, apresentam uma carga superficial líquida negativa, as quais controlam a eficiência da coagulação (REIN, 2007).

Devido ao caráter anfótero (capacidade de reagir com ácido ou base) dos materiais protéicos adsorvidos, o ponto isoelétrico, o qual para o caldo de cana está situado na faixa entre 2,5 e 4,0, pode ser atingido simplesmente reduzindo o pH da suspensão até que a ionização dos grupos negativos seja contida e estes sejam suficientes para balancear os grupos positivos existentes. Isto ocorre, basicamente, durante o processo de sulfitação do caldo. Além disso, a carga também pode ser reduzida a zero pela adição de certa quantidade de cátion metálico (ex.: Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+1}) até que o excesso de carga negativa carregada pelas partículas seja balanceado pela positiva do cátion adsorvido. Todo cátion metálico possui seu próprio grau de adsorção, sendo que o efeito geralmente decresce com a valência. Portanto, quanto menor a valência do cátion, maior concentração será necessária para reduzir a carga a zero (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

Além da atuação sobre as proteínas, o calor também apresenta influência sobre o amido presente em suspensão, pois além da desnaturação das primeiras, em temperaturas próximas de 60-70 °C, ocorre, também, a gelatinização do amido; e uma parcela da desestabilização do sistema pode ser atribuída a este efeito, pois o amido em solução pode revestir a partícula, evitando a coagulação (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

O mecanismo de formação primária do floco também envolve a precipitação do fosfato de cálcio (**Figura 8**). Os íons Ca^{2+} adsorvidos na superfície das partículas do caldo atuam como um núcleo para esta precipitação e as impurezas se tornam incorporadas no coágulo, com o fosfato de cálcio atuando como uma ponte entre as partículas de impurezas (SIMPSON, 1996).

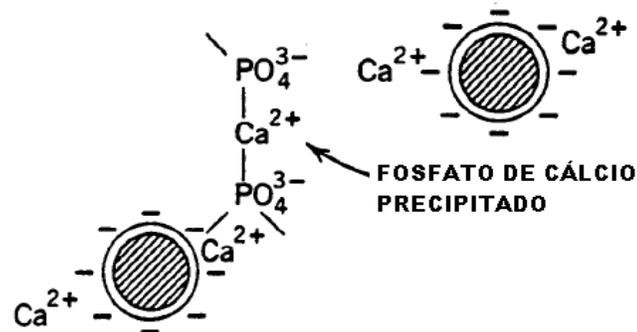


Figura 8: Interação do fosfato de cálcio com a partícula de impureza.

Fonte: Simpson (1996).

A coagulação das partículas em suspensão ocorre quando as forças de atração excedem as forças de repulsão. Entretanto, a principal reação física que ocorre durante a clarificação é o aumento da floculação de micropartículas pela adição de floculantes, os quais, para o caldo de cana, são representados por compostos parcialmente hidrolisados de poliácridamida, do tipo aniônico. Embora a repulsão eletrostática iniba a floculação devido à proximidade das cargas negativas presentes nas superfícies das partículas do caldo durante o tratamento químico visando à clarificação, a ligação catiônica através da ligação de íons cálcio com os grupos aniônicos (acrilatos e carboxilas) do floculante ocorre, resultando na formação de grandes flocos (**Figura 9**) (DOHERTY, RACKEMANN, 2009; REIN, 2007).

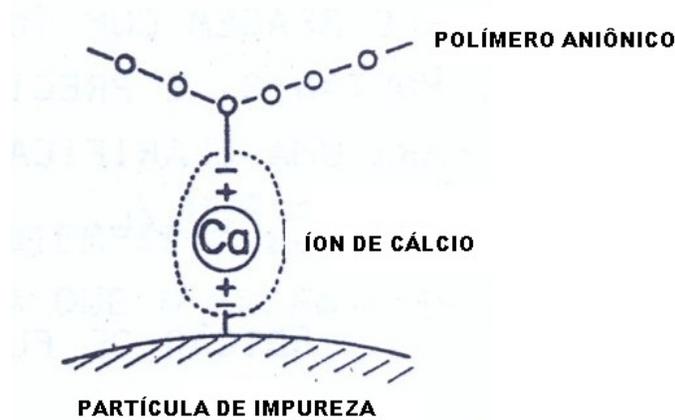


Figura 9: Interação entre a partícula de impureza, o íon de cálcio e o polímero aniônico.

Fonte: Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]).

De acordo com Simpson (1996), normalmente, nas usinas, durante o processo de clarificação do caldo de cana, pode ser utilizada uma combinação de floculantes. Além disso, segundo o autor, inevitavelmente, uma quantidade significativa de floculante permanece em solução. O mesmo também cita que em dosagem normal, a filtrabilidade não é afetada, mas em doses elevadas, o efeito pode ser prejudicial.

A eficiência na formação de pontes pelo polímero é função de diversos parâmetros físico-químicos, incluindo o peso molecular do polímero, a densidade de carga do mesmo (grau de hidrólise), sua concentração, tamanho e carga das partículas do caldo, pH do caldo e temperatura do mesmo (DOHERTY, RACKEMANN, 2009; REIN, 2007). A resistência dos flocos formados pela floculação por pontes depende do número destas, formadas com partículas de lodo (DOHERTY, RACKEMANN, 2009).

Um grau de hidrólise do polímero, de cerca de 20 a 30%, é razoavelmente efetivo, com uma massa molecular na faixa entre 4 e 12×10^6 (REIN, 2007).

Embora o tempo de reação seja considerado um elemento importante na reação de calagem (tempos longos de reação levam a melhor formação dos flocos, melhor taxa de sedimentação, menor turbidez, menor aumento no cálcio residual e menor volume final de lodo), maior ênfase tem sido dada aos tempos de

residência nos clarificadores, os quais devem ser reduzidos. Isto tem sido auxiliado pela utilização de floculantes comerciais (SIMPSON, 1996).

Entre as principais reações químicas e físicas que ocorrem na clarificação do caldo de cana, Rein (2007) aponta as seguintes:

- Reação do cátion Ca^{+2} com o íon fosfato para formar fosfatos intermediários e precipitar fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
- Desnaturação das proteínas pelo aquecimento (a temperatura de desnaturação varia com o pH). As proteínas cobrem as partículas sólidas e os flocos de fosfato e conferem uma aparente carga negativa. Os processos de calagem a quente, geralmente, resultam em uma desnaturação mais completa, visto que o ponto isoelétrico para a maioria das proteínas é abaixo de pH 6,0;
- Os aminoácidos são pouco alterados pela clarificação, embora a pH próximo da neutralidade, estes possam reagir com açúcares redutores, aumentando a cor;
- Os açúcares redutores também são geralmente estáveis, embora possam ser destruídos a pH (condição alcalina) e temperatura (superior a 100 °C) elevados;
- A sacarose é invertida a pH baixo (condição ácida), sob alta temperatura;
- Além dos fosfatos, alguns ácidos inorgânicos e silicatos (SO_4^{-2}) são parcialmente precipitados pela adição de íons Ca^{+2} ;
- Íons inorgânicos, como K^+ , Na^+ e Cl^- , praticamente, não são afetados pela clarificação. A concentração de íons Ca^{+2} aumenta temporariamente, mas, freqüentemente, termina a clarificação um pouco acima do seu valor inicial no caldo bruto. O teor de Mg^{+2} pode cair cerca de 20%, dependendo do pH final;
- O conteúdo de CaO do caldo clarificado é uma função do conteúdo de CaO do caldo misto, dos ácidos orgânicos presentes no caldo original e dos ácidos formados no processo de clarificação (ex.: por decomposição dos

açúcares redutores e pela formação de alguns íons sulfato, quando o método de sulfitação é utilizado).

A coagulação das partículas que ocorre no caldo de cana em valores de pH acima de 6,0 está associada a uma precipitação de fosfatos de cálcio, os quais possuem carga levemente positiva. É neste mecanismo que se baseia o processo de calagem normalmente empregado pelas usinas. A quantidade de precipitado depende da concentração de fosfato inorgânico e de íons de cálcio livres no caldo. Pobre floculação, normalmente, ocorre devido à deficiência em fosfato (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]; SIMPSON, 1996).

Segundo Simpson (1996), ambas as concentrações naturais de cálcio e de fosfato aumentam com a idade da cana. O autor também destaca que as quantidades de cátions e ânions presentes no caldo misto, além de serem afetadas pela idade do vegetal, são influenciadas pelas quantidades de materiais estranhos trazidos do campo.

2.8 Métodos de clarificação do caldo de cana e auxiliares de processo

Segundo Spencer e Meade (1967), o processo de clarificação baseado na utilização de cal e elevação de temperatura é o mais utilizado no mundo, embora modificações de processo tenham sido feitas ao longo dos anos, de forma a tornar o processo mais eficiente e que se adapte a caldos difíceis de serem clarificados, provenientes de algumas variedades de cana. Os mesmos autores destacam que as modificações de processo que têm sido propostas se baseiam na forma de adição da cal, na quantidade de cal utilizada, no momento de adição da mesma (antes ou depois de aquecer o caldo), nas temperaturas utilizadas, na forma de tratamento (clarificação simples, composta ou separada) e no tratamento dos lodos. Além disso, os mesmos apontam outros agentes importantes na clarificação do caldo de cana, como a adição de fosfato, a utilização de polieletrólitos como agentes floculantes; além do processo de sulfitação para a produção de açúcar branco.

Jenkins (1966) destaca os três principais métodos de clarificação do caldo de cana:

- **Calagem:** também conhecida por defecação, onde cal é adicionada;
- **Sulfitação:** em adição à cal, dióxido de enxofre (SO_2) é adicionado na forma de gás, resultando na formação de precipitado de sulfito de cálcio. A combinação entre o uso da cal e do SO_2 é conhecida por sulfodefecação;
- **Carbonatação:** consiste na adição de gás de dióxido de carbono (CO_2) ao caldo, em combinação com a cal.

O mesmo autor cita que a sulfitação e a carbonatação são utilizadas, basicamente, para a produção de açúcar branco direto para consumo.

Além dos métodos citados por Jenkins (1966), Hugot (1986) destaca como métodos de importância industrial a adição de ácido fosfórico e do óxido de magnésio (MgO). Segundo o autor, o único método que é sempre realizado é o de calagem.

Como auxiliares no processo de clarificação, Hugot (1986) e Kulkarni (1996) citam floculantes, enzimas, bentonita e terra diatomácea.

Na literatura, também são apontados como métodos clarificantes alternativos a ozonização e a bicarbonatação do caldo de cana.

A escolha dos agentes de clarificação, segundo Kulkarni (1996), deve levar em consideração fatores como: custos, resultados obtidos em escala industrial, efeitos na recuperação de açúcar, impacto na qualidade do produto final e influência nas etapas posteriores de processamento.

2.8.1 Calagem

De acordo com Baikow (1982), a etapa de tratamento químico do caldo, com ênfase para o procedimento de calagem, é a mais importante na fabricação de açúcar bruto de qualidade, visto que se o procedimento não for realizado de forma correta, uma boa clarificação não pode ser obtida.

Os objetivos da calagem, segundo Centro de Tecnologia Copersucar (2001), são:

- Correção do pH do caldo até o valor desejado (entre 7,0 e 7,2);
- Reação dos ácidos orgânicos presentes;
- Promover a floculação de coloides e o conseqüente agrupamento do material em suspensão.

Diferentes trabalhos destacam as variações nos métodos de calagem (BAIKOW, 1982; HUGOT, 1986; JENKINS, 1966; REIN, 2007). Em linhas gerais, os procedimentos de calagem podem ser classificados da seguinte forma:

- **Calagem a frio:** consiste no ajuste prévio do pH do caldo proveniente do setor de extração, o qual está a aproximadamente 35°C, passando de cerca de pH 5,5 a 7,2, embora possa ser ajustado até 8,3. A calagem a frio é suficiente para o tratamento de canas nobres e para a fabricação de açúcar bruto. Além disso, no processo de calagem a frio, o perigo da inversão da sacarose é reduzido a um mínimo.

A calagem a frio tem sido preferida por grande parte das usinas em relação a outros processos de calagem pela sua simplicidade e menores perdas de sacarose (EGGLESTON, MONGE, OGIER, 2003).

Com a introdução da colheita mecânica da cana, tem havido um aumento na quantidade de impurezas que requerem um processamento industrial. Portanto, diante disso, existe uma grande necessidade de se remover esta quantidade extra de impurezas durante a clarificação, pela utilização de sistemas mais avançados de clarificação que a calagem a frio (EGGLESTON, MONGE, OGIER, 2003).

- **Calagem intermediária:** realizada a aproximadamente 75°C, sendo que o valor do pH normalmente é ajustado para 0,2 a 0,3 unidades acima da desejada para o caldo clarificado. Neste processo, é possível alguma redução do amido presente. Por outro lado, ocorre alguma degradação da sacarose.
- **Calagem a quente:** representa a adição de cal ao caldo de cana, o qual se encontra a aproximadamente 103°C, sendo que o pH é ajustado

também para 0,2 a 0,3 unidades acima do valor desejado para o clarificado. Normalmente, resulta em caldo clarificado com menor turbidez e maior volume de lodo gerado, embora apresente algum risco de inversão da sacarose devido ao aquecimento do caldo a pH 5,2-5,3.

- **Calagem fracionada com duplo aquecimento:** método considerado efetivo com canas refratárias. Neste processo, o caldo de cana é caleado até pH 6,1-6,4 e, então, aquecido até 100-104°C, sendo novamente ajustado em termos de pH para 7,4-7,8. Em função do aquecimento do caldo a altas temperaturas, ocorre inversão de parte da sacarose.

O aquecimento do caldo antes da calagem a uma temperatura acima do ponto de desnaturação das proteínas (65°C) diminui a carga negativa das partículas presentes no caldo pela redução do potencial Zeta (**Figura 10**), facilitando a coagulação das partículas. Quanto melhor for a coagulação das partículas, maior será a remoção das impurezas, tornando o caldo mais limpo.

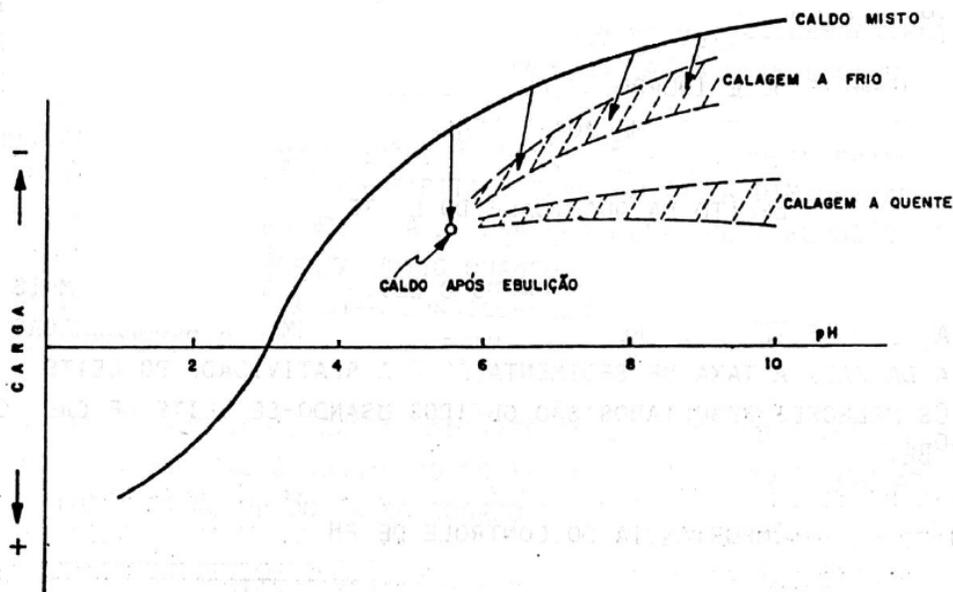


Figura 10: Comportamento de carga nos caldos misto e dosado.

Fonte: Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]).

Em relação às formas de adição da cal ao caldo de cana, destaca-se que esta pode ser feita pela pulverização da cal no caldo através de leite de cal ou por meio de sacarato de cálcio (HUGOT, 1986).

O uso de cal na forma pulverizada não é recomendado, pois certas porções de caldo podem ser caleadas de forma excessiva, enquanto que outras podem ser caleadas de maneira insuficiente. Esta é a vantagem de se fazer primeiro o leite de cal (entre 3 e 6°Baumé) pela mistura de cal pulverizada com água. O leite de cal, portanto, é que será misturado ao caldo de cana, possibilitando uma mistura mais rápida e uma ação mais uniforme (HUGOT, 1986).

2.8.2 Sulfitação

Nas usinas brasileiras que produzem açúcar cristal branco, normalmente, utiliza-se o processo de sulfodefecação, o qual representa a utilização de forma combinada da sulfitação, ou seja, adição de anidrido sulfuroso, também conhecido por dióxido de enxofre (SO_2), na forma gasosa, com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que representa a calagem (MARQUES, MARQUES, TASSO JÚNIOR, 2001). A introdução do SO_2 pode ser feita antes ou depois da calagem ou, em alguns casos, de forma simultânea (HONIG, 1953). Além disso, o SO_2 pode ser adicionado no caldo quente ou frio ou até mesmo no xarope proveniente dos evaporadores, no caso de dupla sulfitação (REIN, 2007).

No processo de sulfodefecação, o caldo de cana entra em contato, em contracorrente, com o SO_2 em uma coluna, conhecida por coluna de sulfitação, sendo que o gás é absorvido pelo caldo, conferindo a este um pH entre 3,8 e 4,3. Após esta etapa, o caldo é conduzido à calagem, onde entra em contato com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), tendo o seu pH elevado até próximo da neutralidade (7,0-7,2) (MARQUES, MARQUES, TASSO JÚNIOR, 2001).

Hugot (1986) e Rein (2007) destacam o processo de sulfitação como o principal auxiliar da calagem no processo de clarificação do caldo de cana. Por outro lado, Araújo (2007) e Hamerski et al. (2011) apontam o dióxido de enxofre como sendo uma substância muito tóxica e que pode causar danos aos seres

humanos e ao meio ambiente, por ser cancerígeno, poluente (responsável por chuvas ácidas), destruidor da camada de ozônio, além de ser altamente corrosivo.

Em Centro de Tecnologia Copersucar (2001), destacam-se os principais objetivos da sulfitação:

- Redução do pH para precipitação e eliminação de material albuminoide (proteínas);
- Diminuição da viscosidade do caldo e conseqüentemente de massas, xarope e méis;
- Formação de complexos com açúcares redutores, impedindo a sua decomposição e controlando a formação indesejável de cor.

Segundo Honig (1953), a precipitação do sulfito de cálcio adsorve compostos coloridos, bem como outras impurezas. Além disso, segundo o autor, o dióxido de enxofre possui em efeito branqueador sobre o caldo. Este efeito branqueador é obtido, possivelmente, pela combinação do SO₂ com os açúcares redutores, bloqueando, dessa forma, a função dos grupos carbonila, os quais são essenciais para a formação de caramelos e melanoidinas.

Marques, Marques e Tasso Júnior (2001) destacam como benefício relacionado ao processo de sulfitação o seu efeito preservativo no caldo, pois, em função da redução do pH, o meio torna-se desfavorável ao desenvolvimento de bactérias.

Os principais procedimentos padrões de sulfitação, segundo Rein (2007), são os seguintes:

- **Sulfitação a frio:** envolve a formação de sulfito de cálcio. A mínima solubilidade deste composto é a cerca de 75°C. Além disso, este sal é mais solúvel a frio do que a quente. Logo, tal condição contribui para a maior incrustação nos tubos dos aquecedores. O procedimento consiste, basicamente, na sulfitação do caldo até pH 3,8–4,5, calagem até pH próximo de 7,0, aquecimento até a ebulição e sedimentação.
- **Sulfitação a quente:** evita a incrustação acelerada nos aquecedores, sendo que o procedimento se baseia em aquecimento do caldo até 70–

80 °C, sulfitação, calagem, aquecimento até a ebulição e sedimentação. Este procedimento reduz a quantidade de cal e de SO₂ requerido, mas tem como desvantagem a redução da eficiência de absorção do SO₂. Destaca-se, também, que este procedimento é indicado para canas refratárias.

A sulfitação pode ser feita antes ou depois da calagem, desde que o pH do caldo que entra nos decantadores seja o mesmo (HUGOT, 1986).

2.8.3 Carbonatação

O processo de carbonatação representa uma alternativa ao processo de sulfitação normalmente utilizado na fabricação do açúcar branco, principalmente, em função de variações no preço do enxofre, da qualidade do açúcar obtido e de preocupações ambientais. Atualmente, tem se procurado substituir o dióxido de enxofre por dióxido de carbono, o qual pode ser obtido a custo zero a partir da planta de fermentação da usina (SASKA, ZOSSI, LIU, 2010).

De acordo com Hamerski et al. (2011), a carbonatação é normalmente utilizada no refino de açúcar bruto e purificação do caldo de beterraba, embora seja raramente empregada na clarificação do caldo de cana.

A carbonatação consiste na adição de cal hidratada (Ca(OH)₂) e dióxido de carbono (CO₂) ao caldo de cana, sob condições controladas, formando um precipitado de carbonato de cálcio cristalino (CaCO₃). O precipitado adsorve e incorpora o material coloidal e insolúvel, compostos inorgânicos e substâncias corantes. Subsequentemente, os precipitados podem ser removidos do caldo clarificado por filtração (HAMERSKI et al., 2011; HONIG, 1953).

Hugot (1986) destaca diferentes processos de carbonatação – simples, dupla, carbonatação de Haan e carbonatação do semi-xarope ou do caldo concentrado.

2.8.4 Fosfatação

Honig (1953) aponta que a adição de ácido fosfórico, em conjunto com a cal, faz-se necessária em caldos de canas que apresentam, originalmente, baixas concentrações de fosfatos (P_2O_5), particularmente, visando à produção de açúcar cristal branco.

A adição do ácido fosfórico ocorre antes da calagem, de forma a corrigir o teor de fosfato (P_2O_5) presente no caldo. O ácido contribui para a precipitação de parte dos coloides e materiais corantes presentes no mesmo. O precipitado formado é constituído por fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) (HONIG, 1953; HUGOT, 1986; REIN, 2007).

Pelo fato do ácido fosfórico ser adicionado antes da calagem, faz-se necessária a adição de mais cal, de forma a neutralizar o ácido adicionado, o qual promove uma redução no pH original do caldo de cerca de 5,2, para 4,5 ou 4,6. A clarificação com ácido fosfórico pode ser combinada com a sulfitação (HUGOT, 1986).

Mafra (2004) aponta que a fosfatação não é exatamente um método de clarificação, mas sim um mecanismo auxiliar do tratamento do caldo de cana.

Em Rein (2007), são destacados os benefícios de se manter um nível ótimo de fosfato no caldo de cana:

- Maior eliminação coloidal;
- Menor quantidade de cálcio no caldo clarificado;
- Formação mais rápida do floco de lodo, resultando em maior velocidade de sedimentação;
- Melhor clarificação, obtendo um caldo de menor cor e com baixa turbidez.

Por outro lado, Rein (2007) afirma que a adição de muito fosfato ao caldo pode representar maiores gastos com produtos químicos, maior consumo de cal e maior volume de lodo, resultando em maiores perdas de açúcares durante a filtração do lodo.

2.8.5 Óxido de magnésio

A atuação do magnésio é similar à da cal, embora seja destacado na literatura que deve se evitar o uso na calagem de cal contendo mais que certa proporção de magnésio (HUGOT, 1986).

O óxido de magnésio é um alcalinizante eficaz para ser utilizado no lugar da cal, uma vez que resulta em menos incrustações na evaporação. As incrustações são compostas, principalmente, de sulfato de cálcio e sílica. Como o sulfato de magnésio é solúvel, menos sulfato de cálcio é depositado nos tubos dos evaporadores do que quando cal é utilizada (PAYNE, 1989).

De acordo com Honig (1953) e Spencer e Meade (1967), a forma na qual precipita o magnésio depende do pH, sendo que a forma mais comum de precipitação é de $Mg(OH)_2$. Honig (1953) afirma que as maiores taxas de precipitação, na forma previamente indicada, ocorrem a pH maior (entre 8,5 e 9,0) que o normalmente utilizado na clarificação.

Pulzatto (1995) *apud* Mafra (2004) destaca que na calagem do caldo, as taxas de remoção ou sedimentação de impurezas e o volume de lodo gerado podem ser favorecidos pelo teor de magnésio, responsável pela coagulação de suspensões grosseiras. Por outro lado, o autor aponta lentidão da reação do magnésio, redução na velocidade de decantação, precipitação de sais de magnésio somente em pH elevado e alto custo, se comparado à utilização do óxido de cálcio.

2.8.6 Métodos alternativos e auxiliares de clarificação

Na literatura, são encontrados métodos alternativos de clarificação do caldo de cana aos previamente indicados neste trabalho, bem como diferentes auxiliares de clarificação.

Dentre os métodos alternativos, destacam-se a ozonização e a bicarbonatação, os quais, segundo Silva et al. (2008), são tecnicamente viáveis à substituição do enxofre.

Em relação aos auxiliares de clarificação, são destacados os floculantes, enzimas, bentonita e terra diatomácea.

2.8.6.1 Ozonização

O ozônio é uma forma alotrópica de oxigênio, cuja fórmula química é O_3 . Trata-se de um gás a temperatura ambiente, incolor, altamente instável em qualquer estado e, devido a sua instabilidade, tem alto poder de desinfecção e oxidação, sendo altamente solúvel em água (SILVA et al., 2008).

A ozonização tem sido sugerida na literatura recente como sendo uma alternativa viável para a oxidação de compostos orgânicos no tratamento de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, possibilitando o seu branqueamento, ou seja, obtendo-se baixa cor no caldo e, por consequência, no produto final (SILVA et al., 2008).

Gasil (2004) *apud* Silva et al. (2008) destaca vantagens da utilização do ozônio em relação ao uso do enxofre na clarificação do caldo de cana: possível melhoria na cor do açúcar, redução de contaminações ambientais, diminuição de problemas de corrosão em decantadores e evaporadores, melhor qualidade do condensado vegetal e utilização do excedente de ozônio como agente germicida. Por outro lado, indica-se como desvantagem o alto preço de instalação.

2.8.6.2 Bicarbonatação

O processo de bicarbonatação baseia-se na aplicação de bicarbonato de cálcio ao caldo de cana. Trata-se de um sal muito solúvel e instável. Estando em solução, é facilmente dosado na linha do caldo, substituindo totalmente o uso do gás sulfuroso, o qual é de difícil controle de 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 sulfato e sulfito de cálcio. A dosagem do bicarbonato pode ser feita no caldo frio ou quente (SILVA et al., 2008). De acordo com Wonghon (2005) *apud* Silva et al. (2008) e Nascimento

(2006) *apud* Silva et al. (2008), a utilização do bicarbonato torna possível a não utilização do enxofre no processo, além de requerer menor quantidade de cal.

O processo da bicarbonatação do caldo é fundamentado na decomposição do bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) por aquecimento, com a produção de carbonato de cálcio (CaCO_3 , muito insolúvel) e de dióxido de carbono (CO_2) (ARAÚJO, 2007).

Araújo (2007) aponta como vantagem da utilização do método de bicarbonatação além da melhoria na qualidade do açúcar final, menores perdas no processo, benefícios à saúde dos seres humanos e menor poluição ambiental.

2.8.6.3 *Floculantes*

Representados por polieletrólitos de grande peso molecular, com graus de hidrólise variados. Os polímeros adotados para a clarificação do caldo de cana são principalmente aniônicos, os quais carregam a mesma carga das partículas em suspensão no caldo (CHEN, CHOU, 1993; HUGOT, 1986; KULKARNI, 1996; SPENCER, MEADE, 1967).

2.8.6.4 *Bentonita*

A bentonita é uma argila constituída de silicato de alumínio e magnésio. Suas partículas são muito pequenas ($< 20 \mu\text{m}$) e apresentam alto poder de absorção. Além disso, é caracterizada por sua capacidade de troca iônica. Tem sido reportado que o uso de bentonita tem possibilitado a produção de açúcar cristal branco com redução no consumo de enxofre e de cal, além de uma melhor eliminação de material orgânico (KULKARNI, 1996).

2.8.6.5 *Enzimas*

Enzimas são catalisadores biológicos de natureza proteica, industrialmente produzidas por micro-organismos. São específicas na sua ação e não produzem resíduos indesejáveis no produto final. Normalmente, na fabricação de açúcar, não

são utilizadas no processo de clarificação do caldo de cana, embora a sua adição em etapas anteriores ou posteriores à clarificação possa ser necessária, de forma a superar problemas no processamento criados pela presença de amido e dextrana. As enzimas que se destacam na fabricação de açúcar são a amilase e a dextranase. (KULKARNI, 1996).

Oliveira, Esquiaveto e Silva Júnior (2007) destacam que as enzimas apresentam preços elevados e contribuem, dessa forma, para um aumento no preço do açúcar obtido.

2.8.6.6 *Terra diatomácea*

A terra diatomácea é um auxiliar de filtração inerte, praticamente, sem poder de absorção de impurezas do caldo. Normalmente, é pouco utilizada na fabricação de açúcar bruto, enquanto que, em refinarias, é empregada no estágio de descoloração (KULKARNI, 1996).

2.9 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos possibilitam a obtenção do maior número possível de informações sobre o sistema em estudo através da realização de um número mínimo de experimentos (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003; RODRIGUES, IEMMA, 2009).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) permite a construção de modelos matemáticos que possibilitam a interpretação e a descrição quantitativa das relações existentes entre as variáveis dependentes (respostas) e as variáveis independentes (fatores) que se pretende estudar (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003; RODRIGUES, IEMMA, 2009).

Esta metodologia normalmente é utilizada quando se deseja maximizar ou minimizar uma determinada resposta, representando, portanto, uma tentativa de otimização (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003; RODRIGUES, IEMMA, 2009). Os modelos matemáticos obtidos utilizando a MSR geralmente são

codificados, ou seja, são construídos a partir de um planejamento experimental que utiliza valores codificados (níveis) para as variáveis independentes. Em um planejamento fatorial completo, os níveis das variáveis independentes são combinados em todas as formas possíveis, inclusive com a utilização de pontos axiais (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003; RODRIGUES, IEMMA, 2009).

Segundo Rodrigues e Iemma (2009), ao se adicionar pontos centrais e axiais ao planejamento fatorial 2^k , onde k corresponde ao número de variáveis independentes, este passa a ser designado por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). De modo geral, segundo os autores, em um DCCR com dois níveis (-1 e +1), tem-se 2^k pontos fatoriais, duas vezes k pontos axiais e um número arbitrário de pontos centrais.

Diante do exposto acima, a terminologia “Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)”, adotada por Rodrigues e Iemma (2009), é equivalente à proposta por Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2003) – Planejamento Composto Central.

Para a análise dos resultados experimentais, a metodologia de superfície de resposta descreve o comportamento de um sistema no qual estão combinadas as variáveis independentes (X_k) e a variável dependente ou resposta (Y_i). A resposta é uma função dos níveis nos quais estes fatores foram definidos e combinados (BOX, DRAPER, 1987):

$$Y_i = F(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

Dentro das faixas de variação propostas, ou seja, dentro da região caracterizada por esses níveis, o comportamento de cada resposta avaliada pode ser predito de forma generalizada, de acordo com um modelo de segunda ordem, o qual é utilizado neste trabalho (**Equação 1**).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Onde:

Y_i = variável dependente ou função resposta;

x_1, x_2 = valores das variáveis independentes;

β_0 = coeficiente relativo à interceptação do plano com o eixo de resposta (média geral das respostas);

β_1, β_2 = coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

β_{11}, β_{22} = coeficientes das variáveis quadráticas;

β_{12} = coeficiente de interação entre as variáveis independentes;

ε = erro experimental.

De acordo com Rodrigues e lemma (2009), a MSR também permite calcular e avaliar o erro experimental, sendo que, segundo os autores, isto é fundamental para que seja possível especificar o nível de confiança com o qual é possível estimar a reprodutibilidade do resultado desejado.

A repetição de ensaios (utilização de mesmas condições experimentais), como a que ocorre nos pontos centrais, é feita para que se possa estimar o erro experimental e, a partir daí, avaliar a significância estatística dos efeitos. Este ponto é de grande importância, pois se as repetições forem feitas de forma imprópria, sem incluir a variabilidade total do processo, os erros podem parecer menores do que na realidade são; e, talvez, possam levar a uma conclusão equivocada dos efeitos. Além disso, para evitar a ocorrência de distorção estatística dos resultados, isto é, para impedir que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, os ensaios devem ser realizados de forma aleatória (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003).

2.10 Tecnologia de membranas

Os processos de separação por membranas têm sido amplamente utilizados na indústria de processos químicos, sendo que o seu uso na indústria de

alimentos tem se tornado mais comum. Algumas das aplicações típicas que ocorrem na indústria alimentícia dizem respeito à purificação de água, à concentração e à clarificação de sucos de frutas, à fabricação de produtos lácteos, à produção de bebidas alcoólicas e ao tratamento de águas residuárias (SINGH, HELDMAN, 2003).

Abbara, Abdel-Rahman e Bayoumi (2004) destacam que o processo de separação por membranas é uma tecnologia que contribui para a redução do uso de energia, para uma redução ou eliminação de certos produtos químicos no processo; além possibilitar uma melhoria na qualidade dos produtos finais.

Existem diferentes tipos de processos de separação por membranas, os quais possuem um imenso potencial para separação, purificação e clarificação de soluções multicomponentes e de suspensões. Além de não serem destrutivos aos produtos processados, os processos também não são prejudiciais ao meio ambiente (GOPAL, VERMA, BHATTACHARYA, 2002).

A separação por membranas torna possível o processamento de grandes volumes com elevada eficiência energética, visto que tal tecnologia não requer uma mudança de estado para a remoção de água do material em processo, no caso de ser utilizado para a concentração. Os processos podem ocorrer à temperatura ambiente, embora também possam ser conduzidos sob temperaturas maiores, desde que dentro da faixa limite de temperatura da membrana. Destaca-se, também, que apresentam efeitos mínimos nos valores de pH, no equilíbrio iônico e nas características sensoriais dos produtos, como cor, sabor e aroma (DZIEZAK, 1990).

Dentre as tecnologias de membranas, a micro e a ultrafiltração tangencial têm sido consideradas como promissoras para solucionarem muitos problemas de separação, especialmente, nas indústrias de alimentos e de bebidas. Isto se deve à simplicidade e à natureza branda dos processos (altas temperaturas geralmente não são requeridas). Reduzidos consumos de energia e, frequentemente, baixos custos de capital e de operação também são apontados como vantagens destes processos (MAKARDIJ, FARID, CHEN, 2002).

Durante a separação, os componentes presentes em solução, menores que o tamanho dos poros da membrana, passam através desta, constituindo o permeado ou filtrado, enquanto que os maiores são retidos, representando o retentado ou concentrado. Em função da passagem seletiva dos componentes, as membranas são classificadas como “semipermeáveis” (CHERYAN, 1998; DZIEZAK, 1990; SONDEHI, BHAVE, JUNG, 2003).

O mecanismo de separação é complexo, sendo influenciado por diversos fatores, tais como: método de fabricação e material da membrana, interações químicas entre a linha de alimentação e a membrana, dinâmica do fluido, pressão, temperatura e velocidade da corrente de alimentação (DZIEZAK, 1990).

Filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente de fluido em função de diferenças de tamanhos de partículas. Convencionalmente, o termo se refere à separação de partículas sólidas imiscíveis de uma corrente líquida ou gasosa. A filtração por membranas estende esta aplicação para incluir a separação de solutos dissolvidos nas correntes líquidas e para a separação de misturas de gases (CHERYAN, 1998).

2.11 Métodos de filtração

De acordo com Cheryan (1998), existem duas formas de se operar o sistema de filtração – convencional, também conhecida por *dead-end* e tangencial, também denominada por *crossflow*. Na **Figura 11**, são representados os dois métodos de filtração.

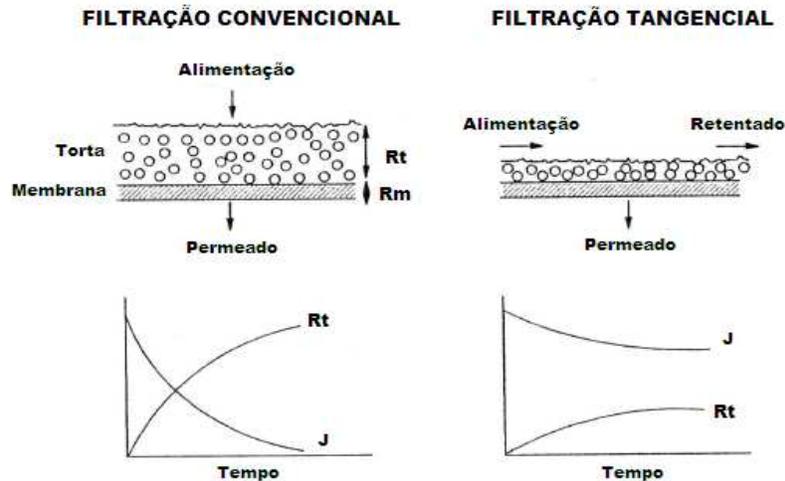


Figura 11: Diferenças entre a filtração convencional e a tangencial.

Rt representa a resistência da torta formada na membrana pelos solutos impermeáveis; **Rm** indica a resistência da membrana e **J** relaciona-se ao fluxo.

Fonte: Cheryan (1998).

O uso em grande escala na indústria, de processos de filtração, não se iniciou até que os sistemas tangenciais fossem introduzidos nos anos 1970, pois até a década anterior, o uso de membranas para a filtração estava limitado ao ambiente de laboratório ou à pequena escala industrial (BAKER, 2006; DZIEZAK, 1990).

Anteriormente à introdução da filtração tangencial, apenas a filtração convencional era realizada (DZIEZAK, 1990). Por outro lado, de acordo com Abbara, Abdel-Rahman e Bayoumi (2004), atualmente, a maioria dos sistemas de filtração se baseia na filtração tangencial.

Na filtração convencional, o fluxo de alimentação escoava de forma perpendicular à superfície da membrana, sob pressão, sendo que toda a corrente de alimentação passa através desta, com exceção do material que fica retido na mesma. À medida que as partículas se acumulam na superfície da membrana ou em seu interior, a pressão requerida para manter o fluxo desejado aumenta, chegando a um ponto até que a membrana precisa ser substituída ou, em alguns casos, limpa. Portanto, para um sistema que opera sob pressão constante, ocorre

uma queda na taxa de filtração ao longo do tempo (BAKER, 2006; PAULSON, WILSON, SPATZ, 1984).

No processo convencional, diferentemente do processo tangencial, que possui uma corrente entrando e duas saindo, existe uma que entra no sistema de filtração, conhecida por corrente de alimentação e apenas uma que sai, representado o permeado ou filtrado (CHERYAN, 1998). Segundo Paulson, Wilson e Spatz (1984), a faixa de separação abrange partículas de tamanhos iguais ou superiores à escala de micrômetros, geralmente entre 1 e 100 μm .

Como exemplos de materiais para a filtração de partículas de forma perpendicular, destacam-se: filtros de cartucho, filtros de saco, filtros recobertos com terra diatomácea, filtros de areia e filtros mistos retrolaváveis (PAULSON, WILSON, SPATZ, 1984).

Os sistemas tangenciais são mais eficientes, à medida que podem processar grandes volumes de forma contínua ou em batelada. Na filtração tangencial, a linha de alimentação escoia sob pressão de forma paralela ou tangencial à superfície da membrana, sendo que apenas uma porção da corrente, que consiste de moléculas menores em tamanho que os poros da membrana, passa através desta, representado o permeado ou filtrado. O restante da corrente de alimentação é chamado de concentrado ou retido e contém os solutos ou sólidos suspensos, os quais foram rejeitados pela membrana. Escoando a uma alta velocidade, a corrente de alimentação constantemente limpa a superfície da membrana dos sólidos acumulados ou solutos. Dependendo da aplicação, o produto desejado pode ser o permeado ou o concentrado, ou ambos (DZIEZAK, 1990).

No processo tangencial, os sólidos presentes na corrente de alimentação são mantidos em suspensão, resultando em menor formação de torta e, por consequência, menor resistência por parte desta na superfície da membrana, resultando, portanto, em maior fluxo médio durante a operação quando comparado ao processo convencional (CHERYAN, 1998). Segundo Paulson, Wilson e Spatz (1984), o processo tangencial possibilita a separação de partículas menores que no processo convencional, chegando ao nível de moléculas e íons.

Em United States Environmental Protection Agency - EPA (2005), destacam-se como processos de filtração tangencial a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa.

Baker (2006) aponta que embora o sistema tangencial de filtração seja mais complexo que o convencional, a durabilidade das membranas utilizadas no primeiro é superior em relação às utilizadas no último.

2.12 Membranas

Cheryan (1998) destaca que uma membrana pode ser gasosa, líquida ou sólida, ou até uma combinação destas. Além disso, aponta que as membranas podem ser classificadas pela sua natureza (natural ou sintética), pela sua morfologia (porosa ou não porosa), pela sua aplicação (separações de fases gasosas, gás-líquido e líquido-líquido) e pelo seu mecanismo de ação (adsorção, difusão, troca iônica, osmótica ou não seletiva, como no caso de membranas inertes).

As membranas podem ser classificadas, morfologicamente, em microporos e assimétricas, sendo que as que se enquadram no tipo microporos podem ser divididas em isotrópicas (com poros de tamanho uniforme ao longo da membrana) ou anisotrópicas, onde o tamanho dos poros muda de uma superfície à outra. Destaca-se que, frequentemente, de forma equivocada, os termos anisotrópico e assimétrico são considerados como sinônimos (CHERYAN, 1998).

Cheryan (1998) *apud* Clareto (2007) também classifica as membranas, em termos de características morfológicas, em porosas ou densas.

Membranas assimétricas são caracterizadas por uma “pele” fina na superfície das mesmas. Esta “pele” é a responsável pelo processo de separação e determina o fluxo através deste tipo de membrana (CHERYAN, 1998). A camada fina da superfície com poros menores é responsável pela permeabilidade, enquanto que a camada com poros maiores está relacionada à sustentação (DZIEZAK, 1990).

Devido a alterações no tamanho dos poros ao longo da camada da membrana, as membranas assimétricas exibem diferentes comportamentos, dependendo do lado no qual ocorre a alimentação (DZIEZAK, 1990). Este tipo de membrana, geralmente, é homogêneo em termos de material de fabricação. Além disso, normalmente, as membranas utilizadas em processos de filtração por osmose inversa e ultrafiltração são assimétricas, enquanto que em processos de microfiltração são utilizadas as do tipo microporos (CHERYAN, 1998; DZIEZAK, 1990).

A membrana microporos pode ser distinguida em relação à assimétrica em termos de valores de retenção, ou seja, no caso da primeira, o valor de retenção é absoluto (todas as partículas maiores que determinado tamanho são retidas), enquanto que, no caso da segunda, o valor é nominal (tamanho de partícula ou peso molecular acima do qual uma determinada porcentagem de solutos é retida) (CHERYAN, 1998; DZIEZAK, 1990).

Segundo Cheryan (1998) *apud* Clareto (2007), as membranas porosas se assemelham a telas constituídas de multicamadas de malhas muito pequenas, onde se formam caminhos que representam os poros; enquanto que as densas são caracterizadas por apresentarem apenas uma fase, não apresentando poros em sua estrutura.

Nos processos onde são utilizadas membranas porosas, a seletividade é baseada na exclusão por tamanho das espécies presentes pelos poros da membrana (FRANÇA NETA, 2005). No caso de membranas densas, as moléculas se dissolvem no material e se difundem através destas (GIN, NOBLE, 2011).

Segundo Dziezak (1990) e Porter (1990), diferentes configurações de membranas têm sido utilizadas industrialmente nos processos de microfiltração: espiral, fibra oca, tubular e placa e moldura.

De acordo com Paulson, Wilson e Spatz (1984), as configurações tubular, placa e moldura e espiral são as mais utilizadas no processo de microfiltração; enquanto que para a ultrafiltração, além das previamente indicadas, é utilizada, também, a de fibra oca (capilar). Os autores descrevem os diferentes tipos de configuração:

- **Membranas tubulares:** geralmente fabricadas com diâmetros internos de 0,5 ou 1 polegada. Neste tipo de membrana, a solução de alimentação flui internamente à mesma, sendo que o permeado passa através desta e pelo material de suporte, sendo recolhido em um coletor em torno do tubo. Como vantagens deste tipo de configuração, destacam-se: habilidade de concentrar sólidos suspensos até um elevado grau e viscosidade; e facilidade de limpeza. Como desvantagens, são destacadas: área superficial disponível para a filtração relativamente pequena pela quantidade de espaço necessário para a instalação; alta taxa de alimentação requerida, necessitando de elevada energia de bombeamento; e alto custo.
- **Fibra oca ou capilar:** representadas por cartuchos com unidades tubulares em formato reduzido, com o diâmetro interno das fibras variando de 0,5 a 1,1 mm. Como nas unidades tubulares, a linha de alimentação escoia internamente às fibras, sendo o permeado coletado na parte externa a estas. Como vantagens, destacam-se a possibilidade de retrolavagem da membrana e o bom aproveitamento do espaço de instalação. Por outro lado, como desvantagem, aponta-se a limitação em termos de pressão transmembrana permitida, geralmente limitada a 1,7-2,8 bar.
- **Placa e moldura:** membranas planas colocadas entre placas, as quais formam canais de vazão com espaçamentos aproximados entre 0,5 e 1,0 mm. Como vantagem deste tipo de configuração, destaca-se que apenas a membrana plana requer substituição, quando danificada. Por outro lado, como desvantagens, apontam-se a grande quantidade de mão de obra para a limpeza ou substituição das membranas; o fato de que as conexões devem ser fabricadas de forma a evitar vazamentos; além do elevado investimento inicial.
- **Espiral:** constituída por membranas planas dispostas em camadas em torno de um tubo coletor de permeado, resultando em elevada densidade de elementos filtrantes. Neste tipo de configuração, a alimentação passa

sobre a membrana através do material espaçador, o qual também atua como promotor de turbulência para manter a membrana limpa a velocidades relativamente baixas. Como vantagem deste tipo de configuração, destaca-se a facilidade com que uma grande quantidade de área é substituída; e a operação sob elevada pressão transmembrana. Por outro lado, como desvantagem, indica-se que em processos cujas alimentações contenham grande quantidade de sólidos suspensos ou materiais fibrosos, existe a possibilidade de bloqueio dos canais de alimentação.

Em relação aos materiais das membranas, de acordo com Cheryan (1998), mais de 130 materiais já foram utilizados na fabricação das mesmas, porém, poucos foram ou são utilizados em escala comercial.

Na seleção do tipo de material de membrana a ser utilizado em um determinado processo, deve-se levar em consideração as condições de operação, tais como: temperatura, pressão, pH da corrente de alimentação e compatibilidade química da membrana com o fluido (DZIEZAK, 1990).

Cheryan (1998) *apud* Clareto (2007) classifica a evolução tecnológica dos materiais das membranas em gerações. As definições de cada uma destas gerações encontradas na literatura estão indicadas na sequência:

- **Primeira geração:** membranas basicamente constituídas de acetato de celulose, que foram utilizadas, a princípio, para a dessalinização da água do mar (FREITAS, 1995 *apud* SILVA, 2009). Cheryan (1998) aponta vantagens relacionadas ao uso de acetato de celulose como material de membrana: hidrofiliçidade (importante para minimizar o *fouling*); disponibilidade de ampla faixa de poros, variando de microfiltração a osmose inversa; membranas de fácil fabricação; e baixo custo. Por outro lado, o mesmo autor indica algumas desvantagens: faixa de temperatura de operação reduzida, chegando a alguns casos, a temperatura a ser limitada a 30 °C, o que prejudica o fluxo de permeado; faixa restrita de pH (entre 3,0 e 6,0); baixa resistência química como, por exemplo, ao cloro;

baixa resistência mecânica; e alta susceptibilidade ao ataque de microorganismos.

- **Segunda geração:** elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. São mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e a temperaturas mais elevadas que as de primeira geração (CHERYAN, 1998 *apud* CLARETO, 2007). Podem trabalhar normalmente a temperaturas próximas a 75°C, podendo, em alguns casos, trabalhar a 125°C; além de serem mais tolerantes ao pH, que pode variar entre 1,0 e 13,0. Além disso, são mais resistentes ao ataque de produtos químicos, como o cloro; são fáceis de fabricar; e apresentam ampla faixa de tamanho de poros, podendo, dessa forma, serem utilizadas em processos de micro ou de ultrafiltração. Como desvantagens, apresentam limitação quanto à pressão de trabalho; além de serem hidrofóbicas, o que resulta em certa tendência de interagirem com solutos presentes nas correntes de alimentação, contribuindo para maior ocorrência de *fouling* (CHERYAN, 1998).
- **Terceira geração:** membranas constituídas, basicamente, de material cerâmico à base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre uma superfície de grafite (CHERYAN, 1998 *apud* CLARETO, 2007). Tratam-se de membranas inertes a produtos químicos e solventes mais comuns, com exceção, em certos casos, ao ácido hidrofúorídrico e ao ácido fosfórico. Podem operar a temperaturas bastante elevadas, podendo chegar, em alguns casos, a 350°C, embora sejam pouco resistentes a choques térmicos e ao congelamento. Destaca-se, também, como vantagens, a ampla faixa de pH de operação (entre 0,0 e 14,0); pressões relativamente elevadas, chegando a 10 bar; tempo de vida útil prolongado (entre 10 e 14 anos); e capacidade de retrolavagem. Por outro lado, como desvantagens, são apontadas: baixa resistência a choques mecânicos; tamanhos de poros disponíveis (predominantemente para aplicações em micro e ultrafiltração); alta

capacidade de bombeamento requerida, resultando em velocidades entre 2 e 6 m/s; e elevado custo (CHERYAN, 1998).

- **Quarta geração:** representadas por desenvolvimentos recentes da tecnologia de membranas, resultando em um processo híbrido, consistindo de uma combinação entre eletrodialise convencional e membranas com diferentes tamanhos de poros utilizadas em processos como a micro, ultra e nanofiltração. Esta eletroforese contínua com as membranas porosas pode ser definida como um processo eletroquímico para a separação de moléculas orgânicas carregadas. A força motriz de separação deste processo é baseada na aplicação direta de um campo elétrico (COUTINHO et al., 2009).

2.13 Propriedades das membranas

Além de destacar a morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui, como características importantes na definição do tipo de aplicação e eficiência de separação, Poletto (2010) também aponta como características de grande relevância no desenvolvimento e aplicação de membranas: permeabilidade, seletividade, resistência química, estabilidade térmica e mecânica.

A caracterização, como a aplicada aos sistemas que operam com membranas, pode ter diferentes significados, dependendo do propósito de utilização dos dados. Podem ser desejáveis informações fundamentais sobre as propriedades físicas da membrana, tais como porosidade, tamanho de poros e distribuição do tamanho dos mesmos, mas, por outro lado, informações referentes ao desempenho podem ser mais importantes (CUPERUS, SMOLDERS, 1991).

Em United States Environmental Protection Agency - EPA (2005), define-se permeabilidade como sendo a habilidade de uma membrana de permitir a passagem ou difusão de uma substância.

De acordo com França Neta (2005), a permeabilidade de certo componente em uma membrana é determinada pela sua afinidade físico-química e pela

mobilidade ao longo da mesma. Além disso, destaca que este fator é influenciado pelas características morfológicas da membrana e pelas características do fluido que permeia através desta. Claretto (2007) aponta que a permeabilidade é afetada por fatores como espessura, porosidade e diâmetro dos poros.

As membranas podem ser caracterizadas em função de sua permeabilidade, quando aplicadas em diferentes condições de operação, como sob diferentes temperaturas das correntes de alimentação e diferentes pressões. Além disso, a permeabilidade quantifica a massa ou volume que passa através das mesmas. No caso de membrana polimérica, ao ser mantida sob pressão, esta sofre compactação. Já, no caso de inerte em relação ao fluido de alimentação e que não se deforme pela ação da pressão (compactação), como no caso de membranas cerâmicas, o fluxo de permeado apresentará uma dependência linear em relação à pressão (POLETTTO, 2010).

Com correntes de alimentação aquosas, a membrana ideal deve ser hidrofílica, ou seja, que apresente afinidade por água. Se a membrana for hidrofóbica, esta adsorverá componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, resultando em *fouling* (CHERYAN, 1998).

De acordo com Viegas (2009), a permeabilidade hidráulica da membrana indica a facilidade com que a água pura flui através desta, sendo uma característica inerente à mesma. Mulder (1996) *apud* Ghiggi (2011) aponta que a permeabilidade depende não apenas das características da membrana, como material e morfologia, mas, também, da solução e da temperatura de operação.

A permeabilidade hidráulica da membrana pode ser obtida a partir do fluxo de permeado medido em diferentes pressões, sendo que tal parâmetro é influenciado por diferentes fatores, destacando-se: porosidade, fator de tortuosidade dos poros, viscosidade dinâmica do fluido, espessura da membrana e raio do poro (DIEL, 2010).

A tortuosidade afeta a retenção dos poros, sendo que tal fator representa o comprimento do poro médio comparado à espessura da membrana. Poros cilíndricos que formam ângulos retos em relação à superfície das membranas

apresentam uma tortuosidade igual a 1, pois o comprimento médio do poro é igual à espessura da membrana (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

De acordo com Mulder (1991) *apud* Claretto (2007), o comportamento da membrana com água pura não tem relação com o seu comportamento quando utilizada com soluções complexas, pois, no caso destas últimas, o fluxo de permeado pode chegar a menos de 5% do fluxo obtido com água pura.

Del Colle (2005) indica que entre diferentes técnicas de separação de misturas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, a seletividade é um fator importante a ser considerado.

Conforme apontado por Diel (2010), a capacidade seletiva ou seletividade de uma membrana a uma determinada solução, como no caso de soluções aquosas, que consistem em uma mistura de um solvente (água, geralmente) e um soluto, é expressa em função do coeficiente de retenção em relação ao soluto. Nestes casos, o soluto é parcial ou totalmente retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente pela mesma. O coeficiente de retenção varia entre 100% (retenção completa) e 0% (solvente e soluto passam livremente pela membrana).

Boa seletividade é uma característica importante em qualquer membrana, sendo que a membrana selecionada para uma operação em particular deve apresentar elevado fluxo de água e boa separação de solutos. O fluxo de água através da membrana é diretamente proporcional ao gradiente de pressão e inversamente proporcional à espessura da mesma. Além disso, a separação de solutos depende de sua concentração ao longo da membrana e das propriedades desta. Os fabricantes de membranas as caracterizam em função de suas rejeições aos sais, nos casos de membranas para osmose inversa e nanofiltração; e em termos de massa molecular de corte e de tamanho de poros, nos casos de membranas de ultra e de microfiltração, respectivamente (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012).

Em relação à porosidade, esta não deve ser confundida com o tamanho dos poros, pois se trata da relação entre a parte sólida e os poros da membrana ou a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). Quanto maior a

porosidade, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana (CHERYAN, 1998 *apud* RIBEIRO et al., 2005).

A membrana mais adequada para qualquer aplicação deve apresentar um grande número de poros com o menor tamanho possível dentro de sua faixa de separação. Um tamanho reduzido do poro favorece um alto percentual de retenção, enquanto que um grande número de poros favorece um alto fluxo de permeado (POLETTI, 2010).

Em relação ao tamanho de poros, em sistemas que operam com membranas de ultrafiltração, nanofiltração ou osmose inversa, o diâmetro, normalmente, é dado em termos de massa molecular de corte (*cut-off*), que representa o peso molecular da menor macromolécula teste que é retida com 90% de eficiência pela membrana. A unidade tipicamente utilizada para tal medida é o Dalton, o qual representa a unidade em massa igual a 1/12 da massa do átomo de carbono, o que equivale a $1,066 \times 10^{-24}$ gramas (CHERYAN, 1998; MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2005). O tamanho dos poros em membranas de microfiltração, normalmente, é dado em micrômetros (μm) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2005).

Todas as membranas apresentam uma distribuição de tamanho de poros, sendo que esta varia de acordo com o material e o processo de fabricação. Quando um tamanho de poro é estabelecido, este pode ser apresentado como nominal (média do tamanho dos poros) ou como absoluto (máximo tamanho dos poros) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2005).

Sterlitech (2012) define estabilidade térmica como sendo a habilidade do meio filtrante e dos acessórios que compõem o sistema de filtração em manter a integridade e a funcionalidade a elevadas temperaturas.

Em termos de estabilidade química, Muthukumarappan e Marella (2012) apontam que esta propriedade ajuda as membranas a suportarem severos ciclos de limpeza química. Já, em relação à estabilidade mecânica, os autores apontam

que as membranas devem ser resistentes à erosão química e à outras mudanças dimensionais durante a operação.

2.14 Tipos de processos

Existem vários processos que utilizam a tecnologia de separação por membranas, os quais diferem entre si pelo tipo e características das membranas utilizadas, pela força motriz e pela área de aplicação industrial. O transporte de determinadas espécies pela membrana é possível através da aplicação de uma força motriz através da mesma, sendo que tal força pode ser resultante de gradientes de pressão, concentração, potencial elétrico ou temperatura (VIEGAS, 2009).

Na **Tabela 7**, são indicados os principais processos de separação com membranas em função do tipo de força motriz.

Tabela 7: Classificação dos processos de separação com membranas, de acordo com o tipo de força motriz.

FORÇA MOTRIZ			
Pressão	Concentração	Temperatura	Potencial elétrico
Separação gás-vapor	Extração por membrana	Destilação por membrana	Eletrodiálise
Osmose inversa	Diálise		Eletrosmose
Nanofiltração			
Ultrafiltração			
Microfiltração			
Pervaporação			

Fonte: Wellness West (2005).

Segundo Dziezak (1990), os quatro principais processos de separação por membranas utilizados nas indústrias de alimentos, cuja força motriz é o gradiente de pressão em relação à superfície da membrana, também denominada de pressão transmembrana, são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Estes processos podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica, que utilizam, na sequência previamente descrita, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros na superfície cada vez menores. Este fato resulta em um aumento da resistência por parte das membranas à transferência de massa, gerando uma necessidade maior em termos de pressão aplicada ao sistema para que o mesmo fluxo seja obtido.

As membranas utilizadas nos processos que utilizam a pressão transmembrana como força motriz são, normalmente, classificadas de acordo com o tamanho dos componentes a serem separados ou peso molecular (CHERYAN, 1998).

A microfiltração é uma técnica utilizada para a separação de macropartículas e sólidos em suspensão com tamanhos na faixa entre 0,2 e 2,0 μm , operando a uma pressão transmembrana entre 0,35 e 3,5 bar (DZIEZAK, 1990; PAULSON, WILSON, SPATZ, 1984). Dentre os materiais retidos por esta técnica de filtração, destacam-se: amido, bactérias, fungos, leveduras e óleos emulsionados (DZIEZAK, 1990). Mandal e Kulkarni (2011) apontam que a microfiltração pode ser utilizada para a retenção de impurezas, como no caso da purificação de água, na retenção e concentração de materiais de valor (ex.: purificação de biomoléculas); e na purificação de correntes de processos fermentativos. Os autores também apontam a utilização na indústria de alimentos, como no caso do processamento de produtos lácteos, na clarificação de sucos, na clarificação de vinho e na descoloração do caldo de cana.

A ultrafiltração é um método que possibilita, simultaneamente, a purificação, a concentração e o fracionamento de macromoléculas e finas suspensões coloidais presentes nas correntes de alimentação (DZIEZAK, 1990; MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012). O método é eficiente na retenção de partículas com tamanhos entre 0,002 e 0,2 μm , o que corresponde a uma massa

molecular de corte entre 500 e 300.000 Da (DZIEZAK, 1990; PAULSON, WILSON, SPATZ, 1984). Wellness West (2005) indica a operação do sistema de ultrafiltração com valores de pressão transmembrana entre 1 e 7 bar, embora Muthukumarappan e Marella (2012) indiquem valores de até 15 bar.

Segundo Dziezak (1990), a ultrafiltração é eficiente na retenção de proteínas, gorduras, gomas, vírus, ceras, glicose e pigmentos. Jelen (1991) aponta a ultrafiltração como uma tecnologia utilizada para a separação e fracionamento de proteínas do leite, além da recuperação de enzimas na indústria de laticínios. Outros usos são destacados em Wellness West (2005) para a ultrafiltração, como: concentração de clara de ovo, clarificação de dextrose, tratamento de efluentes, pré-concentração de soluções diluídas de sacarose e concentração de xarope.

O processo de nanofiltração se situa entre a ultrafiltração e a osmose inversa, em termos de tamanho de poros da membrana/massa molecular de corte (*cut-off*) e características de permeabilidade. A utilização de tal processo possibilita a remoção de partículas de peso molecular menor que 300-1.000 Da, com tamanho de poro entre 1 e 10 nm, sendo que as partículas maiores são retidas (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012). A pressão transmembrana indicada para este processo se encontra na faixa entre 15 e 30 bar (MAROULIS, SARAVACOS, 2003).

A nanofiltração retém moléculas dissolvidas e íons polivalentes, permitindo a passagem de íons monovalentes (MAROULIS, SARAVACOS, 2003). Em relação às principais aplicações da tecnologia de nanofiltração, destacam-se a dessalinização da lactose; a concentração de proteínas do soro; a redução da dureza da água, em função da retirada de íons, como os de cálcio e de magnésio; e a desacidificação de sucos cítricos pela remoção de íons de hidrogênio (MAROULIS, SARAVACOS, 2003; MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012; WELLNESS WEST, 2005).

A osmose inversa é uma técnica de separação que utiliza membranas altamente permeáveis à água e altamente impermeáveis a micro-organismos, coloides, sais dissolvidos e compostos orgânicos, retendo moléculas com peso molecular maior que 150 Da. O processo consiste na aplicação de elevadas

pressões (entre 35 e 100 bar), de forma a superar a pressão osmótica através da membrana, permitindo que a água flua da corrente de alimentação concentrada ao permeado diluído, representando, justamente, a direção contrária à que ocorreria durante o processo de osmose (DZIEZAK, 1990; MANDAL, KULKARNI, 2011; MAROULIS, SARAVACOS, 2003).

Dentre as aplicações do processo de osmose inversa, destacam-se: dessalinização da água do mar; tratamento de águas residuárias, visando à sua reutilização; tratamento de águas de caldeiras; remoção de álcool de bebidas; remoção de pigmentos do vinho; e pré-concentração de leite e sucos de frutas (DZIEZAK, 1990; MANDAL, KULKARNI, 2011; MAROULIS, SARAVACOS, 2003).

Na **Figura 12**, estão representados os quatro processos de separação que se baseiam na pressão como força motriz, assim como as dimensões das partículas e moléculas retidas por cada uma das técnicas, conforme proposto por Habert, Borges e Nobrega (2006) *apud* Umebara (2010).

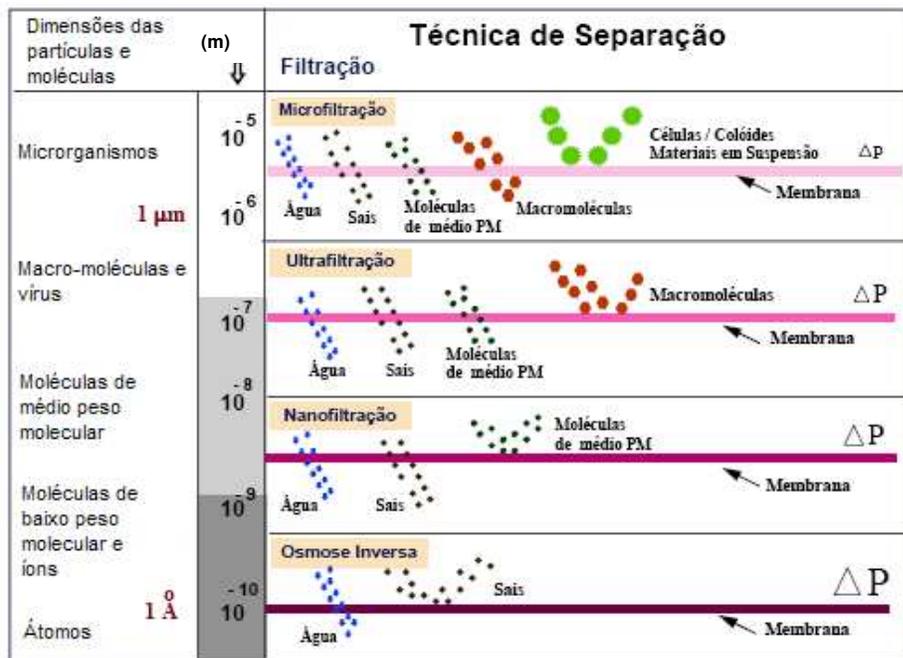


Figura 12: Processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz.

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006) *apud* Umebara (2010).

2.15 Parâmetros de controle e desempenho de processo

Na literatura, são indicados os principais parâmetros de controle e desempenho dos processos de separação por membranas, os quais são descritos na sequência.

- **Fluxo de permeado (J):** representa a quantidade (em massa ou volume) de material que passa através da membrana de filtração, por unidade de área, por unidade de tempo, podendo ser dado em $l/m^2.h$ ou em $kg/m^2.h$. Na **Equação 2**, indica-se o cálculo deste parâmetro (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012; RIBEIRO et al., 2005).

$$J = \frac{m_p}{t \cdot A_p} \quad (2)$$

Onde:

m_p = massa de permeado;

t = tempo;

A_p = área de permeação.

- **Pressão transmembrana (PTM):** definida como a diferença entre a média aritmética dos valores de pressão de entrada e de saída do lado do retentado e a pressão do lado do permeado, sendo que esta última normalmente é considerada como nula, por ser representada pela pressão atmosférica (corrente de permeado aberta para o ambiente) (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012; MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012; RIBEIRO et al., 2005). Monteiro (2011) justifica a utilização do valor da média aritmética dos valores de pressão, previamente citados, pelo fato da pressão da corrente de retentado variar ao longo da membrana.

Na **Equação 3**, indica-se o cálculo da pressão transmembrana, conforme proposto por Muro, Riera e Díaz (2012).

$$\mathbf{PTM} = \frac{P_e + P_s}{2} - P_p \quad (3)$$

Onde:

P_e = pressão de entrada no lado do retentado;

P_s = pressão de saída no lado do retentado;

P_p = pressão no lado do permeado.

- **Fator de concentração (FC):** quantifica a redução de massa atingida pelo processo de filtração, sendo dado pela razão entre a massa inicial na alimentação e a massa final de retentado. O fator de concentração é adimensional, podendo ser calculado em termos de massa ou de volume (MONTEIRO, 2011; RIBEIRO et al., 2005). Na **Equação 4**, indica-se o cálculo do fator de concentração em termos de massa, conforme proposto por Ribeiro et al. (2005).

$$\mathbf{FC} = \frac{m_a}{m_r} \quad (4)$$

Onde:

m_a = massa inicial de alimentação;

m_r = massa final do retentado.

Clareto (2007) destaca que a massa final do retentado é igual à massa de alimentação subtraída da massa do permeado (m_p).

- **Coeficiente de retenção (%R):** representa a medida quantitativa da capacidade da membrana em reter determinado componente, sob determinada condição de operação (CHERYAN, 1998; RIBEIRO et al., 2005). Na **Equação 5**, destaca-se o cálculo para a determinação deste

parâmetro, conforme Monteiro (2011), Clareto (2007) e Ribeiro et al. (2005).

$$\% R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) * 100 \quad (5)$$

Onde:

C_p = concentração de soluto no permeado;

C_a = concentração de soluto na alimentação.

De acordo com Cheryan (1998), valores de coeficientes de retenção próximos a 100% indicam que determinado componente é altamente retido pela membrana, sendo encontrado em elevada concentração na corrente de retentado e em baixa na linha de permeado. Por outro lado, valores de coeficientes de retenção próximos a 0% apontam baixa retenção do componente considerado pela membrana, resultando em elevada concentração do mesmo na corrente de permeado e em baixa na linha de retentado.

2.16 Fenômenos limitantes

Processos de separação por membranas, como a microfiltração e a ultrafiltração, têm sido considerados como promissores para a solução de diversos problemas de separação de componentes, em vários tipos de indústrias. Entretanto, um dos maiores obstáculos para uma maior difusão destas tecnologias diz respeito ao declínio do fluxo de permeado ao longo do tempo, à medida que partículas retidas se acumulam na superfície da membrana (SONG, 1998; WANG, SONG, 1999).

A queda do fluxo de permeado ao longo do tempo se relaciona a fenômenos como a polarização da concentração, a formação da camada de gel polarizada e o *fouling* (RIBEIRO et al., 2005; USHIKUBO, 2006).

O acúmulo de solutos/partículas na superfície da membrana pode afetar o fluxo de permeado de três formas distintas (ZEMAN, ZYDNEY, 1996):

- O acúmulo pode gerar um contrafluxo influenciado pela osmose ao longo da membrana, reduzindo, dessa forma, a taxa líquida de transporte de solvente. Este efeito é mais pronunciado para solutos pequenos, os quais tendem a apresentar grandes pressões osmóticas. Proteínas também podem apresentar significativas pressões osmóticas a elevadas concentrações;
- Solutos/partículas acumulados podem contribuir para uma maior resistência hidráulica à vazão de solvente. Este efeito é maior em sistemas com partículas pequenas, as quais formam uma densa torta de partículas, ou com grandes macromoléculas, que formam uma camada de gel;
- Os solutos/partículas podem incrustar irreversivelmente na membrana (*fouling*), alterando a sua permeabilidade hidráulica, bem como suas características de retenção.

Durante os processos de filtração com membranas, como no caso de micro e de ultrafiltração, os sólidos da corrente de alimentação entram em contato com a superfície da membrana através de transporte convectivo, enquanto que uma parte do solvente é removida do fluido, pois passa pela mesma. Isto resulta em uma maior concentração de solutos retidos na superfície da membrana, quando comparada ao restante da corrente de alimentação. Este aumento na concentração na superfície é denominado de polarização da concentração, sendo responsável por uma significativa variação no fluxo de permeado, quando comparado ao fluxo de água pura (CHERYAN, 1998).

A concentração de solutos na solução adjacente à membrana varia de um valor máximo na superfície desta até a concentração do soluto da linha de alimentação ao longo da espessura da camada limite (ZEMAN, ZYDNEY, 1996). A variação na concentração é demonstrada na **Figura 13**.

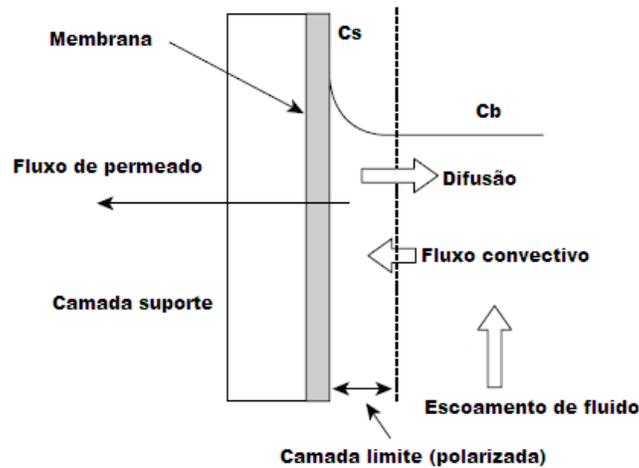


Figura 13: Polarização da concentração na superfície da membrana.

Fonte: Muthukumarappan e Marella (2012).

Onde:

C_s = concentração de soluto na superfície da membrana;

C_b = concentração de soluto na corrente de alimentação.

Em qualquer processo de separação por membranas, o fluxo de permeado é sempre inferior ao fluxo de água pura e aumenta de forma não linear com a pressão transmembrana, sendo que após exceder certo limite de pressão, o fluxo se torna independente da mesma, apresentando um valor constante. Com a transferência de massa permanecendo constante, a concentração da alimentação apresenta uma relação direta com a limitação do fluxo de permeado, sendo que tal relação se deve à polarização da concentração (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012).

A origem da polarização da concentração, que representa uma resistência adicional à resistência da membrana, está relacionada à retenção de hidrocoloides, macromoléculas, tais como proteínas e outros solutos relativamente maiores (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012). A retenção pela membrana dos componentes previamente citados aumenta com o tempo de processo (MONTEIRO, 2011).

Diferentemente do *fouling*, a polarização da concentração é um fenômeno reversível, sendo assumido que, teoricamente, o sistema retornaria às condições iniciais através de alterações nas condições de operação, como pela redução na pressão ou na concentração de alimentação ou através de aumento na velocidade da corrente de alimentação. Na prática, isto é de difícil ocorrência (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012).

Bacchin et al. (2002) *apud* El Rayess et al. (2011) destacam que a transição entre a polarização da concentração (reversível) e o *fouling* (irreversível) e seu efeito no fluxo de permeado aumenta à medida que o tamanho das partículas coloidais aumenta.

O *fouling* pode ser distinguido da concentração polarizada quando o sistema é paralisado para a limpeza, pois se a camada gel é dispersa, o problema está relacionado à polarização da concentração; se o problema de restrição de fluxo permanece, este se deve ao *fouling* (DZIEZAK, 1990).

Segundo Cheryan (1998), o *fouling* pode ser revertido, desde que seja realizado um procedimento de limpeza eficiente.

A formação da camada de gel polarizada ocorre quando a concentração de soluto na camada de polarização da concentração atinge um valor máximo. A espessura desta camada é função das condições hidrodinâmicas do sistema e é independente das propriedades físicas da membrana. A consolidação da camada de gel polarizada torna o fluxo de permeado independente da pressão aplicada. Neste ponto, um aumento da pressão transmembrana resulta em um aumento na espessura da camada (MUTHUKUMARAPPAN, MARELLA, 2012).

A camada de gel polarizada é representada pela formação de uma rede tridimensional, resultante de ligações entre as moléculas de soluto (SCHULZ, 2005).

Dziezak (1990) destaca que as camadas de gel polarizado e devido à polarização da concentração, formadas durante os processos de filtração, não são removidas pela ação de autolimpeza da linha de alimentação.

Embora na literatura sejam destacados, de forma separada e sequenciada, os mecanismos que contribuem para uma redução no fluxo de permeado

(polarização da concentração, formação da camada de gel polarizada e *fouling*), conforme indicado por Ribeiro et al. (2005) e Ushikubo (2006); existem trabalhos, como o de El Rayess et al. (2011), que englobam os três mecanismos sob a denominação de *fouling*.

De acordo com El Rayess et al. (2011), o *fouling* pode ser atribuído a três diferentes mecanismos: polarização da concentração e subsequente formação de camada de torta (camada gel), adsorção de solutos na superfície da membrana e nas paredes dos poros e bloqueio dos poros. Os três mecanismos, previamente citados, estão ilustrados na **Figura 14**.

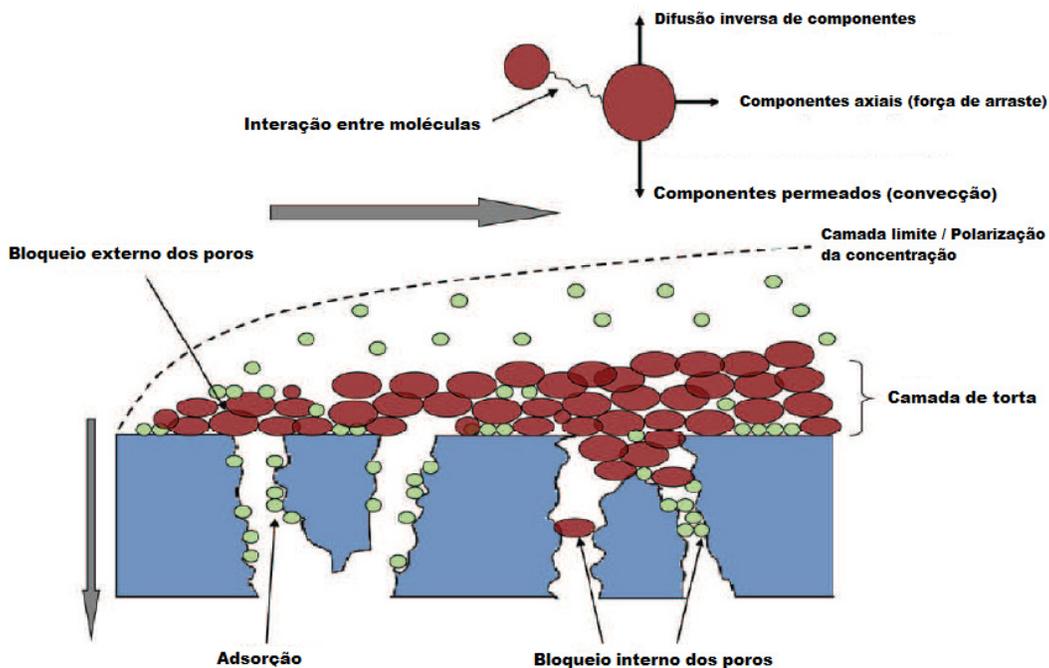


Figura 14: Descrição esquemática dos mecanismos de *fouling* durante o processo de separação por membranas.

Fonte: Adaptado de El Rayess et al. (2011).

El Rayess et al. (2011) também destacam que o *fouling* pode ser dividido de acordo com a sua localização relativa à estrutura da membrana:

- ***Fouling interno:*** causado pela adsorção e depósito de pequenas partículas e macromoléculas na estrutura interna dos poros da membrana;

- **Fouling externo:** causado pela deposição de grandes macromoléculas e partículas na superfície da membrana.

Na microfiltração de fluidos complexos, como o caldo de cana e o vinho, a difusão inversa, conhecida na literatura internacional como “*back diffusion*”, dos componentes da superfície da membrana para o meio da corrente de alimentação é lento e pode não contrabalancear a transferência convectiva de massa em direção à membrana. Este fato, portanto, resulta na precipitação dos componentes da solução de alimentação na superfície da membrana e na formação de uma camada de depósitos na superfície da mesma. Quando a concentração de moléculas na superfície da membrana atinge seu limite de solubilidade e precipita, forma-se uma camada sólida de gel, sendo representada por uma torta. Além da formação desta camada, ocorre o bloqueio dos poros, o qual é favorecido pela adsorção de macromoléculas e coloides no interior dos poros (EL RAYESS et al., 2011).

Os mecanismos de adsorção, segundo El Rayess et al. (2011), envolvem diversas forças, conforme descritas na sequência:

- **Forças de faixa curta:** interações hidrofóbicas, interações dipolo-dipolo, interações dipolo-dipolo induzidas, interações íon-dipolo e pontes de hidrogênio;
- **Forças de faixa longa:** forças de van der Waals, forças de dupla camada elétrica (atração/repulsão) e forças de repulsão estéricas.

De acordo com Muthukumarappan e Marella (2012), o *fouling* é geralmente atribuído ao acúmulo ou adsorção de macromoléculas ou partículas coloidais, tais como proteínas, lipídeos, micro-organismos e/ou sais inorgânicos na superfície da membrana; e à precipitação de solutos permeáveis, tais como açúcares e sais devido ao agrupamento excessivo destes dentro dos poros.

Dziezak (1990) também relaciona o *fouling* à aceleração da deterioração das membranas, no caso de se considerarem membranas poliméricas.

Mierzwa (2007) aponta, também, a formação de biofilme como um fator relacionado à redução na taxa de fluxo de permeado em processos de separação por membranas. Este se refere à formação de uma camada viscosa sobre a superfície da membrana, resultante do acúmulo de micro-organismos.

2.17 Curva de fluxo de permeado

El Rayess et al. (2011) apontam que o declínio do fluxo de permeado em função do tempo pode ser dividido em três estágios, conforme demonstrado na **Figura 15**.

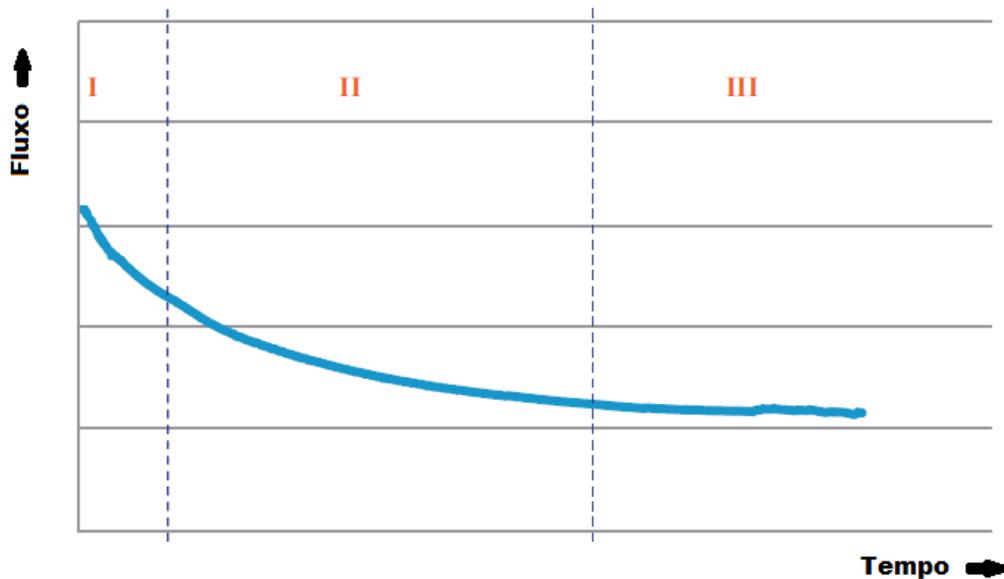


Figura 15: Curva típica de declínio de fluxo de permeado.

Fonte: Adaptado de El Rayess et al. (2011).

O primeiro estágio (I) é caracterizado por um rápido declínio no fluxo de permeado, enquanto que, no segundo (II), ocorre um declínio mais gradual, finalizando com o terceiro (III), o qual é representado por um fluxo em estado estacionário ou pseudoestacionário (EL RAYESS et al., 2011; HONG, FAIBISH, ELIMELECH, 1997).

Clareto (2007), Marshall e Daufin (1995) *apud* Monteiro (2011) e Ushikubo (2006) apontam que o primeiro estágio ocorre como consequência da polarização da concentração, sendo um processo reversível. O segundo estágio, que é uma etapa intermediária, se deve à formação da camada de gel polarizada e ao início do *fouling*; e o terceiro é representado pela consolidação do *fouling*, o qual é um processo irreversível, sendo apenas removido com procedimentos adequados de limpeza.

Embora tenha sido normalmente indicado na literatura o declínio do fluxo de permeado em função do tempo, existem trabalhos, como o de Belfort, Davis e Zydney (1994) que indicam a queda do fluxo em relação à concentração da corrente de alimentação. Os autores descrevem a queda do fluxo de permeado como um fenômeno físico, no qual ocorre um aumento na concentração da corrente de alimentação com o tempo, à medida que o fluido é removido através da membrana, na forma de permeado. Este fenômeno pode ser dividido em períodos, os quais são ilustrados (**Figura 16**) e descritos na sequência.

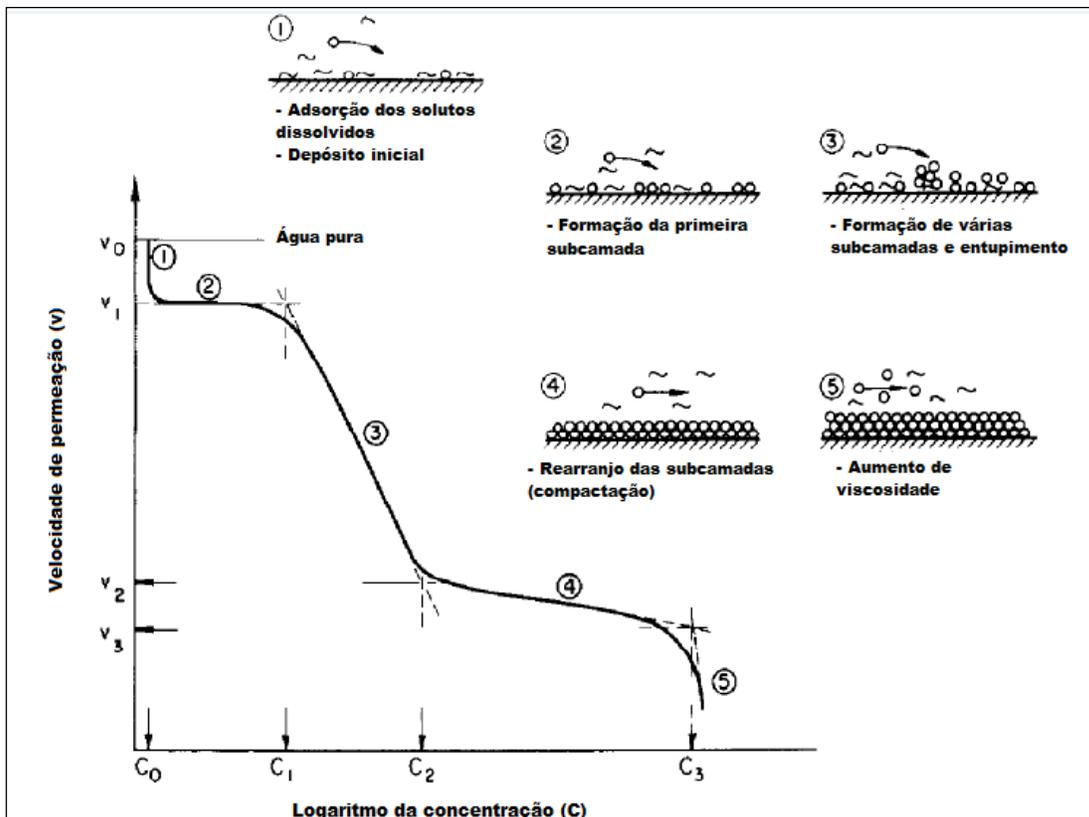


Figura 16: Períodos de diferentes fenômenos físicos que ocorrem durante o declínio de fluxo de permeado, com sólidos suspensos e solutos dissolvidos na linha de alimentação.

Fonte: Adaptado de Belfort, Davis e Zydney (1994).

- **Período 1:** caracterizado pela rápida adsorção de macromoléculas/solutos dissolvidos sobre a superfície da membrana no início do processamento. Se a composição química da membrana é tal que as macromoléculas/solutos dissolvidos adsorvem em sua superfície e mesmo no interior de seus poros, a taxa de permeação é reduzida. A adsorção ocorre de forma rápida, sendo que quando todos os sítios estão ocupados, atinge-se um estado pseudoestacionário.
- **Período 2:** refere-se à formação da primeira subcamada. Durante este período, macromoléculas/solutos começam a se depositar na superfície da membrana, aumentando, vagarosamente, a cobertura da subcamada. Partículas isoladas ou agregadas oferecem pouca resistência ao fluxo de

permeado. À medida que a monocamada se forma, o fluxo de permeado começa a decrescer.

- **Período 3:** representa a formação de várias subcamadas, sendo que durante este período, o fluxo de sólidos em direção à membrana permanece relativamente constante a um máximo. O coeficiente de transferência de massa para o fluido permeado apresenta uma queda constante neste período (inclinação negativa da curva). A área de seção transversal para a vazão axial é reduzida, aumentando a taxa de atrito com a parede da membrana e o gradiente de pressão axial para manter a vazão constante. Isto resulta em um aumento na migração de sólidos de volta à corrente de alimentação devido à difusão browniana, difusão induzida pelo atrito e levantamento inercial. Um aumento nos valores de pressão fornece uma força motriz adicional, contribuindo para um aumento momentâneo da velocidade de permeação, porém, este aumento comprime as subcamadas, reduzindo tal velocidade. As subcamadas crescem e se tornam densas e a constante da taxa de fluxo de sólidos decresce.
- **Período 4:** neste período, ocorre um aumento na densidade das subcamadas, pois após a estabilização da formação das mesmas, a taxa de permeação diminui mais lentamente, visto que o coeficiente de transferência de massa para o fluxo de permeado é mais afetado pelo rearranjo de partículas do que pela deposição adicional de sólidos nas subcamadas. O aumento da densidade destas continua, enquanto que a concentração da corrente de alimentação aumenta rapidamente até que viscosidade de tal corrente se torna levemente não newtoniana.
- **Período 5:** representa um aumento na viscosidade da solução, pois à medida que a concentração de partículas na corrente de alimentação aumenta e se aproxima da viscosidade das subcamadas, o bombeamento e a permeação de soluções não newtonianas muito viscosas tornam-se mais difíceis de serem realizados, reduzindo, dessa forma, significativamente o fluxo de permeado.

2.18 Influência de parâmetros operacionais no mecanismo de *fouling*

Diversos parâmetros influenciam, de forma significativa, o mecanismo de *fouling* durante os processos de filtração tangencial, como no caso da microfiltração. O controle do mesmo requer a implementação de soluções tecnológicas, de forma a compensar a queda de produtividade, ou seja, de permeado durante o processamento. Isto pode ser obtido através de uma escolha prudente do material da membrana e de condições ótimas de operação. Os parâmetros que influenciam o *fouling*, os quais estão indicados na **Tabela 8**, compreendem condições hidrodinâmicas e de operação, características da membrana, bem como características do fluido processado (EL RAYESS et al., 2011).

Tabela 8: Parâmetros que influenciam o *fouling* na membrana.

Parâmetros	
Condições de operação	Pressão transmembrana, fluxo de permeado, velocidade tangencial e temperatura
Características da membrana	Tamanho dos poros, porosidade, hidrofiliabilidade/hidrofobicidade e energia livre na superfície
Características do fluido	Interações físico-químicas (eletrostática, polar, etc.), pH, força iônica, concentração e tamanho das partículas

Fonte: Adaptado de El Rayess et al. (2011).

Cheryan (1998) e Ripperger (1988) apontam os quatro principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado: pressão transmembrana, concentração da alimentação, temperatura e velocidade tangencial. A escolha destes parâmetros depende, basicamente, do tipo de produto processado.

Além da pressão, temperatura e velocidade tangencial, Coutinho et al. (2009) destacam a viscosidade e a densidade do fluido de alimentação como os principais parâmetros operacionais físicos que afetam o fluxo de permeado.

A taxa de fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada durante o processo de filtração tangencial e inversamente proporcional à viscosidade. Esta última, por sua vez, pode ser controlada por dois fatores: concentração de sólidos na corrente de alimentação e temperatura (COUTINHO et al., 2009).

A pressão transmembrana influencia o fluxo e, com respeito às condições de contrafluxo, a espessura da camada de gel polarizada. Esta é uma das razões pelas quais o aumento de fluxo de permeado não é diretamente proporcional à pressão transmembrana aplicada (**Figura 17**).

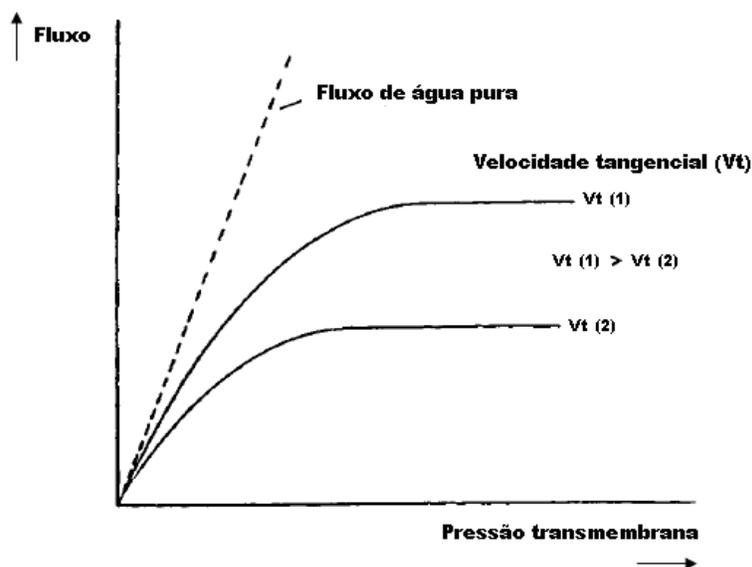


Figura 17: Efeitos da pressão transmembrana e da velocidade tangencial no fluxo de permeado.

Fonte: Adaptado de Ripperger (1988).

De acordo com El Rayess et al. (2011), se a pressão aplicada ao sistema é inferior à pressão denominada de “pressão crítica”, as partículas levadas à superfície da membrana pelo fluxo de permeado podem ser transportadas de volta ao interior da corrente de alimentação por difusão. Se a pressão aplicada é superior à “pressão crítica”, as partículas em suspensão possuem uma energia livre maior que as que se encontram na superfície da membrana e tendem a se depositar na superfície. Abaixo de uma dada pressão, não existe *fouling* ou ocorre

um *fouling* totalmente reversível (polarização da concentração ou camada de gel polarizada), enquanto que acima desta pressão, o *fouling* passará a ser irreversível. O efeito da pressão transmembrana e do tamanho coloidal no mecanismo de *fouling* pode ser observado na **Figura 18**.

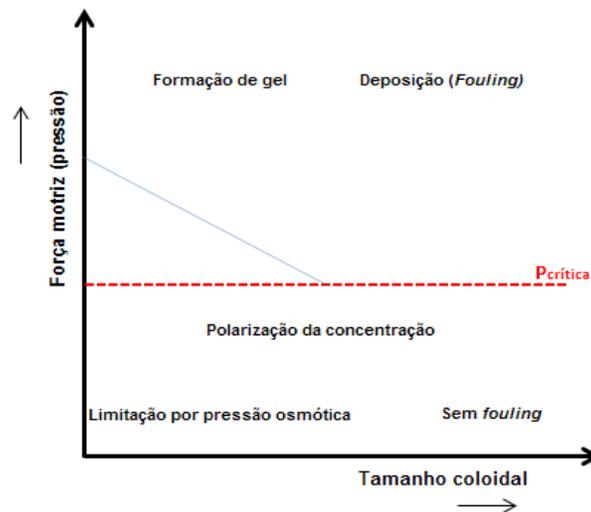


Figura 18: Efeitos da pressão transmembrana e do tamanho coloidal no mecanismo de *fouling*.

Fonte: Adaptado de El Rayess et al. (2011).

O fluxo de permeado aumenta com um aumento na temperatura da corrente de alimentação devido a uma redução na viscosidade e/ou devido a um aumento na solubilidade dos sólidos suspensos. A exceção diz respeito à presença de sais de cálcio e de magnésio, os quais podem precipitar quando a temperatura é aumentada. Este problema pode ser evitado, pelo menos em alguns casos, através do pré-tratamento do fluido de alimentação (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

Em geral, temperaturas maiores resultam em maiores fluxos de permeado, tanto na região de pressão controlada, quanto na de transferência de massa controlada. Isto é assumido, desde que não exista qualquer outro efeito não usual ocorrendo simultaneamente, tal como o *fouling* da membrana devido à precipitação de sais insolúveis, desnaturação de proteínas ou gelatinização de amido em função de elevadas temperaturas (CHERYAN, 1998).

Além do efeito benéfico ao fluxo de permeado, Cheryan (1998) aponta como benefícios pela utilização de temperaturas relativamente elevadas: redução na viscosidade da corrente de alimentação, a qual reduz as necessidades de energia para bombeamento e a minimização de problemas relacionados ao crescimento microbiano, no caso de se operar com temperaturas maiores que 55°C.

Coutinho et al. (2009), além de apontarem uma redução na viscosidade do fluido de alimentação, destacam que, em função de temperaturas mais elevadas de processamento, ocorre um aumento na mobilidade molecular, ou seja, na difusividade. El Rayess et al. (2011) destacam que uma redução na temperatura não afeta apenas a viscosidade, mas, também, reduz o movimento browniano das partículas, favorecendo a atração entre as mesmas.

Um aumento na concentração da corrente de alimentação altera a viscosidade, a densidade e a difusividade da mesma, ocasionando uma redução na taxa de fluxo de permeado (COUTINHO et al., 2009).

A velocidade tangencial afeta as condições de vazão e as forças de arraste sobre as partículas depositadas sobre a membrana, influenciando, de forma direta, a espessura da camada de torta (camada de gel polarizada). Maiores velocidades tangenciais resultam em maiores fluxos de permeado em virtude de maiores forças de cisalhamento superficial. Estas forças contribuem para uma maior difusão induzida (contrafluxo de partículas). O controle da velocidade tangencial é um dos métodos mais simples e efetivos de controle da polarização da concentração (COUTINHO et al., 2009; RIPPERGER, 1988).

O valor de velocidade tangencial ótima depende do tipo de produto e do tipo de configuração do módulo de filtração (RIPPERGER, 1998). El Rayess et al. (2011) indicam como velocidade usual no processo de microfiltração tangencial um valor ao redor de 2,0 m/s, sendo que um aumento em tal parâmetro normalmente contribui para uma elevação na temperatura da corrente de alimentação.

O tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos mesmos são, provavelmente, alguns dos principais parâmetros que afetam o desempenho da

membrana no que diz respeito ao mecanismo de *fouling*. Uma limitada distribuição no tamanho dos poros é preferida de forma a controlar o *fouling* na microfiltração tangencial. Os efeitos do tamanho dos poros e da distribuição do tamanho destes no *fouling* estão fortemente relacionados às características da solução de alimentação e, em particular, na distribuição do tamanho das partículas. Em geral, uma membrana com maior porosidade apresenta uma melhor distribuição do fluxo de permeado na superfície porosa, resultando em menor *fouling* (EL RAYESS et al., 2011).

Ripperger (1988) destaca que uma elevada porosidade é recomendada para altas taxas de filtração com baixas perdas de carga. Além disso, o autor afirma que é desejável para processos de microfiltração tangencial o uso de membranas tubulares ou capilares.

Em relação aos materiais das membranas, estes sempre apresentam diferentes comportamentos no que diz respeito ao *fouling* devido às suas energias superficiais livres e seu caráter hidrofílico/hidrofóbico. Em geral, o *fouling* ocorre mais rapidamente em membranas hidrofóbicas que nas hidrofílicas devido às interações hidrofóbicas entre as partículas e as membranas (EL RAYESS et al., 2011).

A composição química, a hidrofiliicidade/hidrofobicidade, a carga e a morfologia apresentam um efeito significativo na permeabilidade e na estabilidade da membrana. Particularmente, as membranas cerâmicas possuem uma estrutura composta, a qual é utilizada para aumentar a permeabilidade em membranas com tamanho de poro reduzido, pela redução da resistência hidráulica, enquanto que membranas poliméricas podem ser modificadas para torná-las mais hidrofílicas e gerar menos *fouling*, além de melhor eficiência na limpeza (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

A carga da membrana, bem como sua propriedade hidrofílica/hidrofóbica, pode ser predita com base na sua composição química. Além disso, a carga da superfície/poros pode ser medida pelo potencial elétrico. O ponto isoelétrico (pH onde a carga líquida é igual a zero) de uma membrana é também uma referência para o comportamento de sua carga superficial. Normalmente, membranas

poliméricas são carregadas negativamente a um pH neutro, com um ponto isoelétrico ao redor de pH 3-4, enquanto que membranas cerâmicas apresentam um ponto isoelétrico a pH 6-7 (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

As características do fluido (pH, tamanho de partículas, interações, etc.) afetam, de forma bastante significativa, as interações físico-químicas que ocorrem entre os constituintes do fluido e a superfície da membrana, bem como as interações físico-químicas entre estes componentes (EL RAYESS et al., 2011).

O pH apresenta uma influência significativa na taxa de permeação, especialmente, próximo ao ponto isoelétrico de certos coloides, onde estes tendem a se desestabilizar e a precipitar. Isto também apresenta um efeito por causa de mudanças na carga superficial da membrana devido à natureza anfotérica da superfície ou devido à adsorção específica de determinadas espécies de compostos (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

As interações entre as moléculas e as superfícies, bem como entre as próprias moléculas, dependem do pH e das propriedades físico-químicas de tais moléculas (EL RAYESS et al., 2011).

O menor tamanho de partícula presente na corrente de alimentação é muito importante para a seleção do tamanho de poro da membrana. Além disso, as propriedades originais da alimentação podem ser alteradas por pré-tratamentos, tais como por ajuste do pH, tratamento térmico, adição de compostos químicos e pré-filtração. O ajuste de pH e o tratamento térmico podem reduzir a precipitação de certas substâncias. Adicionalmente, compostos químicos podem ser adicionados à linha de alimentação para aumentar o tamanho das partículas através de aglomeração; e a retenção de substâncias específicas pode ser obtida através de encapsulamento ou complexação. A concentração de sais presentes na alimentação e suas valências também podem ser importantes na seleção do tipo de membrana (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

El Rayess et al. (2011) destacam que um aumento no fluxo de permeado pode ser obtido pelo aumento nas forças repulsivas entre as partículas coloidais, sendo que isto pode ser obtido através da mudança do pH da solução, o qual afeta a carga superficial das partículas coloidais. Uma característica dos

compostos coloidais é que a maioria apresenta carga superficial, ou seja, não são neutros.

2.19 Modelos matemáticos

Diversas tentativas têm sido feitas para se obter modelos de fluxo de permeado em função de parâmetros de operação do sistema de filtração e de propriedades físicas, embora nenhuma destas tentativas tenha obtido êxito total. A principal barreira diz respeito às dificuldades de se avaliar os fenômenos que ocorrem próximo da superfície da membrana (CHERYAN, 1998).

De acordo com Koltuniewicz e Noworita (1995) *apud* Monteiro (2011), projetos e aplicações de processos de separação com membranas dependem do desenvolvimento de modelos preditivos, sendo que a variável crítica do processo, o fluxo de permeado, representa o parâmetro mais importante para avaliar o desempenho do sistema.

Algumas dificuldades que aparecem durante a determinação do fluxo de permeado resultam de um grande número de fenômenos e fatores envolvidos, das dificuldades na interpretação dos resultados experimentais e de uma variedade de métodos de avaliação e de modelos matemáticos existentes (KOLTUNIEWICZ, 1992).

Na literatura, são encontrados diferentes modelos, através dos quais se busca prever, muitas vezes de forma semiempírica, a vazão do fluxo de permeado. Segundo Monteiro (2011), a maioria dos modelos relaciona o fluxo com o tempo, sendo, geralmente, apresentados na forma exponencial.

De forma a estimar o comportamento do fluxo de permeado para o caldo de cana, neste trabalho, foram propostos dois modelos normalmente utilizados para sucos e polpas de frutas: teoria da renovação de superfície e modelo das resistências em série.

2.19.1 Teoria da renovação de superfície

A teoria da renovação de superfície é um modelo semiempírico, proposto por Koltuniewicz (1992), o qual se baseia na queda do fluxo de permeado em função do tempo. Tal teoria é representada pela **Equação 6**, conforme apresentada por Constenla e Lozano (1997).

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_F + (\mathbf{J}_0 - \mathbf{J}_F) \exp (-\lambda t) \quad (6)$$

Onde:

J_0 = fluxo inicial de permeado;

J_F = fluxo final de permeado;

λ = taxa de declínio do fluxo;

t = tempo.

Esta teoria foi utilizada com bom ajuste aos valores experimentais para avaliação do fluxo de permeado em sucos e polpas de frutas em diferentes trabalhos: suco de amora preta (MONTEIRO, 2011), polpa de umbu (USHIKUBO, 2006), suco de tamarindo (WATANABE, 2007), polpa de goiaba (CLARETO, 2007) e suco de maçã (CONSTENLA, LOZANO, 1997).

2.19.2 Modelo das resistências em série

Em uma situação ideal, com uma distribuição uniforme dos poros na membrana e com boa uniformidade de tamanhos de poros, sem ocorrência de polarização da concentração e de *fouling*, é geralmente aceito que a melhor descrição para a vazão de um fluido através dos poros é dada pela lei de Hagen-Poiseuille (**Equação 7**). Este modelo relaciona a queda de pressão (perda de carga), a viscosidade, a densidade e as dimensões do poro, tal como o diâmetro, à vazão através do mesmo (CHERYAN, 1998; COUTINHO et al., 2009).

$$J = \frac{\varepsilon \cdot d_p^2 \cdot P_T}{32 \cdot \Delta x \cdot \mu} \quad (7)$$

Onde:

J = fluxo de permeado;

ε = porosidade da superfície da membrana;

d_p = diâmetro médio do poro;

P_T = pressão transmembrana;

Δx = espessura da película da membrana;

μ = viscosidade do solvente (permeado).

Para o modelo indicado acima, diversas considerações são feitas, destacando-se: fluxo laminar ($Re < 2.100$), densidade constante, fluido incompressível, regime estacionário e fluido newtoniano. De acordo com o modelo, um aumento na temperatura, que possibilita uma diminuição na viscosidade, ou um aumento na pressão, possibilita um aumento no fluxo de permeado, desde que o sistema seja operado a baixa pressão, baixa concentração na corrente de alimentação e alta velocidade tangencial. Quando o processo se desvia de alguma destas condições, o fluxo se torna independente da pressão (CHERYAN, 1998; COUTINHO et al., 2009).

Segundo Clareto (2007) e Ushikubo (2006), o modelo previamente destacado é indicado para um solvente puro, o que não ocorre com o caldo de cana. Dessa forma, Cheryan (1998) reescreve a **Equação 7**, de forma a ajustá-la ao conceito de “resistências em série”, o qual mais se aproxima do comportamento de dependência do fluxo de permeado em relação à pressão aplicada, como o que ocorre nos processos de micro e ultrafiltração de sucos e polpas. A forma reescrita da lei de Hagen-Poiseuille está descrita na **Equação 8**, sendo indicada para uma membrana e solução de alimentação ideais.

$$J = \frac{A \cdot P_T}{\mu} \quad (8)$$

Onde:

J = fluxo de permeado;

A = coeficiente de permeabilidade da membrana;

P_T = pressão transmembrana;

μ = viscosidade do solvente (permeado).

Para uma solução particular de alimentação, a uma dada temperatura, a viscosidade geralmente é incluída com o valor do coeficiente de permeabilidade da membrana (A), podendo ser reescrita como $1/R_M$, onde R_M corresponde à resistência da membrana (**Equação 9**).

$$J = \frac{P_T}{R_M} \quad (9)$$

Em um processamento real, o qual normalmente opera com uma solução multicomponente, a resistência da membrana representa apenas uma fração da resistência total, sendo que outras resistências, como a devido à polarização da concentração e à camada de gel polarizada e ao *fouling* devem, também, ser consideradas (**Equação 10**).

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot (R_M + R_F + R_p)} \quad (10)$$

Onde:

J = fluxo de permeado;

μ = viscosidade do solvente (permeado);

R_F = resistência devido ao *fouling*;

R_p = resistência devido à polarização da concentração e à camada de gel polarizada.

As resistências pela membrana, pela polarização da concentração e camada de gel polarizada e pelo *fouling* podem ser somadas, sendo transformadas em uma única, denominada por resistência total (R_T). Dessa forma, obtém-se a **Equação 11**.

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot R_T} \quad (11)$$

O modelo das resistências em série foi utilizado em diferentes trabalhos relacionados à filtração de sucos e polpas de frutas: polpa de umbu (USHIKUBO, 2006), suco de tamarindo (WATANABE, 2007), polpa de goiaba (CLARETO, 2007), suco de abacaxi (LAORKO et al., 2010; LAORKO et al., 2011) e suco de pitanga (ONGARATTO, VIOTTO, 2009).

2.20 Membranas minerais

A maioria das membranas disponíveis comercialmente é geralmente feita de polímeros orgânicos e de materiais inorgânicos (MURO, RIERA, DÍAZ, 2012).

Os materiais inorgânicos ou minerais, também conhecidos por materiais de terceira geração, passaram a ser utilizados em escala comercial para a fabricação de membranas no início da década de 1980 (CHERYAN, 1998).

As membranas cerâmicas representam uma grande família, a qual é completamente diferente das membranas poliméricas. A maioria das membranas cerâmicas apresenta uma estrutura assimétrica, com uma camada densa ou porosa no topo (RAMAKRISHNA, MA, MATSUURA, 2011).

As membranas cerâmicas variam em relação aos seus tamanhos de poros, indo de 5 μm a 1000 Da (peso molecular de corte, conhecido por *cut-off*) (SONDHI, BHAVE, JUNG, 2003).

Basicamente, as membranas cerâmicas são fabricadas através da deposição de um material previamente determinado, na forma de pó, sobre um suporte, seguido de tratamento térmico (CHERYAN, 1998). As membranas cerâmicas geralmente são encontradas no mercado na forma tubular, podendo apresentar

canais únicos ou múltiplos. A forma tubular é preferida comercialmente pelo fato de que discos planos são muito frágeis (CHERYAN, 1998; RAMAKRISHNA, MA, MATSUURA, 2011).

O principal material utilizado na fabricação das membranas cerâmicas é o óxido de alumínio (Al_2O_3), embora outros tipos de materiais possam ser utilizados, como o óxido de zircônio (ZrO_2) e o óxido de titânio (TiO_2). Em relação à camada suporte, esta pode ser fabricada com diferentes materiais, sendo que o mais utilizado é a α -alumina. Além disso, os módulos de filtração podem ser dispostos em série e/ou em paralelo; e serem montados dentro de suportes construídos, principalmente, em aço inoxidável AISI 316 (BOLDUAN, LATZ, 2000; SONDHIL, BHAVE, JUNG, 2003).

Segundo Li (2007), a camada que é denominada de suporte é responsável pela sustentação mecânica das membranas, enquanto que as camadas com partículas de tamanho reduzido é que efetivamente realizam o processo de separação.

De acordo com Zeman e Zydney (1996), geralmente, diversas camadas de diferentes tamanhos de partículas, de diferentes materiais, são depositadas, de forma sequencial, sobre a estrutura do suporte. Na **Figura 19**, é representado um elemento típico de filtração, bem como a configuração esquemática da estrutura da membrana.

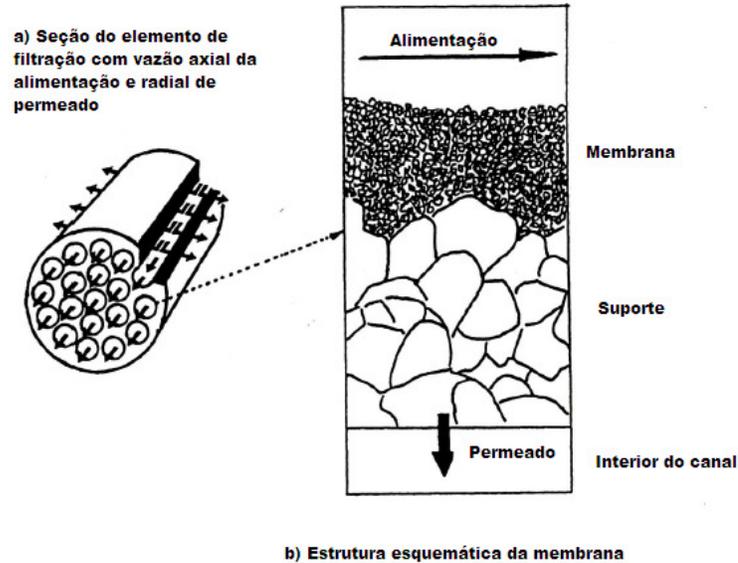


Figura 19: Representação esquemática de membrana sinterizada: (a) Seção de membrana cerâmica (tipo multicanal); (b) Seção transversal de estrutura particulada de duas camadas (suporte/membrana) depositada nas paredes dos canais de filtração.

Fonte: Adaptado de Zeman e Zydney (1996).

De acordo com Anderson, Gieselmann e Xu (1988), durante a fabricação de membranas cerâmicas, deve haver uma seleção cuidadosa das condições de preparo, incluindo os compostos inorgânicos empregados como precursores, pois estes apresentam relação direta com as propriedades físicas, químicas e elétricas das membranas. Além disso, os autores destacam que embora existam diversas vantagens pela utilização de membranas cerâmicas, estas não têm sido amplamente utilizadas, em virtude da dificuldade de se obter membranas altamente resistentes, em termos de fissuras (quebras); que possuam poros com tamanho bastante reduzido e com uma distribuição limitada de tamanhos dos mesmos.

Os materiais cerâmicos são intrinsecamente frágeis, ou seja, quando as tensões no material superam um determinado valor crítico, aumenta-se a possibilidade de fratura (ruptura) do mesmo. Isto é causado pela presença de defeitos, os quais atuam como concentradores de tensões. Defeitos maiores resultam em maior facilidade de fratura. Pelo fato do número de defeitos e do tamanho dos mesmos serem distribuídos aleatoriamente pelo produto cerâmico, a

resistência do material não é uma propriedade única do mesmo, visto que esta pode variar em função de fatores como, por exemplo, do processo de fabricação e do tamanho da peça cerâmica (BURGGRAAF, COT, 1996).

No processo de fabricação das membranas cerâmicas, cada uma das etapas de preparo do suporte e de deposição de partículas envolve altas temperaturas no tratamento de sinterização, o que torna o processo de fabricação das mesmas bastante caro (LI, 2007).

As membranas cerâmicas, construídas com ZrO_2 e Al_2O_3 , são facilmente hidratadas nas temperaturas típicas de filtração; além de serem hidrofílicas e relativamente resistentes à formação de *fouling*. A excelente combinação de propriedades torna estas membranas disponíveis para um grande número de aplicações em diversos tipos de indústrias (ex.: alimentos, biotecnologia e químicas) (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

De acordo com Cheryan (1998), a filtração nas membranas minerais ocorre pela passagem do fluido de alimentação no interior dos canais, ou seja, o permeado flui do interior dos canais, passando pelo material de suporte em direção à região externa (**Figura 20**).

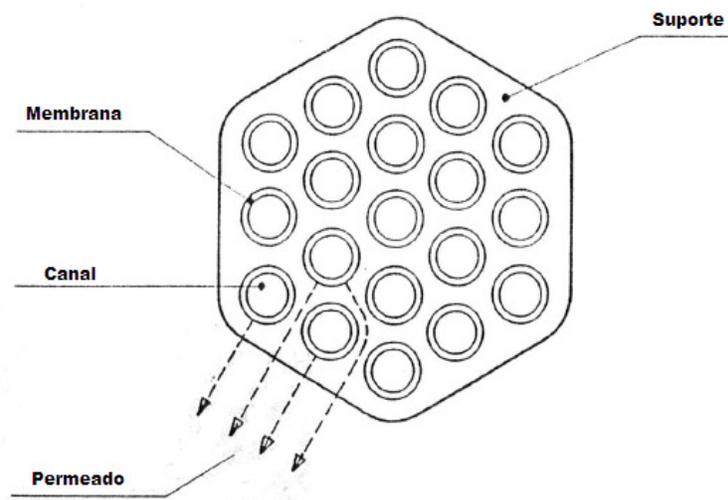


Figura 20: Caminho para escoamento do permeado em um elemento cerâmico de filtração.

Fonte: Adaptado de Cheryan (1998).

Segundo Li (2007), permeabilidade e fator de separação de uma membrana cerâmica são as duas propriedades mais importantes para a determinação do desempenho da mesma.

Burggraaf e Cot (1996) dividem as aplicações das membranas cerâmicas em três grupos: tratamento de efluentes (ex.: remoção de óleos e gorduras; e de resíduos semissólidos de águas de processamento de abatedouros); regeneração de materiais (ex.: recuperação de sólidos de suspensões, como o que ocorre em indústrias cerâmicas, permitindo o retorno destes aos processos de fabricação e reciclo de água); e processamento (ex.: tratamento de produtos líquidos, como no caso da clarificação de sucos de frutas, cerveja e vinho; além da remoção de partículas suspensas e micro-organismos da água para torná-la potável).

Li (2007) destaca a utilização de membranas cerâmicas em processos de micro e de ultrafiltração, em diferentes tipos de indústrias: laticínios, alimentos, farmacêutica, biotecnológica, tintas, papel e de água.

Burggraaf e Cot (1996) destacam que o número de aplicações com membranas cerâmicas é significativo e está em contínua expansão. Segundo os autores, a aplicação de uma determinada tecnologia de separação por membrana é, principalmente, influenciada pelos seus custos *versus* seus benefícios. Além disso, afirmam que a escolha de determinado processo de separação depende do tipo e do valor dos materiais a serem tratados.

Comparando as membranas poliméricas em relação às cerâmicas, as primeiras possuem uma limitada distribuição de tamanhos de poros em relação às últimas, enquanto que estas apresentam vantagem em termos de resistência ao *fouling* (NANDI, UPPALURI, PURKAIT, 2011).

Além das vantagens de utilização previamente destacadas no **item 2.12**, Cheryan (1998), Lancrenon, Theoleyre e Kientz (1993) e Zeman e Zydney (1996) apontam como vantagem pela utilização de membranas inorgânicas ou minerais a capacidade de *backflushing*, que representa a limpeza da superfície da membrana através de reversões periódicas da vazão de permeado pela aplicação de pressão no lado do filtrado.

O fluxo reverso do permeado (*backflushing*) possibilita a remoção de incrustações da superfície das membranas, sendo que as mesmas são removidas na corrente tangencial de retentado (CHERYAN, 1998; SONDHI, BHAVE, JUNG, 2003).

Em relação a compostos químicos que prejudicam as membranas cerâmicas, Cheryan (1998) aponta o ácido fosfórico, o qual ataca, especificamente, a alumina. O autor também destaca a boa resistência das membranas cerâmicas aos compostos utilizados nos procedimentos de limpeza (ácidos e álcalis), indicando a boa resistência a elevadas concentrações de cloro (até cerca de 2.000 ppm, em alguns casos).

Zeman e Zydney (1996) também destacam que as membranas cerâmicas podem ser esterilizadas com vapor, além de serem resistentes a micro-organismos; e poderem ser guardadas secas.

O desenvolvimento das membranas cerâmicas é principalmente comandado pela necessidade de se produzir membranas com grande tolerância química e térmica, visto que membranas poliméricas, em sua maioria, suportam como temperaturas máximas valores abaixo de 200 °C. Além disso, muitos polímeros não podem resistir a solventes, como o benzeno e o tolueno (LI, 2007).

De acordo com Cheryan (1998), embora as membranas cerâmicas sejam resistentes às elevadas temperaturas, cuidados devem ser tomados em relação a choques térmicos, os quais podem trincá-las devido a diferentes taxas de expansão e de contração dos materiais das membranas e da estrutura de sustentação. Outros cuidados a serem tomados dizem respeito a: evitar o congelamento do produto no interior das mesmas; variações bruscas de pressão; e o bombeamento de materiais abrasivos, o que inclui partículas de carvão, terra, areia, auxiliares de filtração e rígidos materiais fibrosos.

Cheryan (1998) também destaca os efeitos de interação que podem afetar as membranas cerâmicas, como, por exemplo: doses muito altas de certos produtos químicos, pois enquanto não oferecem risco a temperatura ambiente, podem ser muito agressivas a temperaturas elevadas.

Membranas cerâmicas ou minerais devem ser extremamente versáteis, visto que são fabricadas de materiais inorgânicos e, portanto, devem apresentar poucas desvantagens em relação às membranas poliméricas. Destaca-se que apesar das membranas cerâmicas serem muito resistentes a condições severas de operação, são os materiais não inorgânicos no módulo de filtração que limitam o desempenho do sistema. Cuidado especial deve ser tomado em relação a selos, gaxetas e anéis que são utilizados no mesmo (CHERYAN, 1998).

2.21 Membranas minerais: potencial de aplicação no setor sucroalcooleiro

A tecnologia de microfiltração tem sido utilizada, com sucesso, desde a década de 1970 na indústria de laticínios. Na indústria açucareira, em função de valores elevados de viscosidade e de temperatura e da baixa tolerância às interrupções de processamento, tal tecnologia não havia sido utilizada em larga escala. Porém, com o advento das membranas minerais no início da década de 1980 a utilização em larga escala passou a ser possível (LANCRENON, THEOLEYRE, KIENTZ, 1993).

No setor de alimentos e bebidas, as principais aplicações de membranas cerâmicas dizem respeito à clarificação de sucos de frutas e à filtração do caldo de cana (SONDHI, BHAVE, JUNG, 2003).

Lancrenon, Theoleyre e Kientz (1993) afirmam que a tecnologia de membranas apresenta grande potencial de utilização na indústria açucareira, principalmente, no que diz respeito aos métodos de clarificação e filtração, podendo substituir os métodos convencionais. Esta substituição representaria menos espaço ocupado nas plantas de processamento, menores custos operacionais, assim como menor geração de efluentes (menor impacto ambiental).

Abbara, Abdel-Rahman e Bayoumi (2007), Cheryan (1998) e Hinkova et al. (2002), considerando a natureza das impurezas presentes no caldo de cana (coloidal e macromolecular), propõem a substituição das etapas de clarificação convencional do caldo, como a calagem, a carbonatação, o aquecimento e a

sulfitação, pelos métodos de micro ou ultrafiltração. Estes métodos possibilitariam a obtenção de caldo com baixa turbidez e baixa formação de cor.

Os processos convencionais de clarificação, segundo Abbara, Abdel-Rahman e Bayoumi (2007), utilizam equipamentos pesados e que ocupam grande espaço nas usinas de açúcar e etanol, além de apresentarem elevados custos operacionais e causarem impactos ambientais. Diante de tal cenário, os autores propõem a utilização da tecnologia de separação por membranas na indústria açucareira, de forma a reduzir os gastos energéticos, reduzir ou eliminar o tratamento químico do caldo e melhorar a qualidade do produto final.

2.22 Estudos realizados utilizando membranas cerâmicas

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos relacionados a processos de micro e de ultrafiltração, os quais utilizaram membranas cerâmicas como meio filtrante. Estes trabalhos se diferenciam pelo tipo de produto processado; se realizaram ou não pré-tratamento do material a ser filtrado, como, por exemplo, tratamento enzimático; diâmetro de poros; e condições operacionais (ex.: temperatura, pressão transmembrana, velocidade tangencial e fator de concentração).

De forma a tornar este trabalho mais didático, os trabalhos encontrados que utilizaram membranas cerâmicas foram agrupados segundo o tipo de produto processado:

- **Sucos:** abacaxi (CARVALHO, SILVA, PIERUCCI, 1998); açaí (CORRÊA et al., 2010); pessegueiro-bravo (WANG, WEI, YU, 2005); beterraba (HAKIMZADEH et al., 2006; HINKOVA et al., 2002); laranja (CISSE et al., 2005; VENTURINI FILHO, DORNIER, BELLEVILLE, 2003; NANDI, DAS, UPPALURI, 2011; VENTURINI FILHO); lima doce (NANDI et al., 2009; NANDI, UPPALURI, PURKAIT, 2011); maçã (FUKUMOTO, DELAQUIS, GIRARD, 1998; PADILLA-ZAKOUR, McLELLAN, 1993); maracujá (VAILLANT et al., 1999); melão (VAILLANT et al., 2005).

- **Polpas:** caju (CASTRO, ABREU, CARIOCA, 2007); goiaba (CLARETO, 2007).
- **Vinhos:** arroz (LI et al., 2010); uva (EL RAYESS et al., 2011).
- **Resíduos:** vinhaça (TREVISOLI, 2010); de extração de óleo de palma (AHMAD, ISMAIL, BHATIA, 2005).

Além dos trabalhos indicados acima, na **Tabela 9**, são descritos, de forma detalhada, trabalhos referentes à utilização de membranas cerâmicas para o caldo de cana.

Tabela 9: Trabalhos utilizando membranas cerâmicas em processos de micro e/ou de ultrafiltração do caldo de cana.

Trabalho	Produto	Membrana	Pré-tratamento	Condições de operação	Resultados e/ou conclusões
Nogueira e Venturini Filho (2007)	Caldo de cana bruto	Tubular cerâmica com diâmetros de poro de 0,14 µm (MF) e 15 kD (UF)	Caldo peneirado em peneira de malha 0,125 mm para a retirada de bagacilho e outros sólidos em suspensão	<p>T = 60 e 70 °C (para MF e UF)</p> <p>P = 2 bar (para MF e UF)</p> <p>V = 3 m/s (para MF) e 2 m/s (para UF)</p> <p>FC = 5,0</p>	<p>Ao atingir o FC = 5,0, o fluxo de permeado, em relação ao início, foi reduzido em 34,0% na MF e em 53,5% na UF.</p> <p>Fluxo de permeado manteve relação inversa com o tempo de filtração, mas a forma da curva não foi caracterizada pela função exponencial típica dos processos de filtração tangencial.</p> <p>Fluxo médio de permeado 125% maior nas membranas de MF que nas de UF, respectivamente, 50,1 e 22,3 l/h.m².</p> <p>Tanto na MF, quanto na UF, não houve diferença significativa entre os valores de sólidos solúveis da alimentação, do permeado e do retentado.</p> <p>Redução na coloração do permeado em relação à alimentação em 97,3% na MF e de 98,6% na UF.</p> <p>Elevada remoção de turbidez, tanto na MF, quanto na UF, sendo que os valores foram de 99,98 e de 99,99% para a MF e UF, respectivamente, em relação à alimentação.</p>
Gaschi, Yamaji e Pereira (2007)	Caldo misto de cana	Tubular cerâmica com diâmetro de poro de 0,3 µm	Sedimentação natural por 1 h	<p>T = 60 °C</p> <p>P = 1 bar</p>	<p>Rápido decaimento do fluxo nos primeiros minutos, embora nos primeiros 2 minutos tenha sido observada certa instabilidade no fluxo de permeado. Após este período, houve uma tendência de estabilização, diminuindo lentamente até chegar a 110,9 kg/h.m².</p> <p>Observou-se, também, um aumento de 1,8% na pureza do permeado em relação à alimentação.</p>

Tabela 9: Trabalhos utilizando membranas cerâmicas em processos de micro e/ou de ultrafiltração do caldo de cana (continuação).

Trabalho	Produto	Membrana	Pré-tratamento	Condições de operação	Resultados e/ou conclusões
Steindl e Rackemann (2010)	Caldo de cana clarificado	Espiral orgânica (50, 90 e 150 kD; e 0,3 µm) Tubular cerâmica (300 kD; 0,1 e 0,45 µm)	-	T = 80-97°C V = 3,9 a 5,2 m/s FC = 2 a 10	<p>Membranas cerâmicas com 0,1 µm e 300 kD proporcionaram os maiores fluxos. Os fatores que apresentaram a maior influência na taxa de fluxo foram: temperatura, concentração da alimentação, velocidade tangencial e pressão transmembrana.</p> <p>O nível de remoção de impurezas pareceu ser quase que independente do tamanho do poro das várias membranas testadas.</p> <p>A eficiência média de remoção de impurezas foi de: cor (13%); turbidez (99%), polissacarídeos (83%), amido (56%) e dextrana (90%).</p> <p>A remoção de impurezas possibilitou um aumento no crescimento dos cristais de sacarose entre 15 e 23%, resultando da redução na viscosidade do xarope (entre 15 e 20%).</p> <p>A menor viscosidade e maior crescimento dos cristais possibilitou a produção de açúcar com 40% menos cor, reduzido teor de cinzas (em torno de 35% menos) e maior taxa de filtrabilidade (mais 17%).</p>

Tabela 9: Trabalhos utilizando membranas cerâmicas em processos de micro e/ou de ultrafiltração do caldo de cana (continuação).

Trabalho	Produto	Membrana	Pré-tratamento	Condições de operação	Resultados e/ou conclusões
Jegathees an et al. (2009)	Caldo de cana decantado, previamente caleado	Tubular cerâmica com diâmetros de poro de 0,02, 0,05 e 0,10 μm	<p>Filtração do caldo de cana bruto em peneira de 250 μm para a remoção de pedaços de fibras.</p> <p>Após a filtração, o caldo foi caleado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até $\text{pH} = 7,5$, sendo, posteriormente, deixado em repouso por 1 h para a decantação. O sobrenadante foi sifonado, filtrado em peneira de malha 125 μm e diluído com água deionizada para 16°Brix</p>	<p>$T = 60^\circ\text{C}$</p> <p>$V = 3 \text{ m/s}$</p> <p>$P = 1,0, 2,0 \text{ e } 3,0 \text{ bar}$</p> <p>Fluxo reverso de ar em alguns ensaios a 5 bar de pressão pelo lado do permeado</p> <p>$t = 4 \text{ h}$</p>	<p>Para membrana de 0,10 μm, um aumento na pressão transmembrana de 1,0 a 3,0 bar resultou em um aumento de 15,5% no fluxo inicial; além de aumentar o fluxo médio ao longo de 4 h de processamento em 11,9%.</p> <p>Entre os três tamanhos de poros de membranas testados, a membrana com 0,05 μm apresentou um desempenho melhor que as outras, em termos de fluxo de permeado, tendo apresentado um fluxo inicial de 165,4 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ e médio de 65,6 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ a 1 bar de pressão.</p> <p>O fluxo reverso intermitente de ar melhorou o desempenho da membrana com 0,10 μm de poro, mas não apresentou qualquer efeito significativo no desempenho das outras duas membranas.</p> <p>Todas as membranas produziram caldos filtrados com aumento de mais de 1,7% na pureza, redução de 99,6% na turbidez e de 38,9% na cor.</p> <p>As membranas apresentaram um fluxo médio de permeado entre 46 e 66 $\text{l/m}^2\cdot\text{h}$ para um tempo de operação de 4 h, quando processando caldo a 60°C.</p> <p>Estudos posteriores são requeridos para a seleção de um diâmetro de poro apropriado para tratar o caldo caleado e parcialmente clarificado de cana-de-açúcar.</p>

Tabela 9: Trabalhos utilizando membranas cerâmicas em processos de micro e/ou de ultrafiltração do caldo de cana (continuação).

Trabalho	Produto	Membrana	Pré-tratamento	Condições de operação	Resultados e/ou conclusões
Farmani et al. (2008)	Caldo de cana clarificado	Cerâmica com diâmetro de poro de 0,2 µm	<p>Ajuste do teor de sólidos solúveis do caldo bruto para 14,3 °Brix; retirada de partículas grandes em peneira metálicas; ajuste de pH de 5,2-5,5 para 6,0-6,5; aquecimento do caldo até 101-105 °C; calagem até pH 7,5-7,8 com adição de floculante; decantação, obtendo caldo com 14,5 °Brix e pH 6,5-6,8.</p> <p>O caldo clarificado foi filtrado antes da microfiltração em filtro metálico de 100 µm.</p>	<p>T = 50, 60 e 70 °C</p> <p>P = 0,0, 0,5, 1,0 e 1,5 bar</p>	<p>O processo de MF foi efetivo na redução de cor e turbidez do caldo clarificado.</p> <p>Condições ótimas de processamento: 70 °C e 1,5 bar.</p> <p>A 70 °C e 1,5 bar, a turbidez, a viscosidade e a cor foram reduzidos em 56,3, 16,7 e 6,5%, respectivamente, enquanto que a pureza foi elevada em 0,87%.</p>
Umebara (2010)	Caldo de cana bruto	Tubular cerâmica, multicanais, com diâmetro médio de poros de 0,44 µm	Caldo previamente filtrado para retirada de grandes partículas	<p>T = 50, 60 e 70 °C</p> <p>P = 0,4, 0,5 e 0,6 bar</p> <p>FC = 2,0</p>	<p>Redução de cor (69%) e de turbidez (99%) no caldo permeado em relação ao caldo bruto.</p> <p>Experimentos apresentaram comportamentos semelhantes em relação à queda de fluxo.</p> <p>Baixos valores de viscosidade indicaram que os caldos apresentaram comportamento newtoniano.</p> <p>Os minerais não apresentaram distinção em termos de concentração ao se compararem a alimentação, o permeado e o retentado.</p>

Diante do apontado na **Tabela 9**, verifica-se que apesar da grande importância da cana-de-açúcar e de seus produtos (açúcar e etanol) para a economia brasileira e da crescente demanda destes produtos por diversos países, por razões de crescimento populacional e/ou restrições ambientais, para o caso específico do caldo de cana, ainda existem poucos trabalhos que avaliaram a tecnologia de separação de membranas, em especial, utilizando as do tipo cerâmica, no que diz respeito ao impacto em relação aos constituintes do caldo e de fatores relacionados à queda do fluxo de permeado. Dessa forma, este tipo de tecnologia apresenta um grande potencial para estudo em escala laboratorial, visando, contudo, sua aplicação em escala ampliada (industrial).

2.23 Limpeza das membranas

Limpeza representa a remoção de material estranho da superfície e corpo da membrana e de equipamentos associados. A vasta maioria da literatura, até o início dos anos 1990, havia focado no *fouling*, embora o que parece ser um problema de *fouling* ser, na realidade, um problema de limpeza (CHERYAN, 1998).

A escolha do ciclo ótimo de limpeza das membranas para uma dada aplicação é, em grande parte, determinado por tentativa e erro (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

O desenvolvimento de uma estratégia apropriada de limpeza requer um entendimento das características físicas e químicas dos principais incrustantes, do material da membrana e do módulo e das várias soluções de limpeza. Em particular, o procedimento deve remover efetivamente e/ou dissolver os incrustantes, ao mesmo tempo que não exceda os limites mecânicos e químicos das membranas (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

A limpeza das membranas é sempre necessária, de forma a melhorar o seu desempenho (ARNAL, GARCÍA-FAYOS, SANCHO, 2011). A frequência de limpeza é um fator econômico crítico, visto que apresenta um efeito pronunciado na vida operacional das mesmas. De fato, parece ser significativo especificar a

vida útil das membranas baseada no número de ciclos de limpeza, ao invés de ser com base no tempo de operação (CHERYAN, 1998).

De acordo com Cheryan (1998), existem três significados que podem ser relacionados à limpeza das membranas:

- **Limpeza física:** membrana livre de impurezas visíveis ou de material estranho;
- **Limpeza química:** remoção total de incrustantes e impurezas;
- **Limpeza biológica ou sanitização:** membranas livres de todos os micro-organismos viáveis.

A limpeza e a sanitização das membranas é desejável por diferentes razões: leis e regulamentos podem requerê-las em certas aplicações (ex.: indústrias de alimentos e biotecnologia); redução de micro-organismos para prevenir a contaminação de linhas de produtos; e otimização de processos (pode ser mais vantajoso gastar tempo para limpeza e restauração do fluxo do que continuar com uma membrana obstruída com baixo fluxo) (CHERYAN, 1998).

Um ciclo de limpeza geralmente inclui diversas etapas: remoção de produto, enxágue com água, limpeza em uma ou mais etapas e enxágue com água novamente (ARNAL, GARCÍA-FAYOS, SANCHO, 2011).

Normalmente, a efetividade dos processos de limpeza é avaliada pela medida do fluxo de água após a limpeza sob condições operacionais pré-estabelecidas. Um fluxo de água baixo após a limpeza das membranas representa um indicativo de que o procedimento de limpeza não foi eficiente (ARNAL, GARCÍA-FAYOS, SANCHO, 2011). Muitos operadores consideram as membranas como limpas quando o fluxo de água permeada prévio ou de membrana nova é restabelecido (CHERYAN, 1998).

Na grande maioria das vezes, o *fouling* das membranas não ocorre por um único incrustante; e a presença de múltiplos incrustantes orgânicos e inorgânicos pode afetar significativamente a escolha de um efetivo agente químico de limpeza (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

Cheryan (1998) destaca os principais fatores que afetam o procedimento de limpeza das membranas:

- **Tipo de material da membrana:** determina a capacidade de suportar a ação de agentes químicos;
- **Mecânica dos fluidos:** o bombeamento das soluções de limpeza deve ocorrer sob condições de turbulência, geralmente, a números de Reynolds superiores a 2.100, o que significa velocidades lineares de 1,5 a 2,0 m/s em módulos tubulares;
- **Pressão transmembrana:** deve ser a mais baixa possível, mas consistente com a queda de pressão requerida para manter altas vazões;
- **Tempo:** em geral, a maioria dos agentes de limpeza completa a sua ação em 30-60 minutos;
- **Temperatura:** a velocidade das reações químicas duplica para cada aumento de 10°C na temperatura. Portanto, a temperatura da solução de limpeza deve ser a maior possível, condizente com as limitações de temperatura da membrana/módulo;
- **Qualidade da água:** recomenda-se a utilização de água com baixa dureza;
- **pH:** para as soluções de limpeza e águas de enxágue, depende do tipo de material incrustante e da membrana. Agentes alcalinos, como o NaOH e o KOH são efetivos, principalmente, para orgânicos e proteínas; enquanto que agentes ácidos, com destaque para o HNO₃, atuam com maior eficiência sobre os compostos inorgânicos (ex.: sais).

Um grande número de soluções de limpeza tem sido desenvolvido para aplicações específicas. Em geral, estas podem ser classificadas em ácidas, alcalinas, surfactantes, sequestrantes (quelantes) ou enzimáticas (ZEMAN, ZYDNEY, 1996).

Em geral, ácidos (nitríco, fosfórico, hipoclorídrico, sulfúrico e cítrico) são utilizados para a remoção de sais precipitados, enquanto que compostos alcalinos são adequados para a remoção de *fouling* orgânico. Outras categorias de agentes

químicos de limpeza são: quelantes de metais, surfactantes, enzimas, desinfetantes, oxidantes e sequestrantes (ARNAL, GARCÍA-FAYOS, SANCHO, 2011).

Na **Tabela 10**, são indicados os principais agentes químicos de limpeza, de acordo com o tipo de *fouling*, segundo Arnal, García-Fayos e Sancho (2011).

Tabela 10: Soluções de limpeza, de acordo com o tipo de incrustante.

Tipo de incrustante	Agente químico
Coloidal	Soluções de NaOH, agentes quelantes e surfactantes
Orgânico	Soluções de NaOH, agentes quelantes e surfactantes
Óxidos metálicos	Ácido cítrico com baixo pH ou Na ₂ S ₂ O ₄
Sílica	Soluções de NaOH com alto pH
Carbonatos (CaCO ₃)	Ácido cítrico ou HCl com baixo pH
Sulfatos (CaSO ₄ , BaSO ₄)	Soluções de HCl ou agentes sequestrantes (EDTA)
Biofilmes	Soluções de NaOH, agentes quelantes ou sequestrantes, surfactantes e desinfetantes

Fonte: Adaptado de Arnal, García-Fayos e Sancho (2011).

Zeman e Zydney (1996) destacam o hipoclorito de sódio (NaOCl) como importante desinfetante químico. Além do hipoclorito, os autores apontam como desinfetantes de membranas o ácido peracético e o bissulfito de sódio.

De acordo com Arnal, García-Fayos e Sancho (2011), os procedimentos de limpeza das membranas podem ser divididos em convencionais e não convencionais. Os convencionais são divididos em métodos físicos (ex.: limpeza com bola esponjosa, lavagem superficial em direções invertidas, filtração reversa – *backwashing* e injeção de ar em corrente líquida – *air flushing*); químicos (com ácidos e álcalis); e físico-químicos (combinação de métodos físicos com agentes químicos). Além disso, os autores apontam métodos não convencionais, como: campos ultrassônicos e elétricos; além de métodos eletroquímicos.

Arnal, García-Fayos e Sancho (2011) recomendam que o procedimento de limpeza da membrana deva ser realizado quando houver um declínio do fluxo de permeado da ordem de 10 a 15%.

De acordo com a literatura, verifica-se que não existe um padrão a ser seguido em termos de limpeza das membranas, no que diz respeito às condições operacionais (temperatura, pressão transmembrana, velocidade tangencial, tempo, etc.); bem como não existe, também, em relação ao tipo de agente químico de limpeza a ser utilizado e sua concentração. Além disso, destaca-se que, muitas vezes, o procedimento de limpeza é indicado pelo próprio fabricante da membrana, não relacionando, portanto, este a um determinado tipo de produto processado. Na **Tabela 11**, são indicados diferentes trabalhos, com seus respectivos procedimentos de limpeza.

Tabela 11: Diferentes condições de limpeza de membranas, segundo a literatura.

Trabalho	Produto	Membrana	Condições de limpeza e sequência de procedimentos
Clareto (2007)	Polpa de goiaba	Tubular cerâmica, com 0,2 µm de diâmetro de poro	$P_T = 1,5$ bar / 1.500 rpm / Lavagem manual; enxágue com água filtrada (30 l); limpeza com pectinase (0,1%) por 50 min a 50 °C; recirculação de NaOH (1%) com NaOCl (20 ppm de cloro livre) por 40 min a 75 °C; enxágue com água limpa; recirculação de ácido nítrico (1%) por 40 min a 40 °C; enxágue com água limpa até neutralização do pH.
Kozák et al. (2008)	Suco de groselha	Tubular cerâmica, com poros de 0,45 µm	Enxágue com água limpa; reciclo de solução de NaOH (2%) (p/p) por 2 h; recirculação de água limpa por 1 h; reciclo com solução de HNO ₃ (2%) (p/p) por 2 h; e recirculação de água limpa por 1 h.
Li et al. (2010)	Vinho de arroz	Tubular cerâmica, com poros de 200 e 500 nm	Limpeza com soluções de NaOH (2% p/p) e HNO ₃ 0,15 M, intercalando enxágues com água limpa. As membranas foram guardadas em NaOCl para prevenir o crescimento bacteriano.
Gaschi, Yamaji e Pereira (2007)	Caldo de cana bruto	Tubular cerâmica, com diâmetro de poro de 0,3 µm	Seis ciclos de lavagem com NaOH (1%) a 60 °C por 12 min, intercalando com reciclo de água a 60 °C por 12 min.
Castro, Abreu e Carioca (2007)	Polpa de caju	Tubular cerâmica, com poro de 0,1 µm e tubular de fluoreto de polivinilideno, com 30-85 kD de <i>cut-off</i>	Tubular de fluoreto de polivinilideno: recirculação de água pura; reciclo de solução de NaOH 0,02% a 50 °C com 100 ppm de cloro livre, sob pressão de 1,0 bar por 10 min e de 2,0 bar por 10 min; enxágue final com água limpa. Tubular cerâmica: recirculação de água pura; reciclo de solução de NaOH 2,5% a 80 °C por 20 min a 1,0 bar; enxágue com água limpa; reciclo de ácido fosfórico 1,0% a temperatura ambiente e pressão de 1,0 bar; enxágue final com água limpa.
Saha, Balakrishnan e Ulbricht (2009)	Caldo de cana clarificado	Discos de polietersulfona e de polissulfona, com 50 e 100 kD de <i>cut-off</i>	Limpeza com 200 ppm de NaOCl e NaOH 2% (p/v), sendo que o último foi utilizado isolado ou combinado com o primeiro. Os discos foram submersos na solução de limpeza e agitados. Feito isso, os discos foram enxaguados com água limpa.

Tabela 11: Diferentes condições de limpeza de membranas, segundo a literatura (continuação).

Trabalho	Produto	Membrana	Condições de limpeza e sequência de procedimentos
Hojjatpanah et al. (2011)	Suco de amora preta	Plana de éster de celulose, com poros de 0,025, 0,1 e 0,22 μm	Recirculação de água limpa a 0,4 m/s e pressão de 0,5 bar por 30 min; limpeza com NaOH (0,5%) (p/p) a 0,4 m/s e 0,5 bar, por 30 min; limpeza com ácido fosfórico (0,1%) (p/p) a 0,4 m/s e 0,5 bar por 30 min.
Razi et al. (2011)	Suco de tomate	Plana de fluoreto de polivinilideno, com poros de 0,45 μm	Reciclo com água limpa por 30 min sob alta velocidade tangencial (número de Reynolds de 2.500) e pressão de 1,0 bar; reciclo de solução de NaOH (0,2%) (p/p), com pH = 12; e reciclo de solução de HNO ₃ (0,1%) (p/p), com pH = 2,4. As soluções circularam pelo sistema por 60 min a 40 °C. No final de cada etapa, realizou-se um reciclo de água limpa por 20 min.
Laorko et al. (2010)	Suco de maçã	Fibra oca de polissulfona, com poros de 0,1 e 0,2 μm e de 30 e 100 kD	Enxágue com água limpa a 1,4 m/s de velocidade tangencial e pressão transmembrana de 0,3 bar por 15 min; limpeza química com solução de NaOH 0,5 N a 50 °C, pressão de 0,3 bar e velocidade de 1,4 m/s por 40 min. Após a limpeza com a base, realizou-se o reciclo de NaOCl (50 ppm) sob as mesmas condições previamente apontadas para o NaOH em termos de velocidade, temperatura, pressão e tempo. O procedimento de limpeza foi finalizado com enxágue com água limpa.
El Rayess et al. (2011)	Vinho de uva	Tubular cerâmica, com múltiplos canais e diâmetro de poro de 0,2 μm	Reciclo de água limpa por 5 min; recirculação de água quente (45-50 °C) por 10 min; reciclo de solução de NaOH (0,5%) por 10 min; recirculação de água quente (75-80 °C) por 15 min; reciclo de solução de NaOH (2-4%) por 15 min; recirculação de água quente (45-50 °C) por 10 min; reciclo de água limpa (20-25 °C) por 10 min; recirculação de solução de ácido cítrico (0,2%) por 10 min; e reciclo de água limpa (20 °C) por 5 min.

2.24 Tipos de açúcar

O mercado açucareiro é composto por diferentes tipos de açúcar – bruto, cristal, refinado, mascavo, orgânico e líquido, os quais são classificados de acordo com o teor de sacarose, de umidade, da presença de cinzas e da cor (ALVES, 2002 *apud* MARTINS, 2009).

Para Tfouni, Vitorino e Toledo (2007), os tipos de açúcares produzidos pelas usinas variam, principalmente, em função dos cristais de sacarose, da cor do açúcar e da polarização.

Rodrigues (2005) destaca a definição de açúcar cristal como sendo o açúcar em forma cristalina produzido diretamente em usina, sem refino; e muito utilizado na indústria alimentícia para a produção de bebidas, massas, biscoitos e confeitos.

O açúcar VHP (*Very High Polarization*) é o tipo mais exportado pelo Brasil, sendo que este tipo de açúcar é mais claro que o demerara e apresenta cristais amarelados (RODRIGUES, 2005). De acordo com Vieira, Lima e Braga (2007), durante a fabricação do açúcar VHP, a massa cozida passa por lavagem reduzida na centrífuga.

Segundo Merheb (2009), o processo de produção do açúcar VHP (*Very High Polarization*) é praticamente o mesmo que o utilizado na produção do açúcar branco, com a diferença de que na produção do VHP não é realizada a sulfitação. Além disso, segundo o mesmo autor, no processo de fabricação de açúcar VVHP (*Very Very High Polarization*), além de não ser realizada a sulfitação, eventualmente ocorre a correção dos níveis de fosfato do caldo e o xarope recebe a adição de α -amilase e dextranase para a hidrólise do amido e da dextrana, quando necessário.

Segundo Tfouni, Vitorino e Toledo (2007), tanto o açúcar VHP, quanto o VVHP, são utilizados como matérias-primas nas refinarias, sendo, também, produtos de exportação. A diferença entre o açúcar VHP e o VVHP está na polarização mínima dos mesmos.

Na produção do açúcar cristal branco para consumo direto, o caldo passa por algum método de branqueamento, como, por exemplo, a sulfitação (VIEIRA, LIMA, BRAGA, 2007).

O açúcar cristal pode ser comercializado dessa forma ou enviado às refinarias para obtenção do açúcar refinado amorfo. No caso de ser enviado às refinarias, o açúcar é dissolvido em água, passando novamente por um processo de clarificação até a obtenção do açúcar refinado (TFOUNI, VITORINO, TOLEDO, 2007).

Na **Tabela 12**, são indicadas as principais especificações para diferentes tipos de açúcar.

Tabela 12: Especificações para diferentes tipos de açúcar – safra 2009/2010.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES		TIPOS DE AÇÚCAR (*)												Orgânico (**)	Demerara (**)
			Tipo E	Tipo 1	Tipo 2A	Tipo 2B	Tipo 2C	Tipo 2D	Tipo 2G	Tipo 3A	Tipo 3B	Tipo 4	VVHP	VHP		
Cor ICUMSA	UI	Máx.	60	100	150	150	150	180	190	250	250	600	450	1200	500	1200
Resíduos insolúveis (comparativo)	1 a 10	Máx.	4	5	5	9	5	-	4	9	-	-	-	-	-	-
Pontos pretos		Máx.	5	7	7	15	12	-	7	15	30	-	-	-	-	-
Partículas magnetizáveis	mg/kg	Máx.	1	2	1	3	5	-	1	5	10	-	-	-	-	-
Polarização		-	≥99,80	≥99,80	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,50	≥99,50	99,00 a 99,49	≥99,50	≥99,20
Umidade	%	Máx.	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,04	0,04	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10	0,15
Cinzas condutimétricas	%	Máx.	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,07	0,10	0,10	0,12	0,15	0,15	0,20
Sulfito	mg/kg	Máx.	6	10	10	10	10	-	10	15	20	20	<1(***)	-	Ausente	5
Dextrana	mg/kg	Máx.	50	100	100	-	-	-	100	150	-	-	80	-	-	-
Amido	mg/kg	Máx.	60	180	190	-	-	-	190	180	-	-	90	-	-	-
Turbidez	NTU	Máx.	5	20	20	-	20	-	20	20	-	-	-	-	-	-
Floco alcoólico	Abs. 420 nm	-	Ausente	-	-	-	≤0,120	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Granulometria	AM em mm		0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	-	-	<0,6	0,5 a 0,8	-	-	-	-	-	-
	CV em %	Máx.	-	-	-	-	-	-	37	-	-	-	-	-	-	-
Arsênico	mg/kg	Máx.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
Chumbo	mg/kg	Máx.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Coliformes	UFC/g	Máx.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	Ausente	Ausente
Salmonella sp.	UFC/25 g	-	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Resíduos insolúveis (gravimétrico)	mg/kg	Máx.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-	-	-
Aparência	-	Cristal branco sem empedramento												-	-	
Sabor	-	Doce característico												-	-	
Odor	-	Característico sem odor desagradável												-	-	

(*) Adaptado de Copersucar (2008) *apud* Merheb (2009).

(**) Adaptado de Cosan (2010).

(***) Abaixo do limite de detecção do método.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 *Matéria-prima*

Para a obtenção do caldo, utilizou-se cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), da variedade SP 81-3250, obtida junto a um fornecedor da região de Campinas-SP.

A cana-de-açúcar fornecida encontrava-se madura, segundo informações do fornecedor, e limpa, ou seja, livre de folhas e ponteiros, apenas com os colmos. Destaca-se que a cana foi colhida após a queima no campo, sendo que foi moída após 24 horas de sua colheita.

Antes da extração do caldo, a cana foi avaliada visualmente, de forma a se retirar com faca pedaços que se encontravam deteriorados.

3.1.2 *Coadjuvante tecnológico*

Poliacrilamida comercial (polieletrólito): Aguapol 125, massa molar de 26.000.000 g/mol e grau de hidrólise de 32%, fornecido pela empresa Produquímica.

3.1.3 *Reagentes*

Para as análises dos caldos controle (apenas ajustado para 14 °Brix e sem tratamento clarificante prévio), clarificados por processo convencional e permeados e retentados obtidos por processo de microfiltração, foram utilizados reagentes do tipo P.A. (Padrão Analítico), de acordo com as especificações exigidas pelas metodologias propostas.

3.1.4 Equipamentos

Além da vidraria e dos utensílios de uso comum em laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador magnético, modelo 752 (FISATOM, Brasil);
- Balança semianalítica, modelo AS 2000 (MARTE, Brasil);
- Banho ultratermostatizado, modelo MA-184 (MARCONI, Brasil);
- Condutivímetro, modelo CD-20 (DIGIMED, Brasil);
- Cronômetro (TECHNOS, Brasil);
- Densímetros com escalas ajustadas para 20 °C (INCOTERM, Brasil);
- Equipamento para determinação de açúcares redutores, modelo TE-086 (REDUTEC, Brasil);
- Espectrofotômetro, modelo DU-70 (BECKMAN, EUA);
- Estufa com circulação e renovação de ar, modelo TE-394/1 (TECNAL, Brasil);
- Micropiloto de microfiltração (TIA, França);
- Moenda de laboratório, modelo B-722 (MAQTRON, Brasil);
- Indicador digital de pH, modelo DM-20; (DIGIMED, Brasil);
- Refratômetro digital, modelo AR-200 (LEICA, EUA);
- Reômetro programável, modelo RVDV-III (BROOKFIELD, EUA);
- Termômetro digital portátil, precisão 0,01°, modelo THR-080 (INSTRUTHERM, Brasil);
- Turbidímetro, modelo 2100 AN (HACK, EUA).

3.2. Métodos

3.2.1 Obtenção do caldo de cana

A moagem da cana-de-açúcar foi realizada em moenda elétrica de laboratório na planta piloto geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Para a extração, os equipamentos foram devidamente sanitizados com solução de 10 ppm de cloro livre.

A extração do caldo foi realizada passando-se as canas uma a uma através da moenda, por duas vezes cada, de forma a aumentar o rendimento do processo de extração. Durante este procedimento, não foi efetuada a embebição. Portanto, dessa forma, foi extraído o caldo bruto (absoluto).

Todo o caldo utilizado neste trabalho foi obtido em uma única moagem, de forma a evitar possíveis variações de composição da cana, que pode ocorrer mesmo dentro de uma mesma variedade e em poucos dias de intervalo.

Após a extração, o caldo foi peneirado para a remoção de impurezas grosseiras em peneira de malha 0,125 mm, sendo, posteriormente, acondicionado em recipientes plásticos e estocado em freezer a $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O bagaço resultante do processo de extração foi descartado.

O caldo de cana obtido no processo de moagem permaneceu estocado congelado, sendo descongelado com a utilização de micro-ondas, apenas imediatamente antes de ter sua concentração ajustada para 14 °Brix, conforme indicado no **item 3.2.4**, para utilização em cada um dos ensaios previstos, tanto de clarificação convencional, quanto de microfiltração.

3.2.2 Preparo da solução de poliacrilamida (polieletrólito)

A solução de poliacrilamida foi preparada conforme procedimento descrito pelo fornecedor, na concentração de 0,05% (p/v), sendo que o preparo consistiu,

basicamente, na dissolução do polímero em água destilada a temperatura ambiente, utilizando agitador magnético.

A adição do polímero em pó no béquer contendo água sob agitação ocorreu durante aproximadamente 3 minutos até o último cristal ser dissolvido, sendo que após este período, a solução permaneceu sob agitação por mais 90 minutos.

A solução preparada foi armazenada em frasco plástico, em quantidade suficiente para se realizar as atividades de clarificação de um dia, de forma a se evitar a perda da eficiência do polieletrólito no processo de clarificação e, por consequência, possíveis desvios nos resultados encontrados.

3.2.3 Preparo da solução de hidróxido de cálcio (leite de cal)

A solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi preparada na concentração de 5 °Bé, através da dissolução de óxido de cálcio (CaO) em água destilada a temperatura ambiente. Para a dissolução, utilizou-se agitador magnético e tomou-se o cuidado de se adicionar o CaO aos poucos, de forma a evitar a formação de grumos, conforme proposto por Centro de Tecnologia Canavieira (2005). Após o preparo, a solução foi armazenada em frasco de vidro e mantida a temperatura ambiente.

3.2.4 Ajuste da concentração de sólidos solúveis do caldo de cana

Para todos os ensaios realizados, o caldo de cana teve a sua concentração ajustada para 14 °Brix. Este valor foi escolhido por representar o valor médio de concentração encontrado no caldo que sai da área de extração e segue para a área de clarificação nas usinas, conforme proposto por Centro de Tecnologia Copersucar (1999).

Para o ajuste da concentração, primeiro determinou-se, em triplicata, o teor de sólidos solúveis com o uso de refratômetro digital, sendo que para a correção para o valor desejado (14 °Brix), utilizou-se água destilada. O ajuste foi realizado

baseando-se na **Equação 12**, que representa um cálculo de diluição clássico, conforme proposto por Hugot (1986):

$$B_i * M_i = B_f * M_f \quad (12)$$

Onde:

B_i = brix inicial (°Brix);

M_i = massa inicial de caldo de cana bruto (g);

B_f = brix final (°Brix);

M_f = massa final de caldo cana diluído (g).

A quantidade de água destilada a ser adicionada ao caldo de cana bruto foi dada pela **Equação 13**.

$$M_a = M_f - M_i \quad (13)$$

Onde:

M_a = massa de água destilada a ser adicionada (g);

M_f = massa final de caldo cana diluído (g);

M_i = massa inicial de caldo de cana bruto (g).

3.2.5 Determinações analíticas

As análises descritas neste item foram realizadas em triplicata para os seguintes produtos:

- **Caldo controle:** caldo a 14 °Brix, que não sofreu nenhum tipo de tratamento clarificante;
- **Caldo clarificado por processo convencional;**
- **Permeado:** fração do caldo que passa através da membrana;
- **Retentado:** fração do caldo retida pela membrana.

As análises foram realizadas para todas as amostras dos ensaios previstos na clarificação convencional, bem como para todas do processo de microfiltração. Além disso, os permeados e os retentados com ajuste prévio e posterior de pH à microfiltração também foram avaliados.

Os valores médios encontrados nas determinações analíticas dos diferentes tipos de produtos avaliados neste trabalho foram comparados entre si, baseando-se no teste de Tukey ($p < 0,05$). Para a comparação das médias, utilizou-se o software SAS, versão 9.2 (SAS Institute, EUA).

3.2.5.1 pH

A determinação do pH das amostras foi realizada de acordo com o método nº 973.41 da A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists (1995).

3.2.5.2 Massa específica

A determinação da massa específica foi realizada com densímetro aferido a 20 °C, segundo metodologia proposta por Rodella e Borges (1989).

3.2.5.3 Viscosidade dinâmica

Na determinação da viscosidade dinâmica, utilizou-se um reômetro programável, modelo RVDV-III, marca Brookfield, acoplado a um banho ultratermostatizado. As leituras, em triplicata, foram realizadas a 25 °C, com taxa de deformação de 306 s^{-1} , utilizando-se *spindle* ULA. A escolha desta taxa de deformação ocorreu após a realização de pré-testes com taxas de deformação mais baixas, as quais resultaram em baixos valores de torque. De acordo com o manual do fabricante (BROOKFIELD, [200-?]), as medidas de viscosidade passam a ser aceitáveis a partir de um valor de torque de 10%, o que foi conseguido apenas a 250 rpm, a qual representa a maior rotação de operação do equipamento.

3.2.5.4 *Sólidos solúveis (brix refratométrico)*

O teor de sólidos solúveis nas amostras foi determinado segundo metodologia proposta por Centro de Tecnologia Canavieira (2005), utilizando-se refratômetro digital. Os valores de leitura foram obtidos para uma temperatura corrigida pelo equipamento para 20°C.

3.2.5.5 *Açúcares redutores (AR) e açúcares redutores totais (ART)*

As quantidades de açúcares redutores e de açúcares redutores totais foram determinadas baseando-se no método de Lane-Eynon, conforme proposto por Lopes e Borges (2010). A quantidade de sacarose nas amostras foi obtida pela diferença entre os valores de AR e de ART.

3.2.5.6 *Pureza aparente refratométrica*

A pureza aparente refratométrica foi obtida através do quociente entre o teor de sacarose, também denominada por pol, e o brix refratométrico, multiplicado por 100, conforme proposto por Fernandes (2003).

3.2.5.7 *Cor*

A cor das amostras foi determinada segundo metodologia proposta por Centro de Tecnologia Canavieira (2005), com as amostras diluídas para 1 °Brix e leitura de transmitância a 420 nm. Os resultados foram expressos em unidades ICUMSA (U.I.).

3.2.5.8 *Turbidez*

A turbidez foi obtida com amostras diluídas para 10 °Brix, através de método nefelométrico proposto por American Public Health Association, American

Water Works Association e Water Environment Association (2005). Os valores de turbidez foram expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

3.2.5.9 Cinzas condutimétricas

A quantidade de cinzas condutimétricas presente nas amostras foi determinada segundo metodologia proposta por Centro de Tecnologia Canavieira (2005) e Rodella e Borges (1989).

3.2.5.10 Acidez total titulável

Determinada segundo metodologia proposta por Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo expressa em mg de ácido cítrico/100 ml de amostra.

3.2.6 Etapas do desenvolvimento do trabalho em laboratório

Em termos de atividades laboratoriais, o projeto foi dividido, basicamente, em dez etapas. A **Tabela 13** mostra a sequência das atividades desenvolvidas.

Tabela 13: Etapas do desenvolvimento do trabalho - atividades de laboratório.

Etapas	Atividades
1	Recepção da cana-de-açúcar, retirada de partes indesejáveis, moagem para obtenção do caldo e estocagem sob congelamento.
2	Preparo de reagentes a serem utilizados nas análises e avaliação dos equipamentos disponíveis no laboratório para a condução dos experimentos.
3	Treinamento para as análises de caracterização físico-química.
4	Treinamento e realização de pré-testes para a definição das condições a serem utilizadas nos ensaios de clarificação convencional.
5	Treinamento e realização de pré-testes para a definição das condições a serem utilizadas nos ensaios de microfiltração.
6	Ensaio de clarificação convencional, conforme planejamento experimental.
7	Ensaio de microfiltração, segundo delineamento experimental.
8	Análises físico-químicas dos caldos controle, clarificados por processo convencional e permeados e retentados por microfiltração.
9	Processamento do caldo de cana por microfiltração sob diferentes condições de pH (2 ensaios) – controle e pH prévio.
10	Caracterização físico-química dos permeados e retentados obtidos sob diferentes condições de pH.

3.2.7 Clarificação convencional

Os ensaios de clarificação convencional se basearam no processo de calagem simples, comumente utilizado pelas usinas brasileiras; e foram realizados de acordo com metodologia proposta por Centro de Tecnologia Canavieira (2005) e Nogueira e Venturini Filho (2007).

Os ensaios consistiram, basicamente, no aquecimento do caldo corrigido para 14 °Brix até a temperatura indicada para o respectivo ensaio, conforme indicado na **Tabela 14**; adição de leite de cal (5 °Bé) até pH 7,2; repouso do caldo por um período de 15 minutos para completar a reação com o leite de cal, com controle da temperatura; aquecimento até a ebulição (entre 98 e 100°C); manutenção da ebulição por 2 minutos para promover a retirada de gases; adição de polieletrólito (3 ppm); floculação em béquer por 1 minuto; transferência para provetas; e sedimentação. As provetas contendo o caldo foram colocadas em um

kit de clarificação (**Figura 21**), o qual consiste em uma estante de madeira fechada, com tampo de acrílico na parte frontal e dotado de lâmpadas de 100 W, para a manutenção da temperatura ao redor das provetas.

Tabela 14: Temperaturas utilizadas no processo de clarificação convencional.

Nº ensaio	Código	Temperatura (°C)
1	TCF1	30
2	TCF2	40
3	TCQ1	50
4	TCQ2	60

As temperaturas utilizadas foram escolhidas com base em informações encontradas em Hugot (1986), de forma a simular o processo de calagem a frio (30 e 40 °C) e intermediária (50 e 60 °C). Os ensaios foram codificados para facilitar a discussão dos resultados.

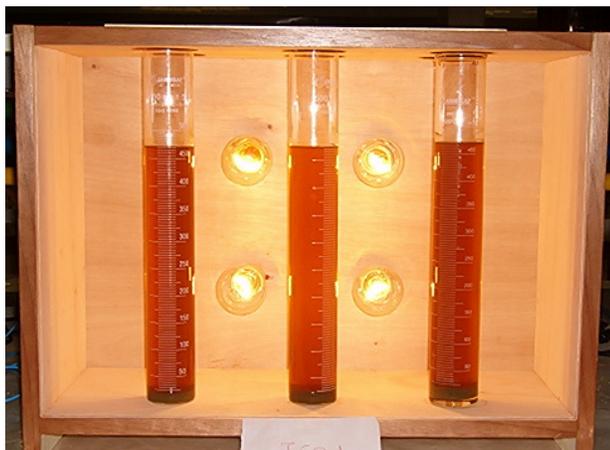


Figura 21: Kit de clarificação utilizado nos ensaios de clarificação convencional.

Durante os ensaios de clarificação, determinou-se o volume final de lodo após 20 minutos de sedimentação, o qual foi obtido através de leitura direta nas provetas de 500 ml de capacidade.

Os ensaios de clarificação foram realizados em triplicata.

Após os 20 minutos de sedimentação e avaliação do lodo formado, foram retiradas alíquotas de caldo clarificado em quantidades iguais (300 ml) de cada uma das provetas, obtendo-se 900 ml de caldo clarificado de cada ensaio. Para a coleta das alíquotas, inseriu-se pipeta volumétrica de 100 ml de capacidade na porção média da proveta, tomando-se o cuidado de não aspirar frações de lodo, que poderiam interferir nas análises do caldo clarificado.

Para cada ensaio, misturaram-se os 300 ml coletados de cada proveta em um único recipiente, de forma a se obter amostras homogêneas, que foram colocadas em recipientes de polietileno e congeladas em freezer a $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$, para análises posteriores em relação aos itens citados no **item 3.2.5**.

3.2.8 Microfiltração

Os ensaios de microfiltração foram realizados em equipamento micropiloto localizado na planta piloto da área de Frutas, Hortaliças, Bebidas e Produtos Açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP (**Figura 22**).



Figura 22: Equipamento micropiloto de microfiltração.

Em cada ensaio, aproximadamente 5,0 kg de caldo de cana previamente ajustados para 14 °Brix foram inseridos no tanque de alimentação do equipamento, o qual se encontrava devidamente limpo e higienizado. Antes de inseri-lo, o caldo foi pré-aquecido em micro-ondas até a temperatura definida no planejamento experimental. Devido ao contato com a superfície fria do equipamento, foi necessário um aquecimento complementar do caldo através de troca térmica indireta entre o caldo e água em circuito fechado, no trocador de calor do equipamento, com a válvula de contrapressão do micropiloto totalmente aberta.

A água de aquecimento foi bombeada de um banho termostatizado, com temperatura ajustada para um valor 5°C acima do definido no planejamento experimental para o correspondente ensaio, de forma a gerar uma diferença de temperatura (Δ) e contribuindo, dessa forma, para uma correção mais rápida da temperatura do caldo.

O controle da temperatura do caldo em processo foi realizado através de um termômetro digital acoplado ao micropiloto.

Ao se atingir a temperatura definida para cada ensaio, realizou-se o rápido ajuste da pressão transmembrana, para o valor definido no planejamento. Este ajuste foi feito através da válvula de contrapressão e de leituras dos manômetros de entrada e de saída do equipamento, de forma a obter o valor médio das pressões manométricas, ou seja, a pressão transmembrana desejada.

Após o ajuste da temperatura e da pressão transmembrana, retirou-se os 20 ml iniciais de permeado, para, então, iniciar efetivamente a pesagem do permeado através de balança semianalítica.

A coleta de permeado ocorreu minuto a minuto até se atingir o fator de concentração (FC) de 2,0, quando foi efetuado o acondicionamento, em frascos de polietileno, do permeado obtido no processo; e a drenagem do retentado para, também, acondicioná-lo em recipientes do mesmo material.

O processo de microfiltração teve como parâmetro fixo a frequência de rotação da bomba, definida em 800 rpm.

Após retirada e acondicionamento do permeado e do retentado, iniciou-se o procedimento de limpeza, conforme descrito no **item 3.2.13**.

3.2.9 Equipamento de microfiltração

O equipamento micropiloto de microfiltração foi fornecido pela empresa francesa TIA (Techniques Industrielles Appliquées).

Segundo o manual do fabricante (TIA, 2002), o equipamento, o qual opera em batelada, é constituído, basicamente, pelos seguintes itens:

- **Cuba de alimentação:** fabricada em aço inox, com capacidade para 5 litros;
- **Válvulas de drenagem e de contrapressão:** tipo diafragma, construídas em aço inox, modelo 3233 (BURKERT, Alemanha);
- **Motobomba de deslocamento positivo:** pressão de recalque de 4 bar, vazão máxima de 745 l/h (a 0 bar), potência instalada de 0,37 kW, 220 V, 60 Hz, com variador de frequência (0 a 1.500 rpm), modelo Moineau M 750 F4 (PCM, França);
- **Módulos de microfiltração:** quatro cilindros construídos em aço inox, dispostos em série, os quais contêm uma membrana tubular cerâmica cada. As membranas são do tipo mineral, modelo Membralox[®] T1-70 (PALL, EUA), com diâmetro de poro de 0,2 µm, diâmetro interno de 7 mm, diâmetro externo de 10 mm, comprimento de 25 cm e área de permeação de 0,005 m² cada, resultando em uma área total de permeação de 0,02 m². Destaca-se que a pressão máxima de operação das membranas é de 5 bar, a temperatura máxima é de 80 °C e a faixa de pH de operação é de 2,0 a 12,0;
- **Manômetros:** localizados na entrada e na saída dos módulos de microfiltração, com faixa de leitura de 0 a 10 bar, modelo D 63 (WIKA, Brasil);

- **Trocador de calor:** tipo tubular, construído em aço inox, acoplado a um banho termostático através de mangueiras de borracha;
- **Termômetro digital portátil:** acoplado ao equipamento de microfiltração, com precisão de 0,01°, modelo THR-080 (INSTRUTHERM, Brasil);
- **Quadro de controle elétrico:** chave geral de acionamento e desligamento, com botão variador de frequência e mostrador digital de rotação da motobomba.

O equipamento microfiltração está demonstrado na **Figura 23**.

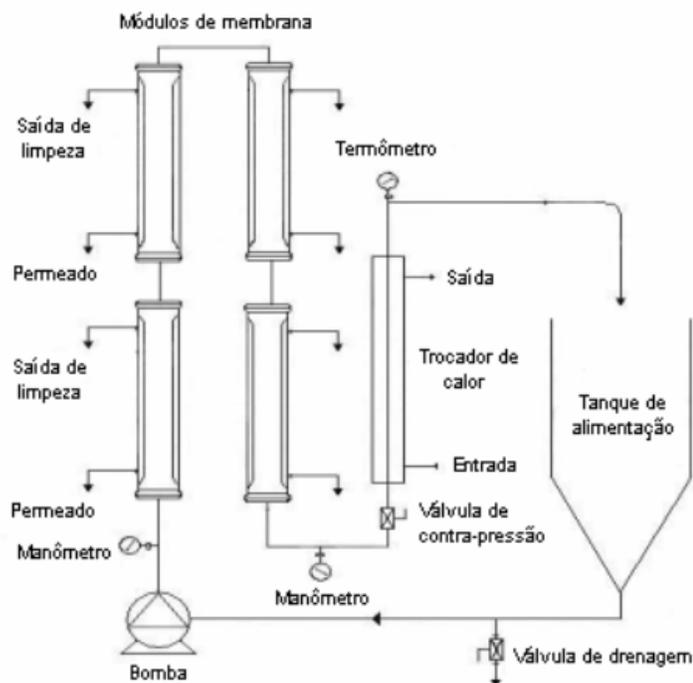


Figura 23: Esquema do equipamento de microfiltração.

Fonte: Clareto (2007).

3.2.10 Delineamento experimental da microfiltração

Para avaliar os efeitos combinados das variáveis independentes (temperatura e pressão transmembrana) sobre as variáveis dependentes ou respostas – fluxo de permeado (kg/h.m^2) para o fator de concentração (FC) igual a 2,0, resistência total (R_T), resistência devido ao *fouling* (R_F) e resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_P), aplicou-se um delineamento experimental baseado na metodologia de superfície de resposta (MSR), do tipo central composto rotacional de 2ª ordem (BARROS NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2003).

O planejamento utilizado foi o fatorial completo 2^2 com 11 ensaios, sendo 4 ensaios fatoriais (combinações entre os níveis -1 e $+1$), 4 axiais (uma variável no nível $+\alpha$ e outra em 0; e uma no nível $-\alpha$ e outra em 0) e 3 centrais (as duas variáveis independentes no nível 0).

Na determinação dos valores máximos e mínimos de cada variável independente (**Tabela 15**), foram considerados os seguintes aspectos: para a temperatura, foram utilizados valores próximos aos utilizados nos ensaios de clarificação convencional, de forma a possibilitar uma comparação entre estes dois processos, além de se considerar o limite de temperatura de operação das membranas cerâmicas; para a pressão transmembrana, foram considerados dados de pré-testes relacionados à variação de rotação da motobomba de deslocamento positivo; além de se considerar o volume do tanque de alimentação e a pressão máxima de operação das membranas.

Os parâmetros do processo identificados como variáveis independentes foram avaliados em 3 níveis codificados (-1 , 0, $+1$), os quais foram calculados segundo a **Equação 14**.

$$X_i = \frac{x_i - Z}{\Delta x_i} \quad (14)$$

Onde:

X_i = valor codificado da variável x_i ;

x_i = valor real da variável;

Z = valor real da variável no ponto central;

Δx_i = valor do intervalo de variação de x_i .

O delineamento central composto rotacional de 2^a ordem apresenta, também, dois níveis axiais para as variáveis independentes, que são codificados como $+\alpha$ e $-\alpha$. O valor depende do número fatorial (F) do delineamento e da quantidade de variáveis independentes (K), sendo o valor definido pela **Equação 15**.

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (15)$$

Sendo $F = 2^k$ e $K = 2$, tem-se que:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} = 1,414$$

O valor fornecido pela **Equação 15** representa o valor em módulo. Os valores codificados utilizados para os pontos axiais neste trabalho foram de +1,414 e de -1,414, para $+\alpha$ e $-\alpha$, respectivamente.

Na **Tabela 15**, encontram-se os níveis das variáveis independentes e na **Tabela 16**, os ensaios realizados.

Tabela 15: Variáveis independentes e níveis de variação.

Níveis codificados		Variáveis independentes (valores reais)	
Axiais	Fatoriais	X ₁	X ₂
- α = -1,414		25,9	1,8
	-1	30	2,0
	0	40	2,5
	+1	50	3,0
+ α = +1,414		54,1	3,2

X₁ = temperatura do caldo processado (°C); X₂ = pressão transmembrana (bar).

Tabela 16: Ensaios realizados (valores codificados e correspondentes valores decodificados ou reais).

Tratamento	Valores codificados		Valores decodificados (reais)	
	X_1	X_2	x_1	x_2
1	-1	-1	30	2,0
2	+1	-1	50	2,0
3	-1	+1	30	3,0
4	+1	+1	50	3,0
5	$-\alpha$	0	25,9	2,5
6	$+\alpha$	0	54,1	2,5
7	0	$-\alpha$	40	1,80
8	0	$+\alpha$	40	3,2
9 (C)	0	0	40	2,5
10 (C)	0	0	40	2,5
11 (C)	0	0	40	2,5

X_1, x_1 = temperatura do caldo processado ($^{\circ}\text{C}$); X_2, x_2 = pressão transmembrana (bar); (C) = ponto central.

As superfícies de resposta foram construídas utilizando-se o software STATISTICA, versão 5.5 (StatSoft, EUA). Na construção das superfícies, ambas as variáveis independentes variaram simultaneamente dentro da região proposta no planejamento.

3.2.11 Permeabilidade hidráulica da membrana

Segundo o manual de operação do equipamento (TIA, 2002), a determinação da permeabilidade hidráulica das membranas representa um

parâmetro de controle da eficácia do procedimento de limpeza, além de possibilitar a verificação de possíveis danos às estruturas das mesmas.

Clareto (2007) sugeriu a construção de um gráfico com sua respectiva equação, considerando o fluxo de água permeada a diferentes pressões transmembrana e a temperatura constante.

Neste trabalho, foram determinados os fluxos de água permeada a temperatura constante de 30°C, sob cinco diferentes valores de pressão transmembrana (1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar). A frequência de rotação da motobomba foi mantida fixa em 800 rpm. Para a determinação do fluxo de água permeada, utilizou-se água deionizada.

O gráfico de referência foi obtido utilizando quatro membranas cerâmicas novas, ou seja, antes de qualquer ensaio com o caldo de cana. As mesmas membranas, na mesma disposição, foram utilizadas em todos os ensaios de microfiltração.

O gráfico citado acima foi construído baseando-se no valor de DE_{120} , o qual, segundo o manual de operação do equipamento, representa a permeabilidade hidráulica da membrana a 1 bar e 20°C. O valor de DE_{120} e o de KT , utilizados na determinação de DE_{120} , foram determinados através das **Equações 16 e 17**, respectivamente.

$$DE_{120} = J * KT * 1/\Delta P \quad (16)$$

Onde:

DE_{120} = permeabilidade hidráulica da membrana a 1 bar e 20 °C (l/h.m².bar);

J = fluxo de água permeada (l/h.m²);

KT = coeficiente de temperatura;

ΔP = pressão transmembrana (bar).

$$KT = 2,255 - (0,43 * \ln (T)) \quad (17)$$

Onde:

KT = coeficiente de temperatura;

T = temperatura (°C).

Segundo o mesmo manual, após o procedimento de limpeza, o valor de DE_{120} não deve variar em mais de $\pm 20\%$ ao valor de referência obtido previamente, para uma determinada pressão e temperatura, considerando a mesma frequência de rotação da motobomba.

Caso o valor de DE_{120} fosse significativamente inferior ao de referência, o procedimento de limpeza deveria ser refeito ou outros produtos de limpeza deveriam ser utilizados. Caso, o valor de DE_{120} , fosse bem superior, a integridade das membranas deveria ser checada através de inspeção visual. Por precaução, entre um ensaio e outro, a integridade das membranas foi avaliada.

3.2.12 *Microfiltração de caldo de cana sem e com ajuste prévio de pH*

De forma a se avaliar a influência do pH no processo de microfiltração do caldo de cana, foram realizados dois ensaios, sendo um sem ajuste prévio do pH, ou seja, com o valor do pH original do caldo de cana extraído durante a moagem, enquanto que o outro teve o pH ajustado para 7,2, condição bastante próxima à neutralidade.

A correção do pH foi realizada através da adição de leite de cal (hidróxido de cálcio), sendo que não foi efetuada a leitura do volume de leite de cal gasto, uma vez que o leite de cal tendia a se precipitar rapidamente no interior da bureta. Portanto, o ajuste foi feito apenas por meio do valor do pH lido através do indicador digital de pH. Destaca-se que, assim como indicado para a clarificação convencional, após a adição de leite de cal ao caldo, este foi mantido em repouso por 15 minutos, com controle da temperatura.

Ambos os caldos tiveram as suas respectivas concentrações em termos de sólidos solúveis ajustadas previamente, sendo que o caldo que teve o pH corrigido para 7,2 foi ajustado para 14 °Brix antes da correção do pH.

Os caldos foram processados sob as mesmas condições de temperatura e de pressão transmembrana utilizadas nos ensaios propostos para os pontos centrais (ensaios 9, 10 e 11), ou seja, 40°C e 2,5 bar, respectivamente. A escolha de condições utilizadas nos pontos centrais ocorreu pelo fato de representarem condições intermediárias em termos de temperatura e pressão transmembrana, o que possibilita uma melhor base de comparação, pois evita influências maiores de uma ou de outra variável sobre os resultados.

Os procedimentos adotados para estes dois ensaios foram os mesmos dos ensaios propostos no delineamento experimental, no que diz respeito à operação do equipamento de microfiltração, à avaliação de parâmetros e controle de desempenho do processo e à realização de análises dos permeados e retentados.

3.2.13 Procedimento de limpeza das membranas

O procedimento de limpeza das membranas baseou-se nas metodologias propostas por TIA (2002), Clareto (2007) e Umebara (2010), com algumas modificações.

A limpeza iniciou-se imediatamente após cada um dos ensaios, ou seja, após a drenagem do equipamento de microfiltração. As etapas estão descritas a seguir:

- Lavagem manual do equipamento, sem reciclo e com o dreno aberto, com água filtrada, a temperatura ambiente, para a retirada de material particulado retido na parede da cuba de alimentação;
- Passagem de 30 litros de água filtrada, a temperatura ambiente, através do equipamento de microfiltração para a retirada da camada polarizada e total remoção dos sólidos solúveis, sendo que para a verificação da eficiência de tal remoção, mediu-se o teor de sólidos solúveis na água de lavagem, o qual deveria ser igual a zero;

- Medida do fluxo de água permeada através das membranas a $30,0 \pm 0,1$ °C, com pressão transmembrana de 2,0 bar, para a determinação das resistências;
- Recirculação do permeado e do retido de solução de hidróxido de sódio 1% (p/v), com adição de hipoclorito de sódio a 20 ppm de cloro livre, a 60°C, durante 60 minutos. Este intervalo de tempo foi contado apenas quando a temperatura citada previamente foi atingida;
- Descarte da solução;
- Enxágue do sistema com 10 litros de água deionizada, previamente aquecida em micro-ondas a 40°C. Este aquecimento visou evitar um possível choque térmico nas membranas cerâmicas;
- Recirculação do permeado e do retido de solução de ácido nítrico 1% (p/v), a 40°C, durante 60 minutos. Assim como para a solução de hidróxido de sódio, este intervalo de tempo foi contado apenas quando a temperatura citada previamente foi atingida;
- Descarte da solução;
- Enxágue do sistema com água deionizada a 30°C;
- Determinação do fluxo de permeado utilizando água deionizada a 30 °C $\pm 0,1$ °C, com pressão transmembrana de 2,0 bar, para a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana e consequente avaliação da eficiência de limpeza.

Embora o fluxo de permeado tenha sido determinado antes e após a limpeza das membranas a 30°C, com 2,0 bar de pressão transmembrana e com frequência de rotação do motor da motobomba de 800 rpm, o procedimento de limpeza foi realizado a 1,5 bar e 1.200 rpm.

3.2.14 Cálculo do fluxo de permeado

A determinação do fluxo acumulado de permeado do caldo de cana durante os ensaios de microfiltração foi realizada de acordo com a **Equação 2**. Para cada um dos ensaios, foram gerados gráficos relacionando o fluxo com o tempo.

Determinou-se o fluxo pontual (J_p), o qual representa a massa de permeado recolhida entre duas leituras; e o fluxo acumulado (J_a), que representa a massa total de permeado recolhida sobre o tempo total decorrido do experimento.

Segundo Ushikubo (2006), o fluxo pontual representa um valor mais real no momento da medição, o qual pode ser utilizado no cálculo das resistências. Por outro lado, a curva de fluxo acumulado fornece uma visão mais geral do processamento, reduzindo as variações pontuais ocasionadas por pequenas variações nas condições operacionais, podendo, dessa forma, ser utilizada no ajuste do modelo matemático.

O modelo matemático, conforme indicado pela **Equação 6**, baseado na teoria da renovação de superfície, foi o utilizado para o ajuste da curva de fluxo acumulado de permeado.

Para o ajuste da curva previamente citada, utilizou-se o software STATISTICA, versão 5.5 (StatSoft, EUA), obtendo-se o valor da taxa de declínio do fluxo (λ) e o coeficiente de determinação (R^2).

3.2.15 Cálculo das resistências

A resistência da membrana (R_M) foi calculada utilizando a **Equação 9**, do modelo de resistência em série, passando água deionizada pela membrana limpa.

O cálculo da resistência devido ao *fouling* (R_F) baseou-se na **Equação 18**, utilizando o fluxo de água deionizada, que passa pela membrana após o processamento e retirada da camada polarizada por meio de enxágüe (J_W').

$$J_W = P_T / \mu_W (R_M + R_F) \rightarrow R_F = P_T / \mu_W J_W' - R_M \quad (18)$$

Para o cálculo da resistência total (R_T), aplicou-se o fluxo pontual obtido no final do experimento ($FC = 2,0$) na **Equação 11**.

A resistência causada pela polarização da concentração e pela camada polarizada (R_P) foi obtida por diferença, uma vez que a resistência total é a soma das resistências R_M , R_F , R_P .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração do caldo de cana

Os resultados obtidos para o processo de extração do caldo de cana estão demonstrados na **Tabela 17**.

Tabela 17: Rendimento do processo de extração do caldo de cana.

	Peso (kg)	% (*)	% (**)
Cana disponível para moagem	206	100,0	-
Pontas e pedaços danificados	9	4,4	-
Caldo obtido	90	43,7	45,7
Bagaço	107	51,9	54,3

(*) Valores com base no total inicial de cana disponível.

(**) Valores considerando apenas a cana efetivamente disponível para processamento.

A partir dos valores indicados na **Tabela 17**, pode-se verificar que a fração que representa pontas e pedaços danificados é relativamente baixa (4,4%), o que pode estar relacionado ao fato de as canas terem sido entregues pelo fornecedor já limpas e selecionadas.

Em relação ao caldo obtido, o valor de 45,7% é relativamente baixo, uma vez que cana é constituída por aproximadamente 70% de água, conforme indicado por Centro de Tecnologia Copersucar (1999) e Clarke e Godshall (1988). Além disso, as canas, as quais não passaram por preparo prévio, foram processadas através da passagem das mesmas pela moenda elétrica por duas vezes, o que difere do processo industrial, que passa as canas através de 4 a 6 ternos de moenda, regulados sob alta pressão de seus rolos, conforme citado por Delgado e César (1977).

A quantidade de bagaço obtida também foi alta, o que representa uma consequência da baixa eficiência de extração, ou seja, uma parcela significativa do caldo não foi extraída. Destaca-se que, no processo industrial, a cana passa por uma área de preparo, ou seja, passa por um conjunto de facas e desfibradores, os quais contribuem para a abertura das células da cana para facilitar a extração do caldo antes de seguir para área de extração, conforme indicado por Payne (1989).

O bagaço resultante do processo de extração industrial apresenta um valor de umidade ao redor de 50%, mesmo com a utilização de água quente para auxiliar no processo de extração, a qual é conhecida por água de embebição. Normalmente, nas usinas, a quantidade de bagaço produzida em relação à cana que entra em processo é de cerca de 270 kg por tonelada de cana, ou seja, 27% (HUGOT, 1986), Este último valor é bem diferente do obtido neste trabalho, que foi de 54,3%.

A quantidade de caldo obtida de 90 kg foi suficiente para todos os ensaios de clarificação.

4.2 Caracterização da matéria-prima

Embora a matéria-prima utilizada neste trabalho tenha sido a cana-de-açúcar, o caldo extraído da mesma, após ajuste do teor de sólidos solúveis para próximo de 14 °Brix, foi considerado como sendo a efetiva matéria-prima, visto que foi este que serviu como referência, sendo denominado por “controle”; além de ter sido utilizado nos ensaios de clarificação convencional e de microfiltração. A caracterização físico-química do caldo de cana controle está descrita na **Tabela 18**.

Tabela 18: Características físico-químicas do caldo de cana controle.

Determinações ¹	Caldo de cana controle
pH	5,07 ± 0,04
Sólidos solúveis (°Brix)	13,97 ± 0,05
Açúcares redutores totais (%)	8,37 ± 0,05
Massa específica (g/cm ³)	1,055 ± 0,001
Viscosidade dinâmica (cP) ²	3,03 ± 0,05
Sacarose (pol) (%)	6,69 ± 0,07
Pureza aparente refratométrica (%)	47,90 ± 0,33
Açúcares redutores (%)	1,68 ± 0,02
Cor (U.I.)	17.344 ± 293
Turbidez (NTU)	1.372 ± 6,2
Cinzas condutimétricas (%)	0,14 ± 0,00
Acidez total titulável ³	34 ± 0,9

¹ Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão (em base úmida).

² Viscosidade dinâmica determinada a 25 °C e taxa de deformação de 306 s⁻¹.

³ Acidez total titulável (mg/100 ml de amostra, expressa em ácido cítrico).

Os dados apresentados na **Tabela 18** para o caldo de cana controle são, em geral, relativamente próximos aos encontrados na literatura, com poucas exceções. O valor médio de pH observado, de 5,07, é um pouco inferior aos encontrados por Hamerski (2009) e Nogueira e Venturini Filho (2007), os quais encontraram uma faixa entre 5,52 e 5,69; e um valor de 5,45 para o caldo “*in natura*”, respectivamente. O valor relativamente baixo de pH pode ter ocorrido em função do processo de congelamento lento e do descongelamento do caldo de

cana, o que pode ter contribuído para o crescimento de fungos, leveduras e/ou bactérias.

Em Centro de Tecnologia Copersucar (2001), destaca-se que o caldo de cana “*in natura*” possui pH que pode variar de 4,7 a 5,6, sendo que o caldo obtido de canas sadias, maduras e recentemente cortadas apresenta pH entre 5,2 e 5,6.

O valor médio encontrado para o teor de sólidos solúveis no caldo (13,97 °Brix) está de acordo com proposto para este trabalho, pois conforme citado no **item 3.2.4**, o caldo considerado como controle foi o caldo “*in natura*” diluído para 14 °Brix. Embora não indicado na **Tabela 18**, o teor de sólidos solúveis no caldo “*in natura*” também foi determinado, sendo que o valor médio encontrado foi de 22,5 °Brix. Nogueira e Venturini Filho (2007) encontraram um valor de 23,2 °Brix, enquanto que Suzart (2009), estudando diferentes variedades de cana, encontrou valores entre 15,6 e 21,5 °Brix.

Em relação à massa específica, o valor de 1,055 g/cm³ encontrado durante a avaliação do caldo está muito próximo ao valor proposto por Silva et al. (2003), de 1,057 g/cm³ para 14 °Brix a 20°C. Segundo Sugartech ([200-?]), a massa específica de soluções açucaradas é influenciada não só pelo teor de sólidos solúveis e temperatura da solução, mas, também, pela pureza da mesma.

O valor médio encontrado para a viscosidade dinâmica de 3,03 cP a 25°C e taxa de deformação de 306 s⁻¹ demonstra uma baixa viscosidade, o que pode ser explicado pela composição do caldo de cana, que é predominantemente água. Astolfi-Filho et al. (2011), ao estudarem a reologia e propriedades fluido-dinâmicas do caldo de cana, encontraram um valor médio de 2,0 cP a 23,3°C, para uma variação na taxa de deformação de 4 a 180 s⁻¹. Além disso, Kohda e Kawasaki (1983), ao avaliarem o comportamento, em termos de viscosidade, de diversos produtos intermediários do processamento da cana-de-açúcar, encontraram um valor aproximado de 1,85 cP para o caldo de cana com 14,1 °Brix a 25°C e sob taxa de deformação de 120 s⁻¹.

O valor médio para a cor do caldo de cana controle foi de 17.344 U.I., que está próximo ao encontrado por Saska, Zossi e Liu (2010), os quais encontraram 14.367 U.I. para o caldo “*in natura*” diluído para 14 °Brix. Os mesmos autores

citaram que durante os seus estudos, a cor dos caldos “*in natura*” avaliados variou de 10.000 a 20.000 U.I., sendo que esta variação ocorreu, possivelmente, devido a diferenças de cultivares, condições de cultivo das canas e moagem de quantidades variáveis de folhas verdes. Araújo (2007) encontrou um valor de 11.033 U.I. em um caldo misto com 15,9 °Brix.

Em relação à turbidez, o valor médio encontrado de 1.372 NTU está próximo ao observado por Nogueira e Venturini Filho (1999), que foi de 1.525 NTU. De acordo com United States Environmental Protection Agency - EPA (1999), a turbidez tem relação direta com os materiais em suspensão, visto que os mesmos interferem na passagem de luz através do fluido. Portanto, quanto maior o valor da turbidez, maior a quantidade de partículas em suspensão.

Em relação à porcentagem de cinzas condutimétricas, o valor médio obtido de 0,14% foi semelhante ao encontrado por Umebara (2010), o qual obteve um valor de 0,16% para o caldo a 14 °Brix. Cinzas condutimétricas estão relacionadas a sais solúveis ionizados presentes na solução açucarada, com destaque para os sais de potássio (K_2O), sódio (Na_2O) e magnésio (MgO) (CHEN, CHOU, 1993). Fernandes (2003) aponta que as cinzas condutimétricas podem ser consideradas antagônicas, pois apresentam efeito melassigênico, isto é, aumentam a quantidade de melaço, assim como conduzem à formação de falsos núcleos de cristais durante o cozimento para a fabricação de açúcar. Por outro lado, sob o ponto de vista da fabricação de etanol, as cinzas presentes no caldo de cana podem apresentar efeitos benéficos, até certos limites, uma vez que representam, em sua maior parte, nutrientes para o processo fermentativo.

A acidez total titulável média observada para o caldo de cana controle foi de 34 mg de ácido cítrico por 100 ml de amostra. Este valor é abaixo do encontrado por Silva e Faria (2006), que encontraram 56 mg de ácido cítrico por 100 ml de amostra para o caldo “*in natura*” com 19 °Brix; e próximo ao encontrado por Yusof, Shian e Osman (2000), os quais, ao avaliarem o caldo de cana a aproximadamente 19 °Brix, de canas estocadas sob diferentes temperaturas, ao longo de 14 dias, encontraram para o caldo “*in natura*”, no início do período de estocagem, valores entre 25 e 30 mg de ácido por 100 ml de amostra. Destaca-se

que, conforme apontado para o pH, o fato do caldo ter sido congelado e posteriormente descongelado pode ter contribuído para um possível crescimento fungos, leveduras e/ou bactérias, com consequências sobre os valores lidos para a acidez. Outro ponto importante que pode ter afetado os valores de pH e de acidez total titulável diz respeito ao tempo entre a colheita e o processamento, que foi de 24 horas.

Andrade, Porto e Spoto (2008), ao avaliarem a qualidade do caldo extraído de toletes de cana-de-açúcar minimamente processada, observaram intensa proliferação de bolores e leveduras logo no início do período de armazenamento a temperatura ambiente. Diante disso, os autores afirmaram que essa intensa proliferação colaborou para a ocorrência do processo fermentativo e para a produção de ácidos orgânicos, levando a um aumento excessivo da acidez e consequente queda do pH.

Os valores médios encontrados de 8,37, 1,68 e 47,90%, para os açúcares redutores totais, açúcares redutores e pureza aparente refratométrica, respectivamente, estão abaixo dos encontrados na literatura, no que diz respeito aos açúcares redutores totais e pureza aparente refratométrica; e acima em relação aos açúcares redutores. Nogueira e Venturini Filho (2007) obtiveram valores de 0,59 e 92,4% para açúcares redutores e pureza aparente refratométrica, respectivamente, para um caldo com uma concentração de sólidos solúveis de 23,2 °Brix. Araújo (2007), ao estudar o processo de clarificação do caldo de cana pelo método de bicarbonatação, encontrou para o caldo misto com 15,9 °Brix uma pureza de 79,4%.

Qudsieh et al. (2001), ao estudarem alterações físico-químicas no caldo de cana, encontraram que o teor de sólidos solúveis aumentou dos primeiros estágios de maturação (3º e 4º meses) até o 9º mês, sendo que, após este período, houve uma redução. Esta redução, segundo os autores, esteve acompanhada de um aumento na acidez total titulável, o que causou uma redução no valor do pH.

Os valores baixos encontrados para os açúcares redutores totais e para a pureza aparente refratométrica podem estar relacionados ao fato de a cana da

variedade SP 81-3250 ter sido colhida na 2^a semana do mês de maio, ou seja, fora de seu período ideal de maturação.

4.3. Avaliação do processo de clarificação convencional

Os valores obtidos para o volume de lodo gerado durante o processo de clarificação convencional estão demonstrados na **Tabela 19**.

Tabela 19: Volumes de lodo gerados durante o processo de clarificação convencional sob diferentes temperaturas.

Nº ensaio	Código	Temperatura (°C)	Volume de lodo (ml) ^{1,2,3}
1	TCF1	30	21,20 ± 0,16 ^d
2	TCF2	40	21,87 ± 0,85 ^c
3	TCQ1	50	22,63 ± 0,12 ^b
4	TCQ2	60	23,40 ± 0,08 ^a

¹ Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão.

² Volume obtido após 20 minutos de sedimentação em proveta de 500 ml.

³ Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as amostras a 95% de significância ($p < 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

Na **Tabela 19**, verifica-se que as amostras diferiram significativamente a 95% de significância no que diz respeito ao volume de lodo gerado, sendo que com o aumento da temperatura de calagem, ou seja, temperatura do caldo de cana no momento da adição de leite de cal, o volume de lodo ao final de 20 minutos de sedimentação foi maior. Diante disso, constata-se que a temperatura apresentou efeito significativo no processo de clarificação convencional.

O volume de lodo obtido esteve na faixa entre 4,2 e 4,7% do volume da proveta. Estes valores são baixos, quando comparados à faixa de valores indicada por Centro de Tecnologia Copersucar (1999) para o volume de lodo gerado nos

decantadores das usinas brasileiras (entre 15 e 20% do peso do caldo que entra no equipamento).

Dentre os fatores que podem estar relacionados a tal fato, destacam-se: as características da matéria-prima e, por consequência, do caldo; o valor de pH utilizado nos ensaios; os valores de temperatura considerados na calagem; as características do polímero e a dosagem utilizada do mesmo.

Além disso, outros fatores podem, também, afetar o processo de clarificação, destacando-se: o tempo de contato entre o leite de cal e o caldo; a qualidade da cal (CaO) utilizada no preparo do leite; a quantidade utilizada deste e sua concentração; a quantidade de íons de cálcio em solução; o teor de fosfato (P_2O_5) no caldo, principalmente na forma inorgânica; a existência de turbulência e agitação do caldo durante o processo de clarificação; a presença de ácidos orgânicos; o tamanho das partículas dos materiais em suspensão; a dureza da água de preparo da solução de polímero (concentração de íons Mg^{+2} e Ca^{+2}); a concentração da solução do floculante; a carga iônica deste; o intervalo de tempo entre o preparo da solução de polímero e sua utilização; a temperatura da água de preparo da solução; a presença de material inerte em suspensão (fibras); a presença de ar no caldo e/ou ocluso no bagacilho; e o aquecimento ineficiente do caldo após a calagem.

Em relação à matéria-prima e ao caldo obtido a partir desta, as canas utilizadas nos ensaios foram recebidas limpas, livres de folhas e ponteiros, apenas com os colmos, sendo que os pedaços deteriorados foram retirados com faca após inspeção visual. Destaca-se que as canas que chegam às usinas apresentam uma grande quantidade de sujidades, de diferentes tipos, as quais contribuem para o considerável volume de lodo gerado, mesmo que passem por um processo de limpeza prévio, como a lavagem (no caso de canas inteiras) ou a limpeza a seco (canas picadas) (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, 1999).

O volume de lodo gerado também pode ter sido afetado pelo fato de a cana-de-açúcar utilizada nos ensaios provavelmente não estar no seu grau máximo de maturação, pois foi colhida na segunda semana do mês de maio.

Embora não tenha sido previsto neste trabalho a determinação do teor de fosfato no caldo de cana, optou-se por determinar tal concentração para o caldo controle (corrigido para 14 °Brix). O valor encontrado foi de 92 mg/l de P_2O_5 , o que representa um valor baixo, conforme era esperado, pois está relacionado ao estágio de maturação da cana processada.

Lebre et al. (2010), ao avaliarem diferentes variedades de cana em termos de teor de fosfato inorgânico, encontraram que tal teor aumentou ao longo do processo de maturação, atingindo seu grau máximo na época recomendada para a colheita.

O caldo de cana apresentou pouco material inerte (fibras) em suspensão, porque foi peneirado em peneira de malha 0,125 mm após a extração. Portanto, a clarificação e, por consequência, o volume de lodo gerado praticamente não foram influenciados por este fator. Ressalta-se que caso a quantidade de fibras em suspensão seja elevada, os processos de floculação e sedimentação são prejudicados (CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR, [199-?]).

Conforme citado previamente, o caldo foi peneirado após a extração, ou seja, antes de ser clarificado, sendo que isto contribuiu para a presença de partículas de tamanho reduzido, o que se relaciona à velocidade de sedimentação. Durante os ensaios, observou-se que a sedimentação ocorreu de forma relativamente lenta, estando concluída ao final do período previsto de 20 minutos.

A quantidade de ácidos orgânicos presentes no caldo pode, também, ter afetado o processo de clarificação, conforme apontado por Doherty e Edye (1999), devido ao efeito tamponante, atuando como inibidores da precipitação do fosfato de cálcio.

Em relação ao leite de cal, Agência Nacional de Águas et al. (2009) e Simpson (1996) ressaltam que deve ser nova, com alto grau de pureza e livre de areia e pedras, com teor de CaO útil de 85 a 90 %, o que esta de acordo com a cal que foi utilizada nos ensaios de clarificação.

Adicionalmente, o leite de cal foi misturado ao caldo através de controle do pH (até 7,2) medido em indicador digital, tomando-se o cuidado de permitir o contato entre o leite de cal e o caldo de cana por um período de 15 minutos.

Após o intervalo de 15 minutos com a temperatura controlada, o caldo caleado foi submetido à ebulição, tomando-se o cuidado de elevar a temperatura lentamente em banho-maria. Durante ensaios preliminares, utilizando ebulidor em contato direto com o caldo caleado, observou-se que a estrutura dos flocos formados durante a calagem era seriamente comprometida. Diante disso, optou-se por utilizar um processo mais brando de aquecimento.

O valor de pH utilizado (7,2) no processo de clarificação do caldo de cana está de acordo com o recomendado por Agência Nacional de Águas et al. (2009) e utilizado por Eggleston, Monge e Pepperman (2002) e Venturini e Nogueira Filho (2007). Optou-se por ajustar o pH do caldo a um valor levemente alcalino, pois durante o processo de clarificação, o caldo clarificado resultante apresenta, geralmente, uma pequena queda no valor do pH, conforme apontado por Simpson (1996).

Os valores de temperatura utilizados nos ensaios de clarificação procuraram simular condições de calagem a frio e intermediária, sendo que o maior volume de lodo gerado foi obtido para a temperatura de 60 °C, o que era esperado.

Em relação à temperatura de aquecimento do caldo após a calagem, destaca-se que foi utilizada uma temperatura na faixa de 98 a 100 °C, valor um pouco abaixo do apontado por Agência Nacional de Águas et al. (2009) e Doherty (2011), que definem como temperatura de ebulição do caldo de cana durante o processo de clarificação em escala industrial valores entre 102 e 105 °C. Por outro lado, para condições de laboratório, Eggleston, Grisham e Antoine (2010) e Schoonees-Muir e Gwegwe (2008) indicam como temperaturas de ebulição, valores próximos a 96 °C. Esta diferença entre os valores de escala industrial e de laboratório se deve ao fato do tipo de fonte térmica utilizada, pois, nas usinas, se utiliza vapor com temperatura próxima a 116 °C ou, em alguns casos, com valor próximo a 127 °C; enquanto que, em laboratório, o aquecimento ocorre ou por resistência elétrica ou com o uso de bico de Bunsen.

De acordo com Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]), na indústria, uma pequena variação na temperatura do caldo, abaixo do ponto de ebulição, pode criar correntes de convecção no interior do decantador e, conseqüentemente,

partículas podem ser carregadas pelo caldo clarificado, interferindo no processo de sedimentação.

A existência de turbulência e agitação durante o processo de floculação e sedimentação, fatores que podem comprometer a estrutura dos flocos e quebrar a cadeia do polímero, reduzindo a sua atividade, também foram evitados.

A água utilizada no preparo da solução de polímero está de acordo com o apresentado por Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]), que afirma que esta deve ser de baixa dureza (baixa concentração de íons Mg^{+2} e Ca^{+2}), de forma a não afetar a atividade do polímero e, por consequência, o processo de sedimentação.

A temperatura da água utilizada no preparo da solução de polímero foi de aproximadamente 25°C (temperatura ambiente). Portanto, a temperatura não teve influência na atividade do mesmo, nem, por consequência, no volume de lodo gerado. Segundo Centro de Tecnologia Copersucar ([199-?]), a temperatura da água utilizada no preparo da solução não deve ser superior a 50°C, pois temperatura muito elevada provoca a quebra da cadeia, resultando na redução do peso molecular, provocando, dessa forma, uma queda na eficiência do polímero.

A concentração da solução floculante utilizada para os ensaios foi de 0,05% (p/v), o que representa uma solução bastante diluída. Shepard (1978) *apud* Doherty e Edye (1999) destaca que para se obter ótimos resultados com a utilização de soluções de floculantes na clarificação do caldo de cana, a concentração destas soluções deve ser baixa, de forma a facilitar uma mistura eficiente com o caldo caleadado.

A dosagem de floculante, de 3 ppm, utilizada na clarificação do caldo de cana, conforme previsto na metodologia, está de acordo com o sugerido por Abdel-Razig et al. (2010), Agência Nacional de Águas et al. (2009) e Chen e Chou (1993).

Ao se considerar o peso molecular do polímero utilizado nos ensaios de clarificação, de 26×10^3 kD, verifica-se este pode ser considerado como de alto peso molecular, o que contribui para o processo de sedimentação. Portanto, esta característica teve pouca ou nenhuma influência no baixo volume de lodo gerado.

Segundo Chen e Chou (1993), o peso molecular dos polímeros deve ser pelo menos de 10×10^3 kD. Mantelatto (2009) aponta que a taxa de sedimentação aumenta de forma linear com o aumento do peso molecular de um polímero para um mesmo grau de hidrólise.

O grau de hidrólise do polímero utilizado nos ensaios de clarificação foi de 32%, conforme informado pelo fabricante. Este fator, provavelmente, não afetou o processo de sedimentação, pois o valor previamente indicado está próximo ao proposto por Mantelatto (2009), que indica para a poliacrilamida um valor na faixa de 20 a 30%, para o tratamento do caldo de cana.

O polímero utilizado foi do tipo aniônico, o que está de acordo com o recomendado por Agência Nacional de Águas et al. (2009), Chen e Chou (1993) e Doherty e Edye (1999) para a clarificação do caldo de cana. Dessa forma, o mesmo não contribuiu para o baixo volume de lodo gerado.

Outro ponto importante a destacar, diz respeito ao intervalo de tempo entre o preparo da solução de polímero e sua utilização, pois, de acordo com o fornecedor do mesmo, os polímeros aniônicos iniciam o processo de hidrólise, em média, 12 horas após o seu preparo. Neste trabalho, tomou-se o cuidado de preparar a solução no mesmo dia de sua utilização, de forma a evitar a perda de eficiência do polímero.

Diante do exposto acima, verifica-se que o baixo volume de lodo gerado nos ensaios não depende apenas de um fator, mas sim de uma combinação deles. Porém, provavelmente, o fator que mais contribuiu para os valores encontrados relaciona-se ao fato de as canas terem sido recebidas limpas, livres de folhas e ponteiros, apenas com os colmos e de os pedaços deteriorados terem sido retirados com faca após inspeção visual.

4.4 Caracterização dos caldos clarificados por processo convencional

Os valores obtidos para a caracterização físico-química dos caldos clarificados obtidos pelo processo de clarificação convencional estão demonstrados na **Tabela 20**.

Embora os valores para o caldo controle não tenham sido demonstrados na **Tabela 20**, sendo apenas indicados no **item 4.2**, os valores para o caldo controle foram utilizados como base de referência para se avaliar possíveis desvios ocasionados pelo processamento.

Tabela 20: Caracterização físico-química dos caldos clarificados obtidos por processo convencional.^{1,2}

Determinações ³	Temperatura de calagem (°C)			
	TCF1 (30)	TCF2 (40)	TCQ1 (50)	TCQ2 (60)
pH	7,73 ± 0,01 ^{b,c}	7,68 ± 0,01 ^c	7,78 ± 0,01 ^{a,b}	7,81 ± 0,01 ^a
Sólidos solúveis (°Brix)	14,33 ± 0,24 ^a	14,17 ± 0,09 ^a	13,60 ± 0,14 ^b	13,67 ± 0,5 ^b
Açúcares redutores totais (%)	8,05 ± 0,03 ^a	7,51 ± 0,02 ^c	7,74 ± 0,02 ^b	7,39 ± 0,00 ^d
Massa específica (g/cm ³)	1,056 ± 0,001 ^a	1,056 ± 0,001 ^a	1,055 ± 0,001 ^a	1,055 ± 0,001 ^a
Viscosidade dinâmica (cP) ⁴	3,05 ± 0,05 ^a	3,06 ± 0,04 ^a	3,03 ± 0,03 ^a	3,05 ± 0,04 ^a
Sacarose (pol) (%)	5,64 ± 0,03 ^a	4,99 ± 0,02 ^c	5,50 ± 0,07 ^b	5,48 ± 0,02 ^b
Pureza aparente refratométrica (%)	39,38 ± 0,61 ^a	35,20 ± 0,07 ^b	40,42 ± 0,65 ^a	40,12 ± 0,21 ^a
Açúcares redutores (%)	2,40 ± 0,02 ^b	2,52 ± 0,01 ^a	2,24 ± 0,04 ^c	1,90 ± 0,01 ^d
Cor (U.I.)	13.604 ± 88 ^c	15.873 ± 160 ^a	15.687 ± 55 ^a	14.734 ± 164 ^b
Turbidez (NTU)	271 ± 2,9 ^b	284 ± 3,6 ^a	265 ± 1,6 ^b	253 ± 1,7 ^c
Cinzas condutimétricas (%)	0,17 ± 0,00 ^a	0,16 ± 0,00 ^b	0,15 ± 0,00 ^c	0,16 ± 0,00 ^c
Acidez total titulável ⁵	0,0	0,0	0,0 ^a	0,0

¹ Os ensaios foram codificados em função da temperatura de calagem, ou seja, TCF1, TCF2, TCQ1 e TCQ2 representam 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente.

² Letras iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa entre as amostras a 95% de significância ($p < 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

³ Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão (em base úmida).

⁴ Viscosidade dinâmica determinada a 25 °C e taxa de deformação de 306 s⁻¹.

⁵ Acidez total titulável (mg/100 ml de amostra, expressa em ácido cítrico).

Os valores encontrados para o pH apresentaram pouca variação entre si, ficando na faixa entre 7,7 e 7,8, demonstrando que a temperatura de calagem não influenciou este fator. Em relação à amostra controle, ocorreu uma diferença bastante significativa, o que era esperado, pois esta amostra não teve seu pH ajustado previamente com a adição de leite de cal, mantendo, portanto, o seu valor original de 5,07. Destaca-se que as amostras caleadas previamente apresentaram um aumento no valor do pH, ao redor de 0,5, durante o processo de clarificação, pois estas foram caleadas previamente até pH 7,2, conforme proposto na metodologia experimental.

Saska, Zossi e Liu (2010) encontraram uma redução no valor do pH de 0,17 e 0,34, para os processos de calagem realizados a 85 e 96 °C, respectivamente.

Eggleston, Monge e Pepperman (2002) ao compararem caldos caleados a 38 °C e 54 °C, encontraram um pequeno aumento no valor do pH do caldo clarificado em função da temperatura, ou seja, para a primeira condição, o valor médio obtido foi de 6,22, enquanto que para a segunda, o valor foi de 6,39.

Araújo (2007) aponta que em processos de clarificação que utilizam leite de cal como agente clarificante, o hidróxido de cálcio reage com sais provenientes da cana/campo produzindo hidróxidos fortes, os quais elevam o valor do pH. Para Steindl (2010), a manutenção do pH do caldo próximo à neutralidade evita a degradação alcalina dos açúcares redutores a ácidos orgânicos.

Eggleston, Monge e Ogier (2003) ao compararem os processos de calagem a frio e a quente em caldos de usinas do sul do EUA, encontraram que aproximadamente 27% menos cálcio era necessário no processo a quente, quando comparado ao processo a frio. Além disso, os autores encontraram valores de pH em caldos caleados a quente, cerca de 0,3 maiores que os encontrados nos caldos caleados a frio.

A possível variação entre os valores de pH do caldo caleado, de aproximadamente 0,5, antes e após a clarificação convencional pode ter ocorrido pelo fato do intervalo de tempo de 15 minutos, considerado para o contato entre o leite de cal e caldo de cana ter sido insuficiente, ou seja, provavelmente, o pH desejado de 7,2 foi obtido no caldo de cana apenas através da mistura mecânica

entre ambos. Considerando que, conforme indicado por Baikow (1982), o leite de cal apresenta muito cálcio em suspensão e pouco em solução, mais cálcio do que o requerido para se atingir efetivamente o pH de 7,2 pode ter sido adicionado ao caldo. Sendo assim, os valores encontrados durante os ensaios (entre 7,7 e 7,8) podem estar relacionados à posterior dissolução do cálcio. Além disso, Honig (1953) aponta que a solubilidade do hidróxido de cálcio diminui com o aumento da temperatura, o que pode, também, estar relacionado aos maiores valores de pH observados nos caldos caleados a 50 e 60 °C.

É importante destacar que o pH dos caldos clarificados não foi determinado imediatamente após o processo clarificação, pois as amostras foram congeladas para que as análises fossem realizadas posteriormente.

O pH alcalino encontrado para os caldos caleados sob diferentes temperaturas, provavelmente, afetou outros fatores com destaque para: sólidos solúveis, açúcares redutores totais, sacarose (pol), açúcares redutores, pureza aparente refratométrica e cor.

Os teores de sólidos solúveis ficaram próximos a 14,0 °Brix, o que era esperado, visto que todas as amostras (inclusive a controle) foram ajustadas para tal valor, conforme metodologia proposta no **item 3.2.4**. Diferença significativa a 95% de significância pôde ser observada entre as amostras caleadas a frio e sob condição intermediária de temperatura, pois os valores das primeiras ficaram em torno de 14,2 e 14,3 °Brix, enquanto que os das últimas ficaram próximos a 13,6 °Brix. Este comportamento está de acordo com o observado por Eggleston, Monge e Pepperman (2002), os quais encontraram uma pequena redução no teor de sólidos solúveis em caldos clarificados caleados a 54 °C, quando comparados a caldos clarificados caleados a 38 °C, destacando que açúcares (sacarose, glicose e frutose) podem ter sido removidos em função da precipitação das macromoléculas, induzida pelo calor.

Payne (1989) aponta que, em processos industriais, as perdas de açúcares e, por consequência, de sólidos solúveis, são em torno de 1% no processo de clarificação, pois tais sólidos são arrastados ao fundo dos decantadores pelo lodo formado. Portanto, ao se analisar os resultados obtidos para o volume de lodo

gerado para diferentes temperaturas de calagem, verifica-se que para as maiores temperaturas (50 e 60 °C), os volumes de lodo gerados foram maiores, fato que pode ter ocasionado um maior arraste de açúcares, resultando, dessa forma, em menores valores de sólidos solúveis nos processos sob condições intermediárias de temperatura, quando comparados aos processos a frio.

Dekker e Laubscher (1951) encontraram na torta de filtro, resultante da filtração do lodo da clarificação de diferentes usinas da África do Sul, perda média de sacarose próxima a 1,4% em relação ao peso da torta (em base úmida).

A redução no teor de sólidos solúveis, com o aumento na temperatura de calagem, pode, também, ter sido ocasionada pela degradação dos açúcares presentes no caldo sob condições alcalinas.

Os valores encontrados para os açúcares redutores, açúcares redutores totais, teor de sacarose (pol) e pureza aparente refratométrica para os caldos caleados apresentaram, basicamente, o mesmo comportamento, ou seja, não houve uma resposta linear em função da temperatura de calagem, visto que um aumento da temperatura não resultou, necessariamente, em um aumento ou redução dos seus respectivos valores. Vale destacar que, conforme as metodologias propostas, estes valores estão, de certo modo, relacionados, pois a mesma amostra (diferentes alíquotas do mesmo lote) foi utilizada para a determinação dos açúcares redutores e dos açúcares redutores totais.

Todas as amostras diferiram significativamente a 95% de significância, em relação aos açúcares redutores totais, sendo que o maior valor médio encontrado foi de 8,05%, para a amostra caleada a 30 °C, enquanto que os demais valores ficaram entre 7,4 e 7,7%. Observou-se, também, que o menor valor (7,39%) foi observado para o ensaio com calagem sob a maior temperatura (60 °C). Em relação à amostra controle, que apresentou valor médio de 8,37%, todas as amostras caleadas apresentaram valores médios menores.

A tendência de redução do teor de açúcares redutores totais das amostras caleadas em relação ao controle e entre as mesmas, em função do aumento de temperatura no processo de calagem, pode estar relacionada ao maior volume de

lodo gerado para as amostras caleadas sob temperaturas mais elevadas e à degradação de açúcares.

As amostras de caldo clarificado não diferiram significativamente a 95% de significância, em termos de massa específica, em função da temperatura de calagem, pois os valores encontrados situaram-se na faixa entre 1,055 e 1,056 g/cm³. Isto pode ter ocorrido pelo fato da temperatura de avaliação de tal fator ter sido a mesma para todas as amostras, ou seja, 20°C. Uma vez que a massa específica é influenciada pela temperatura, caso as amostras tivessem sido avaliadas nas respectivas temperaturas de calagem, provavelmente, os valores seriam diferentes, sendo que seriam esperados menores valores de massa específica para as maiores temperaturas.

Os valores encontrados de massa específica estão próximos ao proposto por Rein (2007), que é de 1,057 g/cm³, para uma solução pura de sacarose com 15% de concentração.

Em relação à viscosidade dinâmica, os valores encontrados para os caldos clarificados, caleados sob diferentes temperaturas, não diferiram entre si a 95% de significância, variando entre 3,03 e 3,06 cP. Além disso, os valores médios encontrados para os clarificados estão próximos ao encontrado para o caldo controle, que foi de 3,03 cP.

Esperava-se que a viscosidade do caldo controle fosse maior que as encontradas para os caldos clarificados, pois, conforme destacado por Clareto (2007), quanto maior a concentração de sólidos, maior a viscosidade e a densidade do fluido.

Em relação ao teor de sacarose (pol), todas as amostras diferiram significativamente, com exceção das amostras dos ensaios a 50 e 60°C, as quais não diferiram entre si. O maior valor foi encontrado para a amostra caleada a 30°C (5,64%), enquanto que o menor (4,99%) foi determinado para a calagem a 40°C. Em relação à amostra controle, todos os valores encontrados para os ensaios de clarificação convencional foram menores, pois esta apresentou valor médio de 6,69%.

Além da possível degradação alcalina da sacarose, provavelmente, os valores encontrados para os caldos clarificados, em termos de teor de sacarose, foram menores que o encontrado para o caldo controle, também, devido a perdas de açúcares nos lodos resultantes da clarificação, conforme apontado previamente para os açúcares redutores totais e sólidos solúveis.

Em relação à pureza aparente refratométrica, as amostras de caldos clarificados não diferiram significativamente a 95% de significância, com exceção da amostra caleada a 40°C, a qual apresentou o menor valor (35,2%). As demais, caleadas a 30, 50 e 60 °C, apresentaram valores bastante próximos (entre 39,4 e 40,4%), sendo que se observou uma tendência de aumento da pureza com o aumento da temperatura de calagem. Por outro lado, ao se compararem os caldos clarificados em relação ao caldo controle, constata-se uma redução bastante significativa na pureza, pois este último apresentou um valor médio de 47,9%.

Embora os valores absolutos encontrados para a pureza aparente refratométrica, tanto para os caldos clarificados, quanto para o caldo controle, sejam bem inferiores aos reportados na literatura (ABDEL-RAZIG et al., 2010; NOGUEIRA, VENTURINI FILHO, 2007), o comportamento dos valores de pureza em função da temperatura de calagem está de acordo com o proposto por Al-Farsi (2003), que ao avaliar o processo de clarificação do suco de tâmara para a obtenção de xarope, através de calagem a frio (25°C / pH 7,5) e a quente (60°C / pH 7,5), encontrou uma redução bastante significativa da pureza do caldo em relação ao caldo controle (sem tratamento clarificante). O autor relacionou a queda na pureza dos caldos à destruição de açúcares, favorecida pela alcalinidade do meio e pela temperatura elevada.

Todas as amostras diferiram significativamente, no que diz respeito aos açúcares redutores, sendo que os maiores valores médios (2,40 e 2,52%) foram obtidos, respectivamente, para as menores temperaturas de calagem (30 e 40°C). Além disso, observou-se uma tendência de queda de tais valores em função do aumento de temperatura de calagem, sendo que o menor valor foi observado para o caldo caleado a 60°C (1,90%). Ao se compararem os valores encontrados para as amostras caleadas em relação ao controle, observou-se que todas as amostras

apresentaram valores superiores em relação a esta, a qual apresentou um valor médio de 1,68%.

O aumento no teor de açúcares redutores em relação à amostra controle e a redução de tal teor com o aumento da temperatura de calagem está de acordo com o destacado por O'Donnell e Richards (1973), que apontam que a degradação alcalina da sacarose ocorre inicialmente de forma lenta, resultando em produtos reativos intermediários, com predominância de glicose e frutose e estes, posteriormente, degradam rapidamente a ácidos, com predominância para o lático. Portanto, provavelmente, ocorreu um aumento na concentração de açúcares redutores, em função da degradação alcalina da sacarose, ao se compararem os caldo controle e caleados, e uma redução no teor de açúcares redutores, em função do aumento da temperatura de calagem, devido à transformação destes em ácidos. Destaca-se, também, que o menor teor de açúcares redutores, dentre as amostras caleadas, obtido para a amostra caleada a 60°C, pode, também, estar relacionado ao maior volume de lodo gerado durante o processo de clarificação, ou seja, maior quantidade de açúcar pode ter sido eliminada junto ao lodo.

Os valores obtidos para a cor diferiram significativamente entre as amostras, com exceção para as temperaturas de calagem de 40 e 50°C, as quais não diferiram entre si. Os valores encontrados variaram de 13.604 a 15.873 U.I., sendo que o maior valor foi obtido para o caldo caleado a 40°C e o menor para a temperatura de 30°C. Ao se compararem os valores determinados para os caldos caleados em relação ao encontrado para o controle (17.344 U.I.), observa-se que seguem o comportamento esperado, ou seja, a calagem possibilitou uma menor cor, embora a redução desta não tenha sido tão acentuada. Já, ao se compararem apenas os valores dos caldos caleados entre si, constata-se que não estão de acordo com o esperado e com o apresentado na literatura, ou seja, maiores valores de temperatura de calagem não resultaram, necessariamente, em menores valores de cor.

Embora haja uma tendência de redução da cor ao se considerar a faixa entre 40 e 60°C, o valor de 30°C não seguiu o comportamento esperado, ou seja,

esperava-se que o maior valor de cor dentre as amostras caleadas fosse para a temperatura de 30°C.

Zossi, Hiuxia e Saska (2009), ao avaliarem amostras de caldos de cana submetidos a diferentes processos de clarificação, em relação à cor, encontraram para o processo de calagem a quente, com pH na faixa entre 7,0 e 8,0, uma redução de cerca de 32% no valor lido para a cor do caldo clarificado, ao compará-lo ao caldo controle (sem ser clarificado), sendo que os valores médios obtidos foram, respectivamente, de 9.766 e 14.367 U.I..

O aumento na formação de cor observado com o aumento na temperatura de calagem está de acordo com o apontado Eggleston, Monge e Pepperman (2002), que relacionam a formação de cor no caldo clarificado por calagem à degradação alcalina dos açúcares redutores, sendo que os mesmos indicam que tal reação é mais rápida, à medida que se aumenta a temperatura.

Ao se avaliarem os extremos de temperaturas de calagem (30 e 60°C), observam-se dois comportamentos distintos, no que diz respeito à formação de cor no caldo clarificado. Para a calagem a 30°C, provavelmente, ocorreu uma menor conversão da sacarose em açúcares redutores e destes em compostos coloridos, resultando em menor cor, quando comparado aos demais caldos caleados. Já, em relação à calagem a 60°C, a cor obtida foi menor que os valores indicados para 40 e 50°C, em função de haver menos açúcares redutores na solução, visto que ocorreu maior formação de lodo.

Em relação à turbidez, as amostras de caldos clarificados obtidos por calagem apresentaram pouca variação entre si (entre 253 e 284 NTU), sendo que os menores valores foram determinados para as temperaturas de calagem de 50 e 60°C, o que era esperado. Ao se comparar em relação ao valor indicado para o caldo controle (1.372 NTU), observa-se uma redução bastante significativa, o que está de acordo com o encontrado na literatura.

Eggleston, Monge e Pepperman (2002) relacionam a maior remoção de turbidez no processo a quente, quando comparado ao processo a frio, à maior velocidade de sedimentação dos flocos grandes formados, principalmente, sob temperaturas maiores de calagem.

As cinzas condutimétricas das amostras de caldos clarificados obtidos por calagem apresentaram pouca variação entre si (entre 0,15 e 0,17%), indicando que a temperatura de calagem teve pouca influência em tal fator. Em relação ao valor encontrado para a amostra controle (0,14%), as amostras caleadas apresentaram valores um pouco superiores.

Segundo Kumar et al. (2010), o valor de condutividade elétrica e, por consequência, das cinzas condutimétricas em caldos caleados, é maior do que em caldos não caleados, como, por exemplo, o caldo controle considerado neste trabalho, pelo fato da maior concentração de íons Ca^{+2} em solução. Mitra, Kumar e Sanyal (2009) indicaram uma relação linear entre a quantidade de leite de cal adicionada ao caldo de cana e a condutividade elétrica, ou seja, para uma maior concentração de leite de cal, observou-se uma maior condutividade.

Para a acidez total titulável, os caldos caleados não diferiram significativamente entre si, sendo que todos os valores encontrados foram iguais a 0,0 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra. Ao se compararem os caldos clarificados caleados ao caldo controle, verifica-se que houve diferença significativa, pois este apresentou acidez média de 34 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra. Embora tenha sido apontada a conversão da sacarose em açúcares redutores e destes, em ácidos, em meio alcalino e com aquecimento, o que resultaria em aumento da acidez titulável, o que se observou foi uma neutralização de tais ácidos através do excesso de íons hidroxila (-OH) em solução.

Vale destacar que diferenças entre os valores encontrados e os indicados em outros trabalhos, em termos absolutos, podem ter ocorrido em função de diferenças entre variedades, estágios de maturação, condições climáticas, condições do solo, formas de cultivo, etc..

4.5 Caracterização dos caldos permeados por processo de microfiltração

A caracterização físico-química dos caldos permeados obtidos através do processo de microfiltração está demonstrada na **Tabela 21**.

As metodologias utilizadas para a avaliação das características físico-químicas dos caldos permeados foram as mesmas que as utilizadas para a caracterização dos caldos clarificados por processo convencional, de forma a minimizar possíveis desvios em termos de resultados e interpretação dos mesmos.

As temperaturas utilizadas nos ensaios de microfiltração variaram em uma faixa próxima à utilizada no processo convencional, ou seja, as temperaturas do processo por microfiltração variaram entre 25,9 e 54,1°C, enquanto que as da clarificação convencional variaram entre 30 e 60°C. Sendo assim, é possível, também, minimizar algum tipo de desvio em termos de resultados e interpretação, que possa ocorrer em função das temperaturas de processamento.

Embora os valores para o caldo controle não tenham sido demonstrados na **Tabela 21**, sendo apenas indicados no **item 4.2**, os valores encontrados para o controle foram utilizados como base de referência para avaliar possíveis desvios ocorridos durante a microfiltração.

Tabela 21: Caracterização físico-química dos caldos permeados obtidos por microfiltração.¹

Determinações ²	Nº do ensaio (Temperatura / Pressão transmembrana)										
	1 (30 °C / 2,0 bar)	2 (50 °C / 2,0 bar)	3 (30 °C / 3,0 bar)	4 (50 °C / 3,0 bar)	5 (25,9 °C / 2,5 bar)	6 (54,1 °C / 2,5 bar)	7 (40 °C / 1,8 bar)	8 (40 °C / 3,2 bar)	9 (40 °C / 2,5 bar)	10 (40 °C / 2,5 bar)	11 (40 °C / 2,5 bar)
pH	5,16 ± 0,01 ^c	5,35 ± 0,02 ^a	5,25 ± 0,01 ^b	4,89 ± 0,02 ^j	4,99 ± 0,01 ^e	4,99 ± 0,03 ^e	5,06 ± 0,02 ^d	5,11 ± 0,01 ^{c,d}	5,11 ± 0,02 ^{c,d}	5,12 ± 0,00 ^{c,d}	5,22 ± 0,01 ^b
Sólidos solúveis (°Brix)	13,60 ± 0,00 ^e	13,80 ± 0,08 ^{c,d,e}	13,77 ± 0,09 ^{c,d,e}	14,40 ± 0,14 ^{a,b}	13,63 ± 0,05 ^{d,e}	14,30 ± 0,08 ^b	13,83 ± 0,05 ^{c,d,e}	14,63 ± 0,17 ^a	13,83 ± 0,05 ^{c,d,e}	13,70 ± 0,00 ^{c,d,e}	13,90 ± 0,08 ^{c,d}
Açúcares redutores totais (%)	8,31 ± 0,01 ^{b,c}	8,41 ± 0,04 ^a	8,24 ± 0,02 ^{c,d}	8,38 ± 0,01 ^{a,b}	8,37 ± 0,03 ^{a,b}	8,39 ± 0,02 ^{a,b}	8,08 ± 0,03 ^e	8,32 ± 0,01 ^{b,c}	8,20 ± 0,02 ^d	8,22 ± 0,02 ^d	8,21 ± 0,03 ^d
Massa específica (g/cm ³)	1,048 ± 0,000 ^e	1,050 ± 0,000 ^d	1,055 ± 0,000 ^{b,c}	1,055 ± 0,000 ^{b,c}	1,053 ± 0,000 ^c	1,055 ± 0,000 ^{b,c}	1,054 ± 0,000 ^{b,c}	1,057 ± 0,001 ^a	1,055 ± 0,001 ^{a,b,c}	1,054 ± 0,001 ^{b,c}	1,056 ± 0,001 ^{a,b}
Viscosidade dinâmica (cP) ³	2,70 ± 0,03 ^{b,c}	2,67 ± 0,05 ^c	2,73 ± 0,05 ^{b,c}	2,75 ± 0,03 ^b	2,76 ± 0,05 ^b	2,88 ± 0,09 ^a	2,90 ± 0,04 ^a	2,91 ± 0,03 ^a	2,91 ± 0,03 ^a	2,92 ± 0,04 ^a	2,91 ± 0,05 ^a
Sacarose (pol) (%)	6,65 ± 0,02 ^{d,e}	7,03 ± 0,04 ^a	6,60 ± 0,03 ^{a,f}	6,82 ± 0,01 ^b	6,79 ± 0,05 ^{b,c}	6,81 ± 0,02 ^b	6,30 ± 0,04 ^h	6,72 ± 0,02 ^{b,c,d}	6,51 ± 0,03 ^{f,g}	6,48 ± 0,03 ^g	6,54 ± 0,03 ^{f,g}
Pureza aparente refratométrica (%)	48,92 ± 0,15 ^{b,c}	50,95 ± 0,53 ^a	47,94 ± 0,12 ^{c,d}	47,39 ± 0,55 ^d	49,83 ± 0,52 ^{a,b}	47,60 ± 0,41 ^{c,d}	45,54 ± 0,37 ^f	45,90 ± 0,46 ^{a,f}	47,04 ± 0,07 ^{d,e}	47,30 ± 0,21 ^d	47,03 ± 0,17 ^{d,e}
Açúcares redutores (%)	1,66 ± 0,02 ^{b,c,d}	1,38 ± 0,00 ^g	1,64 ± 0,01 ^{c,d,e}	1,55 ± 0,01 ^f	1,58 ± 0,02 ^{a,f}	1,58 ± 0,02 ^{a,f}	1,78 ± 0,06 ^a	1,60 ± 0,02 ^{d,e,f}	1,70 ± 0,02 ^{b,c}	1,74 ± 0,01 ^{a,b}	1,67 ± 0,01 ^{b,c,d}
Cor (U.I.)	5.353 ± 33 ^f	6.285 ± 61 ^c	6.508 ± 16 ^c	8.644 ± 56 ^a	6.130 ± 120 ^{c,d}	4.275 ± 49 ^g	5.627 ± 17 ^{e,f}	6.934 ± 90 ^b	5.683 ± 29 ^{e,f}	5.818 ± 13 ^{d,e}	5.601 ± 113 ^{a,f}

Tabela 21: Caracterização físico-química dos caldos permeados obtidos por microfiltração (continuação).¹

Determinações ³	Nº do ensaio (Temperatura / Pressão transmembrana)										
	1 (30 °C / 2,0 bar)	2 (50 °C / 2,0 bar)	3 (30 °C / 3,0 bar)	4 (50 °C / 3,0 bar)	5 (25,9 °C / 2,5 bar)	6 (54,1 °C / 2,5 bar)	7 (40 °C / 1,8 bar)	8 (40 °C / 3,2 bar)	9 (40 °C / 2,5 bar)	10 (40 °C / 2,5 bar)	11 (40 °C / 2,5 bar)
Turbidez (NTU)	2,40 ± 0,1 ^c	1,80 ± 0,1 ^c	2,80 ± 0,1 ^c	7,67 ± 0,3 ^{b,c}	2,33 ± 0,2 ^c	4,66 ± 0,2 ^c	11,63 ± 2,1 ^{a,b}	6,00 ± 0,0 ^{b,c}	15,67 ± 0,5 ^a	12,33 ± 1,4 ^{a,b}	16,27 ± 0,4 ^a
Cinzas condutimétricas (%)	0,13 ± 0,00 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,14 ± 0,00 ^b	0,13 ± 0,01 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,15 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,00 ^a	0,14 ± 0,00 ^b
Acidez total titulável ⁴	30 ± 2,4 ^{a,b}	33 ± 2,5 ^{a,b}	28 ± 1,4 ^b	35 ± 1,2 ^a	33 ± 2,1 ^{a,b}	35 ± 1,2 ^a	32 ± 1,2 ^{a,b}	33 ± 0,5 ^{a,b}	33 ± 0,5 ^{a,b}	31 ± 0,9 ^{a,b}	34 ± 0,9 ^a

¹ Letras iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa entre as amostras a 95% de significância ($p < 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

² Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão (em base úmida).

³ Viscosidade dinâmica determinada a 25 °C e taxa de deformação de 306 s⁻¹.

⁴ Acidez total titulável (mg/100 ml de amostra, expressa em ácido cítrico).

Os valores de pH apresentaram pouca variação entre si, estando compreendidos na faixa entre 4,89, valor obtido para o ensaio 4 (50°C / 3,0 bar), e 5,35, indicado para o ensaio 2 (50°C / 2,0 bar); e em relação ao caldo controle (5,07).

Diante dos resultados encontrados para o pH, não é possível afirmar que a temperatura ou a pressão transmembrana, exerceram influência significativa em tal parâmetro, ou seja, maiores ou menores valores de pH não dependeram de maiores ou menores valores de temperatura ou pressão transmembrana.

Valores de pH para os caldos permeados próximos ao observado para o caldo controle eram esperados, visto que o caldo submetido ao processo de microfiltração não sofreu qualquer tipo de ajuste prévio do pH. Além disso, tal valor está relacionado aos grupos H⁺, que, por sua vez, são menores que os poros das membranas utilizadas nos ensaios, não sendo retidos pela mesma.

Carvalho, Silva e Pierucci (1998), ao avaliarem o processo de clarificação de suco de abacaxi pelos processos de ultrafiltração com membrana polimérica e de microfiltração com membranas polimérica e cerâmica, não verificaram que houve diferença significativa a 95 % de significância, em termos de pH, entre o caldo controle (sem tratamento clarificante) e os permeados obtidos por microfiltração e por ultrafiltração.

Padilla-Zakour e McLellan (1993) também não encontraram diferença significativa entre os valores de pH de suco de maçã previamente tratado com enzima pectinase (amostra controle) e o permeado resultante do processo de microfiltração com membrana cerâmica. Comportamento semelhante foi observado por Gaschi, Yamaji e Pereira (2007) durante a microfiltração de caldo de cana.

Em termos de sólidos solúveis, os caldos permeados apresentaram, também, pouca variação entre si, sendo que os valores ficaram compreendidos entre 13,63 °Brix, obtido para o ensaio 5 (25,9°C / 2,5 bar) e 14,63 °Brix, determinado para o ensaio 8 (40°C / 3,2 bar). Ao se compararem os valores dos permeados em relação ao caldo controle, verificou-se que os mesmos foram próximos a este, o qual apresentou valor de 13,97 °Brix.

Mesmo que de forma branda, ao se avaliarem os resultados dos caldos permeados, observou-se uma tendência de aumento do teor de sólidos solúveis em função de maiores temperaturas de processamento, destacando-se 50,0 e 54,1°C, utilizadas, respectivamente, nos ensaios 4 e 6.

A proximidade entre os valores indicados para o controle e para os clarificados pode estar relacionada ao fato do tamanho das moléculas de açúcares e sais, as quais são menores que os diâmetros dos poros das membranas de microfiltração, o que possibilita a passagem das mesmas através das membranas.

Venturini Filho, Dornier e Belleville (2003), ao estudarem a microfiltração tangencial do suco de laranja, encontraram que a temperatura não afetou a concentração de sólidos solúveis, visto que os valores encontrados foram muito próximos, seja da amostra controle em relação ao permeado, seja entre os permeados obtidos sob diferentes temperaturas de processamento.

Gaschi, Yamaji e Pereira (2007), durante a microfiltração do caldo de cana, obtiveram uma redução de aproximadamente 8,5% na concentração de sólidos solúveis, ao compararem a alimentação com 12,9 °Brix ao permeado com 11,8 °Brix.

Nandi, Das e Uppaluri (2011), ao clarificarem amostras de suco de laranja apenas previamente centrifugadas e previamente tratadas enzimaticamente e centrifugadas, através de microfiltração com membranas cerâmicas, afirmaram que, em termos de sólidos solúveis, não houve diferença significativa, para ambos os tipos de tratamentos prévios à microfiltração, entre as amostras processadas sob diferentes pressões transmembrana.

Os valores encontrados para os açúcares redutores totais para os permeados, assim como indicado para o pH e os sólidos solúveis, apresentaram pouca variação entre si, não sendo possível afirmar que a temperatura e/ou a pressão transmembrana exerceram efeito significativo nos teores determinados. Os valores variaram entre 8,08% (ensaio 7 – 40°C / 1,8 bar) e 8,41% (ensaio 2 – 50,0°C / 2,0 bar). Embora não possa ser indicado um efeito significativo da temperatura e da pressão transmembrana sobre o teor de açúcares redutores totais, os valores encontrados sugerem uma possível tendência em se obter

maiores concentrações destes açúcares em processamentos sob temperaturas maiores.

Os valores determinados para os permeados de açúcares redutores totais também foram próximos ao encontrado para a amostra controle, que foi de 8,37%.

Sabendo que os açúcares redutores totais englobam, basicamente, sacarose, glicose e frutose, assim como indicado previamente para pH e sólidos solúveis, o tamanho dos poros das membranas de microfiltração praticamente não exerceu qualquer efeito de retenção sobre estes compostos.

Castro, Abreu e Carioca (2007), durante a obtenção de suco clarificado de caju através de microfiltração com membrana cerâmica, não encontraram variação na concentração dos açúcares redutores totais.

Ao processarem suco de abacaxi previamente tratado com enzima pectinase, utilizando microfiltração, Laorko et al. (2010) encontraram diferença significativa a 95% de significância entre a amostra de suco controle, a qual foi tratada enzimaticamente e o permeado obtido a partir desta, sendo que a primeira apresentou valor médio de açúcares redutores totais de 13,35%, enquanto que as microfiltradas com membranas de 0,1 e 0,2 μm apresentaram, respectivamente, 12,58 e 12,66%.

Os valores de massa específica dos caldos permeados foram em torno de 1,055 g/cm^3 , os quais são iguais ao indicado para o caldo controle. Porém, diferenças significativas a 95% de significância foram observadas, principalmente, para os ensaios 1 (30°C / 2,0 bar), 2 (50°C / 2,0 bar) e 8 (40°C / 3,2 bar), os quais apresentaram, respectivamente, os seguintes valores: 1,048; 1,050 e 1,057 g/cm^3 . Contudo, não foi possível indicar que houve efeito significativo da temperatura e/ou da pressão transmembrana sobre tal parâmetro. Além disso, vale destacar que as amostras foram avaliadas sob uma mesma temperatura (20°C), o que pode ter contribuído para a proximidade dos valores. Caso as amostras fossem avaliadas sob suas respectivas temperaturas de ensaio de microfiltração, provavelmente, os valores de massa específica seriam menores para as maiores temperaturas.

Nandi, Uppaluri e Purkait (2011) não encontraram diferença significativa entre os valores de densidade, ao compararem amostras de suco de lima doce (suco fresco, centrifugado, tratado enzimaticamente, permeados de microfiltração com centrifugação prévia e permeados de microfiltração com tratamento enzimático prévio). Destaca-se que os autores obtiveram permeados com membranas de tamanhos de poros diferentes e com pressões transmembrana variadas, sendo que nem mesmo tais variações resultaram em valores de densidade diferentes.

Nandi, Das e Uppaluri (2011) também não encontraram diferença significativa entre os valores de densidade determinados para o suco fresco de laranja, permeados provenientes de suco previamente centrifugado e permeados obtidos a partir de suco com tratamento enzimático prévio. Não houve diferença significativa, também, nem mesmo entre permeados obtidos sob diferentes condições de pressão transmembrana.

Em relação à viscosidade dinâmica, os valores encontrados para os caldos permeados apresentaram pouca variação entre si, por volta de 0,2 cP, sendo que o maior valor (2,92 cP) foi observado para o ensaio 10 (40°C / 2,5 bar) e o menor (2,67 cP) para o ensaio 2 (50°C / 2,0 bar). Ao se compararem os valores para os caldos permeados em relação ao controle, constata-se que este último foi um pouco superior, quando comparado aos primeiros, com valor de viscosidade de 3,03 cP. Isto era esperado, devido à remoção do material em suspensão nos caldos submetidos à microfiltração.

Ressalta-se, também, que a viscosidade dinâmica dos caldos foi determinada sob uma mesma temperatura, ou seja, 25°C. Tal fato pode ter contribuído para que os resultados encontrados tenham sido próximos. Caso as determinações fossem realizadas sob as respectivas temperaturas dos ensaios de microfiltração, esperar-se-ia que maiores temperaturas resultassem em menores valores de viscosidade.

Vaillant et al. (2005), ao clarificarem por microfiltração com membranas cerâmicas suco de melão previamente tratado enzimaticamente, encontraram

diferença entre os valores de viscosidade determinados a 25°C, sendo que os valores médios foram: 2,8 mPa.s (alimentação) e 1,3 mPa.s (permeado).

Os teores de sacarose (pol) dos caldos permeados variaram entre 6,30%, para o ensaio 7 (40°C / 1,8 bar) e 7,03%, para o ensaio 2 (50°C / 2,0 bar). Em relação ao caldo controle, os valores encontrados para os permeados foram bastante próximos, pois este apresentou teor médio de sacarose (pol) de 6,69%.

Assim como apontado previamente para outros fatores, como sólidos solúveis e açúcares redutores totais, a sacarose, por ser constituída de molécula de tamanho reduzido (dissacarídeo), não foi retida pela membrana de microfiltração, resultando, dessa forma, em valores próximos entre os permeados; e entre estes em relação ao controle.

Para Carvalho, Silva e Pierucci (1998), houve diferença significativa, em relação à sacarose (pol), entre a amostra controle (antes da clarificação por membranas) e os permeados de suco de abacaxi obtidos por micro e ultrafiltração, pois a primeira apresentou uma concentração de 7,99 g/100 ml de amostra, enquanto que as últimas apresentaram valores de 7,31 e 7,05 g/100 ml, respectivamente.

Regiec (2004) não encontrou diferença significativa entre as concentrações de sacarose (pol) entre amostras de permeados de caldo de beterraba açucareira obtidos por microfiltração, utilizando membrana cerâmica, sob diferentes condições de temperatura.

Os valores encontrados para a pureza aparente refratométrica dos caldos permeados indicaram como maior valor o encontrado para o ensaio 2 (50°C / 2,0 bar) e como menores valores os obtidos para os ensaios 7 (40°C / 1,8 bar) e 8 (40°C / 3,2 bar), que foram, respectivamente, de 45,54 e 45,90%. Em relação ao caldo controle, os valores dos permeados pouco diferiram, pois o valor para este foi de 47,90%.

Gaschi, Yamaji e Pereira (2007), observaram uma pequena queda de pureza no caldo de cana, passando de 65,7% na alimentação para 63,8% no permeado.

Seres et al. (2008), ao estudarem o processo de ultrafiltração para xarope de beterraba a 60 °Brix, visando à produção de açúcar, com membrana cerâmica,

encontraram um pequeno aumento da pureza, passando de 98,9 a 99,7%. Os autores destacaram que tal aumento de pureza está relacionado ao tamanho dos poros da membrana (20 nm), que não retém moléculas de sacarose.

Regiec (2004) afirma que para se obter um caldo com um mínimo de queda de pureza, as membranas utilizadas devem apresentar valores de “cut-off” maiores que a massa molecular da sacarose (342 g/mol), destacando as membranas de micro e de ultrafiltração.

As concentrações de açúcares redutores, encontradas para os caldos permeados, situaram-se na faixa entre 1,38%, determinado para o ensaio 2 (50°C / 2,0 bar), e 1,78%, determinado para o ensaio 7 (40°C / 1,8 bar). Os valores indicados para os permeados foram próximos ao encontrado para o caldo controle (1,68%).

Diante dos resultados encontrados para os açúcares redutores, não foi possível indicar que houve um efeito significativo das temperaturas e das pressões transmembranas utilizados nos ensaios, ou seja, um aumento ou redução nos valores de tais variáveis não resultou, necessariamente, em aumento ou redução dos teores dos mesmos.

Além disso, os açúcares redutores, assim como indicado para os sólidos solúveis, sacarose (pol) e açúcares redutores totais, não foram retidos pelas membranas de microfiltração.

Durante a clarificação de vinho de arroz por microfiltração com membranas cerâmicas, Li et al. (2010) encontraram uma mínima diferença entre as concentrações de açúcares redutores, ao compararem a alimentação e os permeados.

Na determinação da cor dos caldos permeados, foram encontrados valores entre 4.275 U.I. para o ensaio 6 (54,1°C / 2,5 bar) e 8.644 U.I. para o ensaio 4 (50°C / 3,0 bar), o que indica que não necessariamente as maiores temperaturas resultaram em maiores valores de cor. Adicionalmente, de acordo com os valores da **Tabela 21**, a pressão transmembrana não exerceu efeito significativo, ao se compararem as amostras de caldos permeados, pois, assim como para a

temperatura, um aumento na pressão não resultou, obrigatoriamente, em aumento ou redução da cor.

Ao se compararem em relação à amostra controle, os caldos permeados exibiram valores de cor bastante inferiores, pois esta amostra apresentou valor de 17.344 U.I.. Esta redução significativa está de acordo com o encontrado na literatura.

Li et al. (2010) encontraram uma redução em torno de 38% no valor de cor do permeado em relação à cor do vinho de arroz antes de ser clarificado por microfiltração com membranas cerâmicas.

Nandi, Uppaluri e Purkait (2011) observaram uma melhora na cor do suco de lima doce, ao compararem os permeados obtidos em relação ao suco fresco e em relação a amostras de suco centrifugadas ou tratadas enzimaticamente e centrifugadas, as quais foram utilizadas como controle nos ensaios.

Steindl e Rackemann (2010), ao avaliarem o processo de filtração por membranas de caldo de cana clarificado, encontraram uma redução da cor em 13%, do permeado em relação ao caldo clarificado, para ambos os tipos de membranas utilizadas – cerâmica e polimérica. Segundo os autores, o nível de remoção da cor pareceu ser praticamente independente do tamanho nominal dos poros das diferentes membranas utilizadas.

Nogueira e Venturini Filho (2007), ao avaliarem a remoção de cor do caldo de cana através da clarificação com membranas cerâmicas por micro e ultrafiltração, encontraram uma redução da cor do caldo de 97,25%, ao compararem o caldo controle (sem tratamento clarificante prévio) em relação ao permeado obtido por microfiltração com membranas de 0,14 μm de poro; e uma redução de 98,57% durante o processo de ultrafiltração com membranas de 15 kD.

Os valores de turbidez determinados para os caldos permeados podem ser considerados bastante baixos, pois se situaram entre 1,80 NTU (ensaio 2 – 50°C / 2,0 bar) e 16,27 NTU (ensaio 11 – 40°C / 2,5 bar), principalmente, ao serem comparados em relação à amostra controle, que apresentou valor de 1.372 NTU. Dessa forma, a remoção de turbidez foi de aproximadamente 99%.

De acordo com os resultados indicados na **Tabela 21**, não foi possível se estabelecer uma relação direta entre a remoção de turbidez e a variação da temperatura e/ou da pressão transmembrana.

Segundo Carvalho, Silva e Pierucci (1998), a redução da turbidez dos permeados de suco de abacaxi em relação à alimentação chegou a valores na faixa entre 85,7 e 92,4%.

Steindl e Rackemann (2010) encontraram uma remoção de turbidez ao redor de 99% do caldo de cana previamente clarificado (alimentação), ao avaliarem os permeados obtidos para ambos os tipos de membranas utilizadas – cerâmica e polimérica.

Vaillant et al. (2005) encontraram uma redução de 99,98% na turbidez, ao compararem a alimentação com o permeado de suco de melão.

Nogueira e Venturini Filho (2007) observaram eficiência similar entre membranas de microfiltração (diâmetro de 0,14 μm) e de ultrafiltração (15 kD), no que diz respeito à remoção de turbidez do caldo de cana, tendo obtido taxas de 99,98 e 99,99%, para a micro e a ultrafiltração, respectivamente.

Para as cinzas condutimétricas, observou-se para os caldos permeados que, praticamente, não houve variação entre as amostras, uma vez que os valores estiveram entre 0,13 e 0,15%; além de serem próximos ao determinado para a amostra controle (0,14%).

A proximidade entre os valores era esperada, pois sendo as cinzas relacionadas à presença de sais e de íons em solução, a retenção destes por parte das membranas de microfiltração praticamente não ocorreu, em virtude do tamanho dos poros de tais membranas.

Ghosh e Balakrishnan (2003), ao realizarem teste piloto de ultrafiltração de caldo de cana previamente clarificado, não encontraram diferença significativa entre a condutividade elétrica da alimentação e do permeado, que foram de 4,07 e 4,05 mS, respectivamente. Destaca-se que a condutividade elétrica é o principal fator utilizado na determinação do teor de cinzas condutimétricas, conforme destacado por Centro de Tecnologia Canavieira (2005).

Ao avaliar a microfiltração tangencial de vinhaça com membranas cerâmicas, Trevisoli (2010) verificou uma ligeira redução da condutividade elétrica e, por consequência, do teor de cinzas condutimétricas, ao comparar amostra de vinhaça em água 50% (v/v) em relação a permeados obtidos sob diferentes condições experimentais, destacando que esta redução deveu-se ao fato das membranas terem retido componentes eletricamente condutores presentes na solução. Além disso, o autor destacou que os valores encontrados de condutividade para os permeados praticamente não variaram entre si.

Os valores de acidez total titulável dos permeados estiveram compreendidos entre 28 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra (ensaio 3 – 30°C / 3,0 bar) e 35 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra (ensaios 4 e 6, respectivamente, 50°C / 3,0 bar e 54,1°C / 2,5 bar).

Embora não seja possível indicar uma influência direta pelo aumento da temperatura e da pressão transmembrana nos valores de acidez total titulável, observa-se, diante dos resultados encontrados, que existe uma possível tendência de aumento da acidez em função do aumento da temperatura de processamento.

Ao se compararem as amostras de caldos permeados em relação ao caldo controle, constata-se que os valores estiveram próximos, pois a amostra controle apresentou acidez de 34 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra.

Venturini Filho et al. (2003), ao avaliarem o processo de microfiltração tangencial de suco de laranja, constataram que para diferentes temperaturas de processamento não houve variação significativa na acidez total titulável entre a alimentação e o respectivo permeado.

Durante a microfiltração de suco de maracujá previamente tratado enzimaticamente, De Paula et al. (2002) verificaram que não houve diferença significativa, em termos de acidez total titulável, entre o suco de maracujá “*in natura*”, suco hidrolisado (controle) e o permeado.

4.6 Caracterização dos caldos retentados por processo de microfiltração

As características físico-químicas dos caldos retentados obtidos através do processo de microfiltração estão demonstradas na **Tabela 22**.

As metodologias utilizadas para a avaliação dos caldos retentados foram as mesmas utilizadas para a caracterização dos caldos clarificados por processo convencional e dos permeados por microfiltração.

Embora os valores para o caldo controle não tenham sido demonstrados na **Tabela 22**, sendo apenas indicados no **item 4.2**, os valores para o caldo controle foram utilizados como base de referência para avaliar possíveis desvios.

Tabela 22: Caracterização físico-química dos caldos retentados obtidos por microfiltração.¹

Determinações ²	Nº do ensaio (Temperatura / Pressão transmembrana)										
	1 (30 °C / 2,0 bar)	2 (50 °C / 2,0 bar)	3 (30 °C / 3,0 bar)	4 (50 °C / 3,0 bar)	5 (25,9 °C / 2,5 bar)	6 (54,1 °C / 2,5 bar)	7 (40 °C / 1,8 bar)	8 (40 °C / 3,2 bar)	9 (40 °C / 2,5 bar)	10 (40 °C / 2,5 bar)	11 (40 °C / 2,5 bar)
pH	5,25 ± 0,01 ^b	5,32 ± 0,02 ^a	5,18 ± 0,01 ^c	4,98 ± 0,00 ^{e,f}	4,97 ± 0,01 ^{e,f}	5,05 ± 0,01 ^d	4,97 ± 0,02 ^{e,f}	5,34 ± 0,02 ^a	5,02 ± 0,02 ^{d,e}	4,95 ± 0,04 ^f	5,05 ± 0,02 ^d
Sólidos solúveis (°Brix)	14,37 ± 0,12 ^{b,c}	14,43 ± 0,05 ^{b,c}	14,73 ± 0,05 ^a	14,90 ± 0,00 ^a	14,27 ± 0,05 ^c	14,90 ± 0,00 ^a	14,77 ± 0,05 ^a	14,87 ± 0,12 ^a	14,77 ± 0,05 ^a	14,50 ± 0,00 ^b	14,93 ± 0,05 ^a
Açúcares redutores totais (%)	7,94 ± 0,04 ^d	8,03 ± 0,02 ^d	7,94 ± 0,02 ^d	8,04 ± 0,03 ^d	7,95 ± 0,01 ^d	7,95 ± 0,03 ^d	8,87 ± 0,05 ^{a,b}	8,24 ± 0,03 ^c	8,74 ± 0,05 ^b	8,98 ± 0,07 ^a	8,87 ± 0,03 ^{a,b}
Massa específica (g/cm ³)	1,055 ± 0,001 ^{e,f}	1,056 ± 0,001 ^{d,e,f}	1,058 ± 0,001 ^{a,b,c}	1,060 ± 0,001 ^a	1,057 ± 0,000 ^{c,d,e}	1,058 ± 0,001 ^{a,b,c,d}	1,058 ± 0,001 ^{a,b,c}	1,059 ± 0,001 ^{a,b}	1,058 ± 0,001 ^{b,c,d}	1,057 ± 0,000 ^{c,d,e}	1,059 ± 0,001 ^{a,b}
Viscosidade dinâmica (cP) ³	2,77 ± 0,03 ^c	2,81 ± 0,03 ^{b,c}	2,92 ± 0,04 ^{b,c}	2,88 ± 0,05 ^{a,b,c}	2,87 ± 0,04 ^{a,b,c}	2,90 ± 0,08 ^{a,b}	2,94 ± 0,04 ^a	2,92 ± 0,04 ^{a,b}	2,93 ± 0,03 ^a	2,94 ± 0,03 ^a	2,90 ± 0,05 ^{a,b}
Sacarose (pol) (%)	5,87 ± 0,04 ^d	6,54 ± 0,02 ^b	6,03 ± 0,04 ^d	6,53 ± 0,03 ^b	5,96 ± 0,08 ^d	6,28 ± 0,03 ^c	6,80 ± 0,08 ^a	6,69 ± 0,02 ^{a,b}	6,65 ± 0,06 ^{a,b}	6,83 ± 0,09 ^a	6,70 ± 0,03 ^{a,b}
Pureza aparente refratométrica (%)	40,86 ± 0,61 ^e	45,34 ± 0,24 ^{c,d}	40,95 ± 0,29 ^e	43,83 ± 0,22 ^d	41,78 ± 0,48 ^e	42,15 ± 0,19 ^e	46,08 ± 0,58 ^{b,c}	45,03 ± 0,54 ^{c,d}	45,01 ± 0,30 ^{c,d}	47,13 ± 0,60 ^{a,b}	44,84 ± 0,33 ^{c,d}
Açúcares redutores (%)	2,07 ± 0,02 ^{a,b}	1,48 ± 0,01 ^e	1,91 ± 0,02 ^c	1,51 ± 0,00 ^e	1,99 ± 0,07 ^{b,c}	1,67 ± 0,00 ^d	2,07 ± 0,03 ^{a,b}	1,55 ± 0,01 ^e	2,09 ± 0,02 ^{a,b}	2,15 ± 0,01 ^a	2,17 ± 0,04 ^a
Cor (U.I.)	37.621 ± 306 ^{b,c}	36.854 ± 397 ^{c,d}	37.920 ± 374 ^b	37.219 ± 201 ^{b,c}	31.056 ± 262 ^f	38.181 ± 117 ^b	35.661 ± 312 ^d	43.644 ± 146 ^a	34.358 ± 319 ^e	33.802 ± 262 ^e	33.855 ± 361 ^e

Tabela 22: Caracterização físico-química dos caldos retentados obtidos por microfiltração (continuação).¹

Determinações ³	Nº do ensaio (Temperatura / Pressão transmembrana)										
	1 (30 °C / 2,0 bar)	2 (50 °C / 2,0 bar)	3 (30 °C / 3,0 bar)	4 (50 °C / 3,0 bar)	5 (25,9 °C / 2,5 bar)	6 (54,1 °C / 2,5 bar)	7 (40 °C / 1,8 bar)	8 (40 °C / 3,2 bar)	9 (40 °C / 2,5 bar)	10 (40 °C / 2,5 bar)	11 (40 °C / 2,5 bar)
Turbidez (NTU)	2.614 ± 16,0 ^d	2.214 ± 4,9 ^g	3.221 ± 9,4 ^a	2.734 ± 11,7 ^c	2.828 ± 13,5 ^b	1.439 ± 9,0 ^j	2.045 ± 46,9 ^h	2.747 ± 7,0 ^c	2.380 ± 46,9 ^f	1.936 ± 6,3 ⁱ	2.534 ± 7,8 ^e
Cinzas condutimétricas (%)	0,13 ± 0,00 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,14 ± 0,00 ^b	0,13 ± 0,00 ^c	0,13 ± 0,00 ^c	0,14 ± 0,00 ^b	0,13 ± 0,00 ^c	0,15 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,00 ^a	0,14 ± 0,00 ^b
Acidez total titulável ⁴	33 ± 1,2 ^d	36 ± 1,4 ^{b,c,d}	35 ± 0,5 ^{c,d}	41 ± 2,4 ^{a,b}	42 ± 1,4 ^a	38 ± 2,1 ^{a,b,c,d}	39 ± 0,8 ^{a,b,c}	36 ± 1,2 ^{b,c,d}	40 ± 0,5 ^{a,b,c}	39 ± 1,4 ^{a,b,c}	41 ± 0,0 ^{a,b}

¹ Letras iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa entre as amostras a 95% de significância ($p < 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

² Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão (em base úmida).

³ Viscosidade dinâmica determinada a 25 °C e taxa de deformação de 306 s⁻¹.

⁴ Acidez total titulável (mg/100 ml de amostra, expressa em ácido cítrico).

Ao se avaliarem os valores encontrados para o pH dos retentados, observa-se que estes apresentaram pouca variação entre si, situando-se na faixa entre 4,95, valor obtido para o ensaio 10 (40°C / 2,5 bar), e 5,34, determinado para o ensaio 8 (40°C / 3,2 bar). Em relação ao caldo controle, constata-se que os valores médios dos retentados estão próximos ao indicado para este, que foi de 5,07.

Diante dos resultados encontrados, não é possível afirmar que nem a temperatura, nem a pressão transmembrana, exerceram influência significativa sobre tal parâmetro, ou seja, maiores ou menores valores de pH não dependeram de maiores ou menores valores de temperatura ou pressão transmembrana.

Valores de pH para os caldos retentados próximos ao observado para o caldo controle eram esperados, visto que o caldo submetido ao processo de microfiltração não sofreu qualquer tipo de ajuste prévio do pH.

Venturini Filho et al. (2003) observaram que não houve diferença significativa entre os valores de pH, ao se compararem os retentados de suco de laranja às respectivas alimentações, para diferentes temperaturas, sob mesma pressão transmembrana (2,5 bar) e mesma velocidade tangencial.

Os teores de sólidos solúveis dos retentados apresentaram, também, pouca variação entre si, sendo que os valores situaram-se entre 14,27 °Brix, obtido para o ensaio 5 (25,9°C / 2,5 bar), e 14,93 °Brix, encontrado para o ensaio 11 (40°C / 2,5 bar). Em relação ao caldo controle, observou-se que todas as amostras de retentados apresentaram valores superiores a esta, pois, para a mesma, foi encontrado um valor de 13,97 °Brix.

Os valores determinados para os sólidos solúveis dos retentados, acima do indicado para o controle, sugerem que pode ter havido uma pequena concentração de sólidos solúveis na fração do retentado, como o resultado de um possível efeito de barreira proporcionado pelas partículas retidas pelas membranas.

Padilla-Zakour e McLellan (1993), ao realizarem a microfiltração de suco de maçã, observaram um pequeno aumento na concentração de sólidos solúveis, ao

compararem a alimentação em relação ao retentado, sendo que os valores médios obtidos foram de 12,7 °Brix para o primeiro e de 13,2 °Brix para o último.

Matta, Moretti e Cabral (2004) também encontraram um leve aumento na concentração de sólidos solúveis no retentado em relação à alimentação, ao processarem suco de acerola. Comportamento semelhante foi observado por Ongaratto e Viotto (2009), ao realizarem a clarificação de suco de pitanga através de micro e ultrafiltração.

Em termos de açúcares redutores totais, os retentados apresentaram valores entre 7,94% (ensaios 1 e 3, respectivamente, 30°C / 2,0 bar e 30°C / 3,0 bar) e 8,98% (ensaio 10 – 40°C / 2,5 bar), sendo que se observou uma tendência para valores maiores de açúcares redutores totais para a temperatura de 40°C, independentemente da pressão transmembrana considerada.

Em relação ao caldo controle, observou-se que os valores dos retentados foram próximos, pois o valor deste foi de 8,37%.

Clareto (2007), durante ensaio de microfiltração com polpa de goiaba previamente hidrolisada, utilizando membranas cerâmicas, encontrou diferença significativa entre a alimentação e o retentado, em termos de açúcares redutores totais, sendo que a concentração média da primeira foi de 7,67%, enquanto que a da última foi de 8,25%.

Ao se avaliarem os valores encontrados para a massa específica dos retentados, constatou-se que os valores foram acima que o indicado para o caldo controle, que foi de 1,055 g/cm³, visto que os valores dos retentados variaram entre 1,055 e 1,060 g/cm³, o que pode estar relacionado à presença de grande quantidade de sólidos que foram retidos pelas membranas de microfiltração.

Diante dos resultados de massa específica dos retentados, constata-se que nem a temperatura de processamento, nem a pressão transmembrana exerceram influência significativa em tal fator. Além disso, as amostras foram avaliadas sob a mesma temperatura (20°C), o que contribuiu para que os resultados fossem próximos.

Vaillant et al. (1999), ao avaliarem o processo de microfiltração de suco de maracujá previamente tratado enzimicamente, em membrana cerâmica,

observaram que não houve diferença entre os valores médios determinados para os retentados a um fator de concentração (FC) de 3,0 e os valores de alimentação.

Yazdanshenas et al. (2010), ao processarem por ultrafiltração suco de maçã previamente tratado enzimaticamente, encontraram um pequeno aumento na densidade do retentado em relação à alimentação.

Os valores de viscosidade dinâmica dos retentados foram baixos, com variação entre 2,77 cP (ensaio 1 – 30°C / 2,0 bar) e 2,94 cP (ensaios 7 e 10, respectivamente, 40°C / 1,8 bar e 40°C / 2,5 bar), sendo que foram menores que o indicado para o caldo controle (3,03 cP), o que não condiz com o esperado, uma vez que os retentados apresentaram maior quantidade de sólidos que o caldo controle.

Assim como o indicado para a massa específica, os retentados foram avaliados sob uma mesma temperatura (25°C), o que contribuiu para que os valores fossem próximos.

Cisse et al. (2005), durante processo de microfiltração de suco de laranja com membranas cerâmicas, encontraram que a viscosidade do retentado, a um fator de concentração (FC) de 3,5, foi um pouco superior à da alimentação, sendo que os respectivos valores foram de 1,7 e de 1,1 mPa.s, a 25 °C.

Wang, Wei e Yu (2005) observaram valores de viscosidade aparente significativamente maiores para os retentados de suco de pessegueiro-bravo obtidos a um fator de concentração (FC) de 4,0, para diferentes temperaturas, ao compará-los ao da alimentação.

Os teores de sacarose (pol) dos retentados variaram na faixa entre 5,87% (ensaio 1 – 30°C / 2,0 bar) e 6,83% (ensaio 10 – 40°C / 2,5 bar), sendo que não foi possível estabelecer uma relação direta entre as temperaturas e as pressões transmembrana utilizadas nos processamentos em relação aos teores de sacarose. Comparando-se a amostra controle em relação aos retentados, observou-se que o valor da primeira (6,69%) está dentro da faixa previamente destacada para os últimos, embora algumas amostras de retentado, como as dos

ensaios 1 (30°C / 2,0 bar) e 5 (25,9°C / 2,5 bar), tenham apresentado teores de sacarose bem inferiores ao da amostra controle, respectivamente, 5,87 e 5,96%.

Cisse et al. (2005) observaram que a concentração de sacarose no retentado, obtida a fator de concentração (FC) de 3,5, foi muito próxima à observada para a alimentação, durante o processamento de suco de laranja, pois os valores médios foram de 494 g/kg de sólidos solúveis totais para o retentado, enquanto que para a alimentação foi de 491 g/kg.

Vaillant et al. (2005) determinaram uma concentração média de 358 g/kg de sólidos solúveis totais para o retentado, obtido a partir de suco de melão previamente tratado enzimaticamente. Este valor, embora próximo, foi um pouco acima do indicado para a alimentação, que foi de 329 g/kg.

Na determinação da pureza aparente refratométrica dos retentados, verificou-se uma faixa ampla de variação, pois os resultados variaram de 40,86% para ensaio 1 (30°C / 2,0 bar) a 47,13% para o ensaio 10 (40°C / 2,5 bar), sendo este último valor próximo ao determinado para o caldo controle (47,90%).

Assim como indicado para a determinação da sacarose (pol), não foi possível determinar uma influência significativa da temperatura e da pressão transmembrana sobre os valores de pureza.

Hinkova et al. (2002) avaliaram por micro e ultrafiltração o processo de clarificação de suco de beterraba bruto através de membranas cerâmicas e observaram uma queda de pureza ao compararem o caldo bruto (alimentação), que apresentou uma pureza entre 88,5 e 91,0%, em relação aos retentados, os quais apresentaram valores de 87-88% a 30 °C e de 86-87% a 50 °C.

Ghosh e Balakrishnan (2003) observaram durante ensaios de ultrafiltração de caldo de cana previamente clarificado que os valores de pureza da alimentação e do retentado pouco diferiram, sendo que tal diferença variou entre 0,5 e 1,0%, sendo maior para a alimentação.

Em relação aos açúcares redutores, observou-se que os valores para os retentados variaram entre 1,48% (ensaio 2 – 50°C / 2,0 bar) e 2,17% (ensaio 11 – 40°C / 2,5 bar), sendo que o valor determinado para o caldo controle (1,68%) está dentro da faixa previamente destacada.

Embora os valores tenham variado pouco entre si, vale destacar que os menores valores de açúcares redutores foram obtidos, em geral, para temperaturas elevadas de processamento (50,0 e 54,1°C).

Nogueira e Venturini Filho (2007) encontraram valores bastante próximos, em termos de açúcares redutores, ao compararem a alimentação e o retentado, tanto na microfiltração, quanto na ultrafiltração do caldo de cana, uma vez que no processamento por microfiltração, os valores foram de 0,59 e de 0,55 g de glicose/100 ml de amostra, respectivamente, para a alimentação e para o retentado.

A cor dos retentados apresentou valores altos, conforme era esperado, principalmente, ao serem comparados em relação ao controle. Os valores encontrados para os retentados variaram de 31.056 U.I., determinado para o ensaio 5 (25,9°C / 2,5 bar) a 43.644 U.I., obtido para o ensaio 8 (40°C / 3,2 bar). Estes valores, conforme citado previamente, são superiores ao encontrado para o caldo controle, que foi de 17.344 U.I..

É importante destacar que o menor valor indicado para o retentado foi obtido para a condição de menor temperatura de processamento, enquanto que o maior valor foi obtido para a maior pressão.

Cisse et al. (2005) encontraram um valor médio de cor significativamente maior, para o retentado a um fator de concentração (FC) de 3,5, quando comparado à alimentação, ao processarem suco de laranja por microfiltração.

Comportamento semelhante ao demonstrado acima foi observado por Wang, Wei e Yu (2005) durante a microfiltração de suco de pessegueiro-bravo (*Prunus myrtifolia*), pois os valores determinados para a cor dos retentados (a um fator de concentração de 4,0) foram superiores ao indicado para a alimentação, para as diferentes temperaturas avaliadas.

A turbidez dos retentados apresentou valores entre 1.439 NTU (ensaio 6 – 54,1°C / 2,5 bar) e 3.221 NTU (ensaio 3 – 30°C / 3,0 bar), cujos valores foram superiores ao determinado para o caldo controle (1.372 NTU), embora tal valor tenha sido próximo ao indicado para o ensaio 6.

Apesar do menor valor de turbidez ter sido indicado para o ensaio que processou o caldo sob a maior temperatura, outros valores obtidos para temperaturas elevadas, como a 50°C, não permitiram afirmar que maiores temperaturas resultaram, obrigatoriamente, em menores valores de turbidez. Em relação à pressão transmembrana, não foi possível afirmar que houve uma relação direta entre a pressão utilizada e os valores de turbidez obtidos.

Vaillant et al. (2005), ao clarificarem por microfiltração suco de melão previamente tratado enzimaticamente, observaram valores de turbidez no retentado (a um fator de concentração de 3,0) muito superiores ao encontrado para a alimentação, respectivamente, 9.000 e 3.000 NTU, sendo que os autores relacionaram tal fato ao conteúdo de polpa do produto. Além disso, os autores destacaram uma relação linear entre o fator de concentração e a turbidez do retentado, ou seja, aumentando-se tal fator, aumenta-se a turbidez.

As cinzas condutimétricas dos retentados praticamente não variaram entre si, pois os valores situaram-se entre 0,13 e 0,15%. Além disso, não variaram em relação ao caldo controle, que apresentou valor de 0,14%. Portanto, não foi possível indicar qualquer tipo de influência das temperaturas e das pressões transmembrana utilizados durante os ensaios em relação aos teores de cinzas.

Ghosh e Balakrishnan (2003), durante ensaios de ultrafiltração de caldo de cana previamente clarificado, não encontraram diferença significativa entre a condutividade elétrica da alimentação e do retentado, que foram de 4,07 e 4,09 mS, respectivamente. Sendo assim, não houve diferença em termos de cinzas condutimétricas.

Os valores de acidez total titulável dos retentados estiveram compreendidos na faixa entre 33 e 42 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra, obtidos, respectivamente, para os ensaios 1 (30°C / 2,0 bar) e 5 (25,9°C / 2,5 bar). O valor de 34 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra, determinado para o caldo controle, foi próximo ao indicado para o limite inferior da faixa previamente destacada para os retentados.

Dessa forma, observa-se uma pequena tendência de aumento da acidez nos retentados como resultado do processo de microfiltração.

Venturini Filho et al. (2003) não encontraram diferença significativa a 95% de significância em relação à acidez total titulável, ao compararem as alimentações e os retentados obtidos durante ensaios de microfiltração tangencial do suco de laranja. Segundo os autores, os ensaios foram realizados sob diferentes temperaturas, sendo que não houve uma relação direta entre os valores de acidez total titulável e as temperaturas utilizadas.

Vaillant et al. (1999) também não encontraram diferença significativa, no que diz respeito à acidez total titulável, ao compararem os valores médios obtidos para suco de maracujá sem tratamento enzimático prévio, com tratamento e o retentado obtido a um fator de concentração (FC) de 3,0, durante ensaios de microfiltração.

4.7 Comparação entre permeados e retentados

Ao se compararem os permeados e os retentados resultantes do processo de microfiltração sob diferentes condições de temperatura e de pressão transmembrana, em relação às características físico-químicas, observa-se que alguns fatores avaliados, praticamente, não diferiram, com destaque para: pH, açúcares redutores totais, viscosidade dinâmica, sacarose (pol) e cinzas condutimétricas. Entretanto, alguns fatores apresentaram diferenciação pequena ou moderada entre permeados e retentados, enquanto que outros se diferenciaram de forma bastante expressiva.

Os fatores considerados com diferenciação pequena ou moderada foram: o teor de sólidos solúveis, massa específica, pureza aparente refratométrica, açúcares redutores e acidez total titulável.

As amostras de retentados apresentaram, em geral, teores de sólidos solúveis um pouco acima em relação aos permeados, chegando a uma superioridade de cerca de 1,0 °Brix, conforme observado para os ensaios 3 (30°C / 3,0 bar) e 11 (40°C / 2,5 bar).

Em relação à massa específica, os valores observados para permeados e retentados foram muito próximos, sendo que os retentados apresentaram valores cerca de 0,002 g/cm³ superiores aos permeados.

A pureza aparente refratométrica dos permeados foi, em geral, superior à encontrada para as amostras de retentados, chegando a uma diferença de cerca de 8%, conforme observado para os ensaios 1 (30°C / 2,0 bar) e 5 (25,9°C / 2,5 bar).

Os teores de açúcares redutores dos retentados foram, em grande maioria, superiores aos encontrados para os permeados, chegando a uma diferença de aproximadamente 0,4%, conforme observado para as amostras 1 (30 °C / 2,0 bar), 5 (25,9 °C / 2,5 bar) e (40 °C / 2,5 bar).

A acidez total titulável dos retentados foi um pouco superior, quando comparada à observada para as amostras de permeados, sendo que os primeiros apresentaram valores em torno de 38 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra, enquanto que os últimos apresentaram valores próximos a 32 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra.

Os fatores considerados com variação bastante expressiva foram: cor e turbidez.

A cor de todos os retentados foi muito superior à observada para todos os permeados, visto que os primeiros apresentaram valores próximos a 36.500 U.I., enquanto os últimos tiveram valores da ordem de 6.000 U.I..

A turbidez também exibiu grande diferenciação entre permeados e retentados, pois os permeados apresentaram valores entre 2 e 20 NTU, enquanto que os retentados tiveram valores próximos a 2.400 NTU.

Padilla-Zakour e McLellan (1993), durante o processo de microfiltração de suco de maçã, observaram que os valores médios da alimentação, do permeado e do retentado, em termos de concentração de sólidos solúveis, apresentaram pouca variação entre si, sendo que o retentado apresentou um valor levemente acima (13,23 °Brix), ao ser comparado à alimentação e ao permeado, cujos valores foram, respectivamente, 12,70 e 12,5 °Brix. Em relação ao pH, os autores encontraram resultados iguais, tendo sido determinado o valor de 3,61. Já, em

relação à turbidez, as diferenças foram bastante acentuadas, variando entre >> 180 NTU para o retentado e 0,23 NTU para o permeado.

Venturini Filho et al. (2003), ao estudarem a microfiltração tangencial do suco de laranja, observaram que a temperatura de processamento não promoveu alterações nas propriedades físico-químicas das alimentações, permeados e retentados, no que diz respeito ao pH, acidez total titulável e teor de sólidos solúveis.

Wang, Wei e Yu (2005) não detectaram diferenças significativas a 95% de significância, em termos de pH e de densidade, ao avaliarem amostras das alimentações, dos permeados e dos retentados obtidos durante a microfiltração de suco de pessegueiro-bravo (*Prunus myrtifolia*), sob diferentes condições de temperatura (entre 10 e 40°C). Em relação à cor, os autores encontraram valores de luminosidade (L*) muito maiores para os permeados, quando comparados aos retentados obtidos a um fator de concentração (FC) de 4,0.

Ao compararem os valores da alimentação, do permeado e do retentado do caldo de cana microfiltrado, Nogueira e Venturini Filho (2007) observaram que não houve diferença entre os valores de sólidos solúveis, relacionando isto ao fato de tal fração ser composta por moléculas suficientemente pequenas, que atravessam os poros das membranas de microfiltração. Além disso, segundo os autores, como a microfiltração não alterou as concentrações de sólidos solúveis e de sacarose (pol), não houve diferença de pureza entre a alimentação, o permeado e o retentado.

Nogueira e Venturini Filho (2007) também encontraram valores similares de açúcares redutores e de sacarose (pol) na alimentação, no permeado e no retentado, sendo que os mesmos indicaram que não houve hidrólise da sacarose. Em relação à cor, os autores apontaram valores próximos entre a alimentação e o retentado, enquanto que o permeado apresentou valor de cor aproximadamente 97% menor que a alimentação. Em termos de turbidez, os valores encontrados para a alimentação e para o retentado foram próximos, sendo o primeiro levemente superior ao último. Já, para o permeado, o valor foi cerca de 99,9% menor que o da alimentação.

Vaillant et al. (1999), ao avaliarem o processo de microfiltração de suco de maracujá previamente tratado enzimaticamente, verificaram que os valores médios das concentrações de sólidos solúveis foram próximos ao se compararem a alimentação e o retentado, a fator de concentração (FC) de 3,0, enquanto que o valor encontrado para o permeado foi ligeiramente inferior a estes. O mesmo comportamento foi observado para a viscosidade a 20 °C. Em relação a outros fatores, como a acidez total titulável, o pH, a sacarose (pol), os açúcares redutores e a densidade; os valores da alimentação, do permeado e do retentado foram muito próximos.

4.8 Comparação entre caldos clarificados por processo convencional e permeados por microfiltração

A comparação entre caldos clarificados por processo convencional e permeados por microfiltração, em relação a diferentes características físico-químicas, sob diferentes condições de temperatura e de pressão transmembrana, pode ser classificada da seguinte forma:

- Sem variação ou com variação pequena;
- Variação moderada;
- Variação acentuada.

No grupo referente à sem variação ou com variação pequena, podem ser enquadrados os seguintes fatores: sólidos solúveis, massa específica e cinzas condutimétricas. No grupo de variação moderada, destacam-se os açúcares redutores totais, a viscosidade dinâmica e os açúcares redutores. Já, dentre os com variação acentuada, enquadram-se: pH, sacarose (pol), pureza aparente refratométrica, cor, turbidez e acidez total titulável.

O teor de sólidos solúveis apresentou pouca ou praticamente nenhuma variação, ao se compararem os valores obtidos para os clarificados por processo convencional e os permeados por microfiltração, visto que os valores para o convencional situaram-se entre 13,6 e 14,7 °Brix, enquanto que os valores para os

permeados estiveram entre 13,6 e 14,6 °Brix. Este fato pode estar relacionado ao tamanho das moléculas de açúcares e sais, que são menores que os poros das membranas de microfiltração. Dessa forma, os sólidos solúveis que são arrastados pelo lodo na clarificação convencional, praticamente, se equivalem aos remanescentes na fração de retentado.

A massa específica também foi outro fator que praticamente não apresentou variação entre clarificados por processo convencional e permeados por microfiltração, pois os valores variaram entre 1,055 e 1,056 g/cm³ para os primeiros e entre 1,048 e 1,057 g/cm³ para os últimos. Os valores de massa específica estão, basicamente, relacionados à temperatura. Além disso, tanto os caldos clarificados por processo convencional, quanto os permeados por microfiltração, apresentaram quantidade praticamente nula de sólidos em suspensão, sendo que, dessa forma, tal fator não afetou as leituras de massa específica.

Embora tenha ocorrido uma pequena variação no teor de cinzas condutimétricas entre clarificados por processo convencional (faixa de 0,15 a 0,17%) e permeados por microfiltração (faixa de 0,13 a 0,15%), os valores ligeiramente maiores encontrados para os primeiros, provavelmente, estão relacionados ao fato da adição de leite de cal ao caldo.

A variação moderada entre os teores de açúcares redutores totais para os clarificados por processo convencional e os permeados por microfiltração, entre 7,4 e 8,1% e entre 8,1 e 8,4%, respectivamente, possivelmente, seguiu o mesmo comportamento proposto para os teores de sólidos solúveis, uma vez que os açúcares redutores totais estão contidos nos sólidos solúveis.

Os teores de açúcares redutores também apresentaram uma variação moderada, variando entre 1,9 e 2,5% para os clarificados por processo convencional e entre 1,4 e 1,8% para os permeados por microfiltração. Esta variação não pode ser atribuída exclusivamente aos tamanhos das moléculas/poros das membranas e arraste ou retenção por lodos e permeados, mas, também, à degradação de açúcares, que ocorreu, principalmente, nos processos de clarificação convencional.

Destaca-se que, no processo convencional, os caldos foram submetidos a condições relativamente alcalinas, pois o pH dos clarificados ficou na faixa entre 7,7 e 7,8; além do fato de terem sido aquecidos até a ebulição. A combinação entre condição alcalina e temperatura elevada, provavelmente, favoreceu a degradação da sacarose, resultando em aumento na concentração de açúcares redutores.

No processo por microfiltração, embora os caldos não tenham sido ajustados para pH próximo da neutralidade, ou seja, foram processados a pH de aproximadamente 5,1, a concentração de açúcares redutores apresentou pouca elevação em relação ao caldo controle, possivelmente, pelo fato das corridas experimentais terem sido realizadas sob condições brandas de temperatura (máximo de 54,1 °C), ou seja, sem submeter o caldo à ebulição. Dessa forma, mesmo a pH ácido, os caldos não apresentaram acentuada inversão da sacarose, o que indica grande influência da temperatura sobre este fenômeno.

A variação moderada, no que diz respeito à viscosidade dinâmica de clarificados por processo convencional (faixa de 3,03 a 3,06 cP) e de permeados por microfiltração (faixa de 2,67 a 2,92 cP), está de acordo com o esperado, pois as amostras foram avaliadas sob a mesma temperatura e mesma taxa de deformação. Para este fator, assim como indicado para a massa específica, os valores são principalmente dependentes da temperatura, embora a presença de sólidos na solução apresente significativa influência sobre tal fator. Sendo assim, os valores ligeiramente maiores, obtidos para os clarificados por processo convencional eram esperados, uma vez que estes caldos apresentavam maior quantidade de material em suspensão, conforme indicado, na sequência, para a turbidez.

Para a sacarose (pol), embora fosse esperada uma variação pequena ou moderada, seguindo o mesmo comportamento determinado para os sólidos solúveis e açúcares redutores totais, observou-se uma variação acentuada, pois, para os caldos clarificados por clarificação convencional, os valores variaram entre 5,0 e 5,6%, enquanto que para os permeados por microfiltração, variaram de 6,3 a

7,0%. Dessa forma, esta variação, possivelmente, está relacionada à degradação da sacarose, conforme citado previamente na discussão de açúcares redutores.

Uma maior degradação de sacarose, sob condições alcalinas e de calor, está diretamente relacionada a uma menor pureza aparente refratométrica, conforme observado para as amostras de caldos clarificados por processo convencional de clarificação. Os valores de pureza variaram de forma acentuada, sendo que os valores obtidos para os clarificados por processo convencional variaram entre 35,2 e 40,4%, enquanto que os permeados variaram de 45,5 a 51,0%.

A variação acentuada, em termos de pH, dos caldos clarificados por processo convencional (entre 7,7 e 7,8) e permeados por microfiltração (entre 4,9 e 5,4) era esperada, pois os primeiros tiveram os seus respectivos valores de pH ajustados com a adição de leite de cal, enquanto que os últimos não sofreram qualquer tipo de correção do pH antes do processo de microfiltração.

Diante das condições de pH observadas para o processo convencional e para a microfiltração, vale destacar que o ideal, segundo a literatura, é um valor de pH em torno de 7,2, ou seja, próximo da neutralidade. Valores maiores ou menores que este apresentam algumas vantagens e desvantagens, conforme destacado por Honig (1953) e Jenkins (1966):

- Se o pH do caldo caleado é baixo (ácido), as principais desvantagens se relacionam à precipitação incompleta de fosfatos e à maior inversão da sacarose, resultando em formação de compostos que conferem cor ao caldo. Por outro lado, as vantagens estão relacionadas ao menor consumo de CaO (óxido de cálcio) no processo e menor concentração de íons Ca^{+2} no caldo clarificado, que podem contribuir para incrustações em aquecedores e evaporadores.
- Se o pH do caldo caleado é elevado (alcalino), a vantagem diz respeito à precipitação completa dos não açúcares inorgânicos, com destaque para os fosfatos. Como desvantagens, destacam-se um maior consumo de CaO no processo, com conseqüente aumento de íons Ca^{+2} no caldo clarificado, e a decomposição da sacarose e dos açúcares redutores, contribuindo para aumento de cor no caldo.

O comportamento observado para o pH condiz ao observado para a acidez total titulável, a qual também variou de forma acentuada, sendo que todas as amostras de caldos clarificados por processo convencional apresentaram valores de 0,0 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra, enquanto que as amostras de permeados por microfiltração tiveram acidez variando entre 28 e 35 mg de ácido cítrico/100 ml de amostra. A variação acentuada se deve às condições relativamente alcalinas obtidas para os clarificados por processo convencional, visto que ocorreu a neutralização dos ácidos orgânicos presentes nos caldos.

Em relação à cor, a variação também foi acentuada, pois os clarificados por processo convencional apresentaram valores entre 13.604 e 15.873 U.I., enquanto que os permeados por microfiltração variaram entre 4.275 e 8.644 U.I.. Esta variação era esperada e está de acordo com o encontrado na literatura. Destaca-se que a diferença nos valores encontrados para a cor dos caldos clarificados por processo convencional e por microfiltração pode estar relacionada basicamente a dois fatores: hidrólise da sacarose e degradação de açúcares redutores sob condições alcalinas no processo convencional e remoção mais eficiente de compostos que conferem cor pelo processo de microfiltração.

A turbidez também apresentou variação acentuada, sendo que os valores encontrados para os clarificados por processo convencional variaram de 253 a 284 NTU, ao passo que os permeados por microfiltração variaram entre 1,80 e 16,27 NTU. Assim como indicado previamente para a cor, esta variação também era esperada e está em conformidade com o apresentado na literatura.

Ao se buscar na literatura trabalhos que comparem caldos de cana clarificados por processos convencionais (ex.: calagem, sulfodefecação) em relação a permeados obtidos por micro ou ultrafiltração, observa-se que praticamente não existem trabalhos publicados considerando tal comparação. Exceção diz respeito ao trabalho de Nogueira e Venturini Filho (2007), no qual foram comparados permeados obtidos por micro e ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas em escala piloto, em relação ao caldo clarificado obtido por sulfodefecação. Os autores destacaram que os valores encontrados para os açúcares redutores e para a sacarose (pol) foram semelhantes ao se compararem

os permeados obtidos por micro e ultrafiltração em relação ao clarificado resultante do processo de sulfodefecação. Além disso, os mesmos observaram que os processos de micro e de ultrafiltração foram superiores ao processo de sulfodefecação no que diz respeito à remoção de cor e equivalentes na remoção de turbidez.

4.9 Comparação entre caldos permeados e retentados com ajuste prévio e posterior de pH

A caracterização físico-química dos caldos permeados e retentados, com ajuste prévio e posterior de pH ao processo de microfiltração, está demonstrada na **Tabela 23**.

Tabela 23: Caracterização físico-química de caldos permeados e retentados obtidos por microfiltração, considerando ajuste prévio e posterior de pH.¹

Determinações ²	Permeado (pH 7,2 – prévio / 40 °C / 2,5 bar)	Permeado (pH 7,2 – posterior / 40 °C / 2,5 bar)	Retentado (pH 7,2 – prévio / 40 °C / 2,5 bar)	Retentado (pH 7,2 – posterior / 40 °C / 2,5 bar)
pH	8,53 ± 0,02 ^b	7,24 ± 0,01 ^c	8,62 ± 0,01 ^a	7,19 ± 0,00 ^c
Sólidos solúveis (°Brix)	13,73 ± 0,05 ^b	13,83 ± 0,17 ^b	15,03 ± 0,05 ^a	15,13 ± 0,05 ^a
Açúcares redutores totais (%)	8,09 ± 0,02 ^a	8,20 ± 0,02 ^a	8,16 ± 0,09 ^a	8,21 ± 0,09 ^a
Massa específica (g/cm ³)	1,052 ± 0,001 ^b	1,054 ± 0,001 ^b	1,059 ± 0,001 ^a	1,059 ± 0,001 ^a
Viscosidade dinâmica (cP) ³	2,69 ± 0,04 ^d	2,71 ± 0,04 ^c	3,33 ± 0,04 ^a	3,17 ± 0,04 ^b
Sacarose (pol) (%)	6,10 ± 0,03 ^a	6,28 ± 0,01 ^a	6,11 ± 0,11 ^a	6,28 ± 0,11 ^a
Pureza aparente refratométrica (%)	44,39 ± 0,20 ^a	45,43 ± 0,53 ^a	40,64 ± 0,82 ^b	41,52 ± 0,80 ^a
Açúcares redutores (%)	2,00 ± 0,01 ^{a,b}	1,91 ± 0,02 ^d	2,05 ± 0,03 ^a	1,93 ± 0,02 ^{b,c}
Cor (U.I.)	6.185 ± 104 ^d	7.368 ± 166 ^c	85.073 ± 209 ^a	46.215 ± 169 ^b
Turbidez (NTU)	2,5 ± 0,3 ^d	91 ± 1,3 ^c	3.237 ± 27,8 ^a	2.270 ± 21,6 ^b
Cinzas condutimétricas (%)	0,18 ± 0,00 ^a	0,15 ± 0,00 ^c	0,17 ± 0,00 ^b	0,15 ± 0,00 ^c
Acidez total titulável ⁴	0,0	0,0	0,0	0,0

¹ Letras iguais na mesma linha indicam que não houve diferença significativa entre as amostras a 95% de significância ($p < 0,05$), de acordo com teste de Tukey.

² Média de três repetições (triplicata) ± desvio padrão (em base úmida).

³ Viscosidade dinâmica determinada a 25 °C e taxa de deformação de 306 s⁻¹.

⁴ Acidez total titulável (mg/100 ml de amostra, expressa em ácido cítrico).

Os valores de pH, tanto do permeado, quanto do retentado, obtidos através de ajuste prévio foram significativamente maiores do que os obtidos com ajuste posterior, pois ficaram na faixa de 8,5 a 8,6. Destaca-se que o caldo de cana, antes do processo de microfiltração, teve seu pH corrigido com a adição de leite de cal para 7,2, cujo valor foi verificado através de leitura em indicador digital. Por outro lado, tanto o permeado, quanto o retentado, que foram corrigidos em termos de pH, posteriormente ao processo de microfiltração, apresentaram valores próximos ao estabelecido para o ajuste, ou seja, ao redor de 7,2. Este fato pode estar relacionado à dissolução da cal (hidróxido de cálcio), que na forma de leite de cal, teve maior dissolução na condição de ajuste prévio, pois o caldo permaneceu em agitação (bombeamento) durante o ensaio de microfiltração, bem como foi aquecido a 40°C. Diferentemente, o permeado e o retentado ajustados após o ensaio de microfiltração, foram avaliados, em termos de pH, imediatamente após o ajuste, o que contribuiu para valores muito próximos de 7,2 para ambos.

Em relação aos sólidos solúveis, os permeados do ajuste prévio e do posterior apresentaram valores próximos entre si, ou seja, seus valores ficaram entre 13,7 e 13,8 °Brix. Porém, estes valores estiveram significativamente abaixo dos encontrados para os retentados para os ensaios com ajuste prévio e posterior, os quais apresentaram valores próximos, na faixa entre 15,0 e 15,1 °Brix. Diante dos valores previamente citados, constata-se que a variação entre permeados e retentados, em termos de sólidos solúveis, não ocorreu em função da adição prévia ou posterior de leite de cal, com consequente ajuste do pH, mas sim em função da retenção dos sólidos solúveis pelo retentado.

Os teores de açúcares redutores totais praticamente não variaram entre as amostras de permeados e retentados com ajuste prévio e posterior de pH, visto que os valores ficaram entre 8,1 e 8,2%. Diante disso, é possível que a condição significativamente alcalina à qual o caldo de cana previamente ajustado para 7,2 foi submetido não tenha influenciado os teores de açúcares totais, uma vez que a temperatura de 40°C não foi tão elevada. Por outro lado, tal condição alcalina pode ter influenciado outros parâmetros, como os teores de sacarose (pol) e de açúcares redutores, conforme destacado na sequência.

Os valores encontrados para a massa específica apresentaram variação significativa apenas entre permeados e retentados, para ambas as condições (ajuste prévio e posterior de pH), sendo que os valores para os permeados estiveram entre 1,052 e 1,054 g/cm³, enquanto que os obtidos para os retentados ficaram ao redor de 1,059 g/cm³. Dessa forma, constata-se que não houve influência significativa sobre este parâmetro, pois os valores de massa específica praticamente não variaram entre as amostras de permeado e entre as de retentado. Os valores dos retentados, um pouco acima em relação aos permeados, indicam a influência dos sólidos insolúveis em tal parâmetro, pois quanto maior a concentração destes, maior a massa específica. Além disso, destaca-se que as amostras foram avaliadas sob a mesma temperatura (20°C), o que também pode ter contribuído para que os valores fossem relativamente próximos.

Em relação à viscosidade dinâmica, embora tenha sido encontrada diferença significativa a 95% de significância entre todas as amostras avaliadas, constata-se que ocorreu diferença acentuada entre permeados e retentados, pois os primeiros apresentaram valores próximos a 2,7 cP, enquanto que os últimos, valores maiores, chegando a 3,33 cP, encontrado para o ensaio com ajuste prévio de pH. Os valores dos permeados praticamente não variaram entre si, sendo que comportamento semelhante pôde ser apontado para os valores dos retentados, indicando que o fato de se adicionar antes ou depois o leite de cal aos caldos, visando a correção do pH, apresentou pouca ou nenhuma influência sobre os valores obtidos para a viscosidade. A diferença entre permeados e retentados pode estar relacionada à concentração de sólidos insolúveis, que é maior nos retentados e contribui para maiores valores de viscosidade. Influência semelhante foi apontada previamente para os valores de massa específica. Vale destacar que as leituras foram realizadas sob a mesma temperatura (25 °C), o que possibilita constatar que as diferenças nos valores de viscosidade relacionam-se aos teores de sólidos insolúveis, destacados acima.

Para os teores de sacarose (pol), embora estes não tenham diferido significativamente, constata-se uma possível influência do fato de se corrigir o pH

antes ou depois do processo de microfiltração, uma vez que os valores do permeado e do retentado encontrados para o ajuste prévio foram um pouco menores (próximos de 6,1%) que os obtidos para a condição de ajuste posterior, que foi em torno de 6,3%.

Esta pequena diferença pode estar relacionada à condição mais alcalina, à qual o caldo microfiltrado com ajuste prévio foi submetido. Esta condição pode ter contribuído para uma maior conversão da sacarose em açúcares redutores, conforme está destacado na sequência.

Ao se avaliarem os valores encontrados para a pureza aparente refratométrica, observa-se que os permeados, tanto com ajuste prévio, quanto com correção posterior do pH, apresentaram valores maiores (entre 44,4 e 45,5%) que os retentados, os quais apresentaram valores entre 40,6 e 41,5%. Os valores indicam uma influência direta do processo de microfiltração sobre tal parâmetro, indicando maiores quantidades de sacarose nas correntes de permeado. Vale destacar, também, que embora mínima, houve uma diferença entre permeados e retentados com ajuste prévio e posterior, pois os valores de pureza foram um pouco acima para a condição com ajuste posterior. Dessa forma, é possível que a condição mais alcalina observada para o ensaio com ajuste prévio possa ter contribuído para uma maior degradação da sacarose, conforme destacado previamente.

Os valores encontrados de açúcares redutores para os permeados e retentados dos ensaios de microfiltração com e sem ajuste prévio foram próximos entre si, pois variaram entre 1,9 e 2,0%. Entretanto, constata-se que os teores de açúcares redutores determinados para o permeado e o retentado do ensaio com ajuste prévio foram um pouco superiores aos obtidos para o ensaio sem ajuste prévio. Dessa forma, é possível que esta diferença tenha ocorrido pela condição mais alcalina de processamento, à qual o caldo com ajuste prévio foi submetido, pois tal condição pode ter contribuído para uma maior degradação da sacarose, conforme citado anteriormente, levando a uma maior concentração de açúcares redutores, tanto no permeado, quanto no retentado, no ensaio com ajuste prévio.

Em relação à cor determinada para permeados e retentados, destaca-se que embora as amostras tenham diferido significativamente a 95% de significância, os permeados apresentaram valores relativamente próximos (entre 6.100 e 7.400 U.I.) e bem abaixo que os encontrados para os retentados (entre 46.200 e 85.100 U.I.), fato que era esperado. Ao se compararem os permeados, observa-se que a amostra com ajuste de pH posterior apresentou maior valor de cor. Por outro lado, a amostra com ajuste prévio de pH foi a que apresentou a maior cor entre as amostras de retentado.

A turbidez apresentou comportamento semelhante ao observado para a cor, visto que, conforme também era esperado, as amostras de permeado, as quais apresentaram valores de turbidez na faixa entre 2 e 100 NTU, foram consideravelmente menos turvas que as de retentado, que apresentaram turbidez entre 2.200 e 3.300 NTU. Além disso, ao se compararem as amostras de permeados, constata-se que a amostra proveniente do ajuste prévio de pH foi menos turva que a do ajuste posterior; enquanto que, na comparação entre os retentados, o retentado obtido no ensaio com ajuste prévio apresentou a maior turbidez.

Ao se considerarem as cinzas condutimétricas, observa-se que tanto o permeado, quanto o retentado, obtidos nos ensaios de microfiltração com ajuste prévio de pH, apresentaram maiores teores de cinzas, quando comparados aos seus respectivos, com ajuste posterior. Os valores dos primeiros (entre 0,17 e 0,18%), maiores que os dos últimos (0,15%), indicam que a condição mais alcalina obtida com o ajuste prévio de pH está diretamente relacionada à maior concentração de íons e de sais de cálcio em solução.

Os resultados encontrados para a acidez total titulável (0,0%) ficaram dentro do esperado, pois em virtude do ajuste do pH, independentemente, se de forma prévia ou posterior, ocorreu uma neutralização dos ácidos orgânicos presentes no caldo.

Assim como apontado no item referente à comparação entre os clarificados obtidos por processo convencional de clarificação e os permeados resultantes da microfiltração, destaca-se uma carência de trabalhos relacionados à avaliação de

forma comparativa entre permeados obtidos por microfiltração com ajuste prévio e posterior de pH.

Apesar disso, destacam-se dois trabalhos – Sim et al. (2009) e Jegatheesan et al. (2009) – que avaliaram o processo de clarificação do caldo de cana previamente clarificado com calagem (defecação) utilizando membranas cerâmicas.

Jegatheesan et al. (2009) avaliaram a performance de membranas cerâmicas de micro e de ultrafiltração com diferentes tamanhos de poros (0,02, 0,05 e 0,10 μm) na clarificação de caldo de cana previamente clarificado, ou seja, caldo que teve seu pH ajustado de 5,2-5,5 para 7,5 com leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sendo deixado em repouso para a sedimentação por 1 h. Os ensaios foram realizados sob diferentes condições experimentais, no que diz respeito ao valor de pressão transmembrana utilizada, *backflushing* e procedimentos de limpeza. Segundo os autores, os valores médios de cor e de turbidez do retentado tenderam a aumentar com o tempo, devido a um aumento da concentração, enquanto que a concentração de sólidos solúveis e de sacarose (pol) praticamente não variaram. Em relação aos permeados, todos os ensaios demonstraram um aumento de mais de 1,7% na pureza, uma redução de mais de 99,6% na turbidez e uma redução superior a 38,9% na cor.

No trabalho de Sim et al. (2009), também foram utilizadas membranas cerâmicas de diferentes tamanhos de poros (0,05 e 0,10 μm), além dos ensaios terem sido realizados sob diferentes velocidades tangenciais, sob mesma pressão transmembrana e com diferentes valores pH no caldo previamente clarificado através da adição de leite de cal, seguido de repouso para sedimentação por 1 h. Os valores de pH do caldo previamente clarificado foram de 5,5, 7,5 e 9,0, conforme previsto para a respectiva corrida experimental. Os autores apontaram um aumento na remoção de cor nos permeados em relação às respectivas alimentações, sendo que a porcentagem de remoção aumentou com o tempo de processamento, com exceção para o ensaio cujo valor de pH do caldo previamente clarificado foi de 9,0, no qual a porcentagem de remoção diminuiu com o tempo. Os autores também avaliaram que para o ensaio cujo valor de pH

foi de 5,5 (sem adição de leite de cal), ocorreu uma remoção pequena de cor, tendo concluído que a um pH baixo, o processo de filtração por membranas não apresentou uma remoção significativa de tal atributo.

Provavelmente, a porcentagem de remoção de cor diminuiu com o tempo a pH 9,0 pelo fato de ter havido degradação de açúcares sob condição alcalina e temperatura de 60 °C, que foi a temperatura utilizada nos ensaios. Além disso, a pH 5,5, pode ter ocorrido inversão da sacarose, com formação de açúcares redutores e consequente reação de Maillard.

Sim et al. (2009) observaram, também, que a pureza dos permeados em relação às alimentações aumentou em todos os ensaios ao longo do tempo dos experimentos. Além disso, em geral, os autores destacaram uma redução da turbidez em torno de 99,7% e da cor em 15%, enquanto a pureza aumentou ao redor de 1,4%. A redução de turbidez e de cor está, possivelmente, relacionada à retenção pela membrana de material insolúvel em suspensão. Em relação ao aumento de pureza, Loginov et al. (2011) e Seres et al. (2008), apontam que a formação da camada de gel polarizada pode servir como uma membrana dinâmica, contribuindo para uma menor mobilidade de impurezas de baixo peso molecular, relacionando, dessa forma, uma maior concentração de sacarose, que não é retida pela membrana, em relação ao total de matéria seca.

4.10 Fluxo acumulado de permeado

Os dados referentes ao fluxo acumulado de permeado (J_a), obtidos para diferentes condições de temperatura e de pressão transmembrana durante a microfiltração do caldo de cana, estão demonstrados na **Tabela 24**.

Tabela 24: Fluxos acumulados de permeados (J_a) determinados durante ensaios de microfiltração do caldo de cana.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão transmembrana (bar)	Fluxo acumulado de permeado (J_a) (kg/h.m ²)
1	30	2,0	47,6
2	50	2,0	83,7
3	30	3,0	44,0
4	50	3,0	74,4
5	25,9	2,5	31,3
6	54,1	2,5	90,7
7	40	1,8	48,2
8	40	3,2	58,0
9	40	2,5	51,4
10	40	2,5	48,6
11	40	2,5	50,2

Os dados apresentados na **Tabela 24** foram tratados estatisticamente, sendo que os coeficientes de regressão encontram-se na **Tabela 25**.

Destaca-se que a análise estatística para o fluxo acumulado de permeado (J_a) foi realizada considerando-se o erro puro e que os efeitos que estão destacados em negrito são significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

Tabela 25: Coeficientes de regressão para o fluxo acumulado de permeado (J_a).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	50,07*	0,81	61,73	0,0003
Temperatura (L)	18,81*	0,50	37,88	0,0007
Temperatura (Q)	6,81*	0,59	11,52	0,0075
Pressão transmembrana (L)	0,12	0,49	0,24	0,8317
Pressão transmembrana (Q)	2,86*	0,59	4,84	0,0402
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-1,43	0,70	-2,03	0,1796

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

Analisando a **Tabela 25**, constata-se que os fatores linear pressão transmembrana (L) e de interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L) não foram estatisticamente significativos em um intervalo de 90% de confiança.

Sendo assim, os fatores não significativos foram descartados, obtendo-se a **Tabela 26**.

Tabela 26: Coeficientes de regressão ajustados para o fluxo acumulado de permeado (J_a).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	50,07*	0,81	61,73	0,0003
Temperatura (L)	18,81*	0,50	37,88	0,0007
Temperatura (Q)	6,81*	0,59	11,52	0,0074
Pressão (Q)	2,86*	0,59	4,84	0,0402

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se o modelo obtido é válido estatisticamente (**Tabela 27**). Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} , verificou-se que o modelo apresenta regressão significativa, pois o valor do primeiro é 11,8 vezes maior que o do segundo. Além disso, os desvios relativos para o modelo codificado foram, em média, baixos (7,0%) (**Tabela 28**).

Tabela 27: ANOVA para o fluxo acumulado de permeado (J_a).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (0,90; 3; 7)$
Regressão	3.097,9	3	1.032,6	36,5	3,1
Resíduos	197,8	7	28,3		
Falta de ajuste	193,8	5			
Erro puro	4,0	2			
Total	3.295,7	10			

Coeficiente de determinação do modelo (R^2) = 0,939.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2) encontrado para o fluxo acumulado de permeado (J_a), de 0,939, indica que o modelo explica 93,9% da variação dos dados experimentais. Por se tratar de processo de microfiltração, pode ser considerado um bom valor, mas não é suficiente para garantir a validade do modelo em função do número de amostragem ser pequeno. Isto justifica a utilização do teste F e dos desvios relativos previamente citados.

Tabela 28: Fluxo acumulado de permeado experimental x predito.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	47,6	40,9	14,0
2	83,7	78,5	6,2
3	44,0	40,9	7,0
4	74,4	78,5	-5,6
5	31,3	37,1	-18,5
6	90,7	90,3	0,5
7	48,2	55,8	-15,7
8	58,0	55,8	3,8
9	51,4	50,1	2,6
10	48,6	50,1	-3,0
11	50,2	50,1	0,3

Os baixos valores de desvio relativo entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo matemático, os quais estão indicados na **Tabela 28**, não seguem um critério específico e podem estar relacionados a pequenas variações nas condições do processo, no que diz respeito ao controle da temperatura e da pressão transmembrana, conforme destacado por Clareto (2007).

O modelo representado pela **Equação 19**, a ser utilizado com valores codificados, é válido, ou seja, o fluxo acumulado de permeado pode ser estimado em função da temperatura e da pressão transmembrana, desde que essas variáveis sejam avaliadas nas faixas de variação propostas neste trabalho.

$$J_a = 50,06 + 18,81 * T + 6,81 * T^2 + 2,86 * P^2 \quad (19)$$

Onde:

T = temperatura de processamento (°C);

P = pressão transmembrana (bar).

A partir do modelo obtido foi possível a construção da superfície de resposta, que permite visualizar as melhores condições para as variáveis independentes estudadas.

Na **Figura 24**, estão demonstradas a superfície de resposta (A) e a sua respectiva superfície de contorno (B), para o fluxo acumulado de permeado (J_a), segundo o modelo matemático proposto.

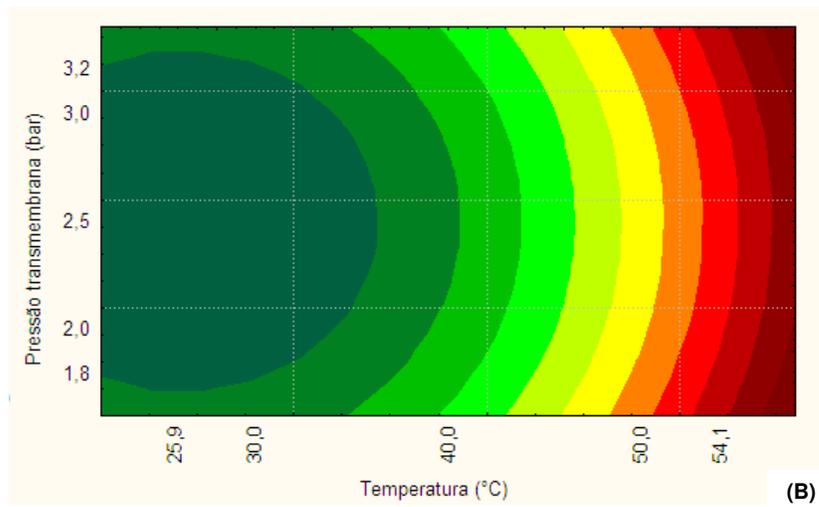
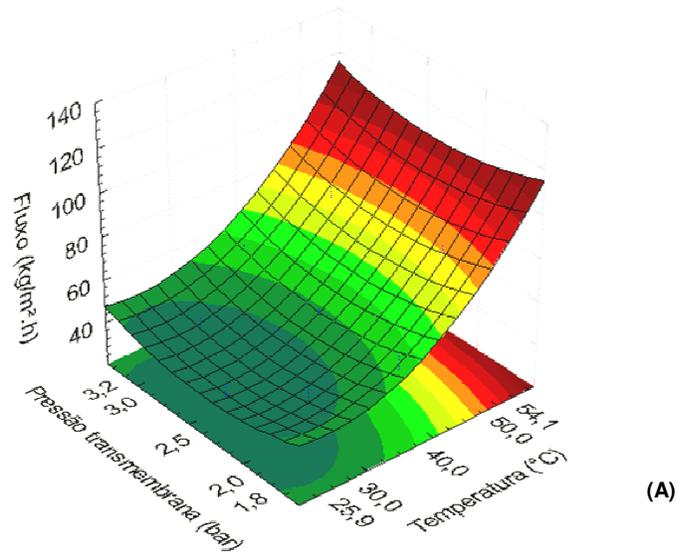


Figura 24: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana no fluxo acumulado de permeado (J_a) do caldo de cana microfiltrado.

Ao se analisar a **Figura 24**, observa-se que o fluxo acumulado de permeado (J_a) foi influenciado significativamente pela temperatura de processamento, pois um aumento em tal parâmetro resultou em maiores fluxos de permeado. Este comportamento era esperado em virtude de menores valores de viscosidade na alimentação do processo, ou seja, maiores temperaturas contribuem para que os caldos de cana processados sejam menos viscosos e seus permeados passem mais facilmente através das membranas de microfiltração.

É importante ressaltar que a temperatura passa a ser significativa apenas acima de 35°C, pois abaixo deste valor (entre 22 e 34°C), um aumento em tal variável não resultou em aumento do fluxo de permeado.

Em relação à pressão transmembrana, observa-se na **Figura 24** que o fluxo de permeado não foi influenciado significativamente por tal parâmetro, pois um aumento em seu valor praticamente não contribuiu para um aumento ou diminuição do fluxo acumulado de permeado, segundo o modelo proposto. Para um mesmo valor de temperatura, observa-se uma pequena tendência de aumento do fluxo acumulado de permeado em valores de pressão transmembrana próximos ao valor central (2,5 bar).

4.11 Avaliação das resistências em série

Para o cálculo das resistências ao fluxo de permeado, foram utilizados diferentes parâmetros, os quais estão relacionados ao fluxo de água determinado antes de cada ensaio (J_w), ao fluxo de água através da membrana após o processo de microfiltração e remoção da camada polarizada através de enxágue (J_w') e ao fluxo pontual de permeado (J_p), determinado ao se atingir o fator de concentração (FC) de 2,0.

O valor de J_w foi empregado no cálculo da resistência da membrana (R_M), conforme indicado na **Equação 9**, enquanto que os valores de J_w' e de J_p foram utilizados, respectivamente, no cálculo da resistência devido ao *fouling* (R_F) (**Equação 10**) e no cálculo da resistência total (R_T) (**Equação 11**).

Os valores de J_w , J_w' e de J_p estão indicados na **Tabela 29**. Além disso, também são demonstrados os valores de viscosidade da água e do permeado, os quais também foram utilizados nos cálculos das resistências.

Tabela 29: Dados de fluxos e de viscosidade utilizados para os cálculos das resistências.

Ensaio (°C/bar)	J_w (kg/h.m ²)	J_w' (kg/h.m ²)	J_p (kg/h.m ²)	μ_a (cP)	μ_p (cP)
1 (30 / 2,0)	477,30	109,89	41,90	2,031	2,824
2 (50 / 2,0)	480,60	118,26	81,10	1,818	2,421
3 (30 / 3,0)	573,36	109,56	35,30	2,031	2,798
4 (50 / 3,0)	581,10	112,78	65,70	1,818	2,402
5 (25,9 / 2,5)	550,20	101,43	27,80	2,108	2,902
6 (54,1 / 2,5)	552,30	113,92	83,10	1,758	2,403
7 (40 / 1,8)	475,80	100,45	43,70	1,912	2,692
8 (40 / 3,2)	591,90	99,78	50,90	1,912	2,679
9 (40 / 2,5)	504,90	83,47	45,80	1,912	2,642
10 (40 / 2,5)	501,30	85,87	42,80	1,912	2,690
11 (40 / 2,5)	488,70	87,52	44,40	1,912	2,602

Na **Tabela 30**, são apresentados os valores referentes à resistência da membrana (R_M), resistência devido ao *fouling* (R_F), resistência pela polarização da concentração e pela camada polarizada (R_P) e resistência total (R_T); bem como os valores percentuais de cada uma das resistências em relação à resistência total.

Tabela 30: Resistências e porcentagens em relação à resistência total.

Ensaio (°C/bar)	R_M (m^{-1})	R_F (m^{-1})	R_P (m^{-1})	R_T (m^{-1})	R_M (%)	R_F (%)	R_P (%)
1 (30 / 2,0)	7,43E+08	2,48E+09	2,86E+09	6,08E+09	12,21	40,81	46,98
2 (50 / 2,0)	8,24E+08	2,53E+09	3,17E+08	3,67E+09	22,48	68,87	8,66
3 (30 / 3,0)	9,27E+08	3,93E+09	6,08E+09	1,09E+10	8,48	35,91	55,61
4 (50 / 3,0)	1,02E+09	4,25E+09	1,58E+09	6,84E+09	14,94	62,04	23,01
5 (25,9 / 2,5)	7,76E+08	3,43E+09	6,95E+09	1,12E+10	6,96	30,78	62,26
6 (54,1 / 2,5)	9,27E+08	3,57E+09	1,28E+07	4,51E+09	20,57	79,15	0,28
7 (40 / 1,8)	7,12E+08	2,66E+09	2,13E+09	5,51E+09	12,93	48,33	38,73
8 (40 / 3,2)	1,02E+09	5,02E+09	2,41E+09	8,45E+09	12,05	59,44	28,51
9 (40 / 2,5)	9,33E+08	4,71E+09	1,80E+09	7,44E+09	12,54	63,30	24,16
10 (40 / 2,5)	9,39E+08	4,54E+09	2,33E+09	7,82E+09	12,02	58,13	29,86
11 (40 / 2,5)	9,63E+08	4,42E+09	2,41E+09	7,79E+09	12,37	56,69	30,94

De acordo com a **Tabela 30**, o fluxo de permeado é influenciado, em maior grandeza, pela resistência devido ao *fouling* (R_F), que variou entre 30,78 e 79,15%. Por outro lado, a menor resistência foi ocasionada pela resistência da membrana (R_M), a qual contribuiu entre 6,96 e 22,48% para a resistência total (R_T). Além disso, as resistências em virtude da polarização da concentração e da camada polarizada (R_P) variaram amplamente (entre 0,28 e 62,26%). Comportamentos similares, no que diz respeito às porcentagens das resistências em relação à resistência total, foram observados por Clareto (2007) e Ushikubo (2006).

4.12 Resistência da membrana (R_M)

Os dados referentes à resistência da membrana (R_M), os quais estão apresentados na **Tabela 30**, foram tratados estatisticamente, sendo que os coeficientes de regressão encontram-se na **Tabela 31**.

A análise estatística para a resistência da membrana foi realizada considerando-se o erro puro. Além disso, destaca-se que os efeitos que estão indicados em negrito são significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

Tabela 31: Coeficientes de regressão para a resistência da membrana (R_M).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	94,5E+07*	91,7E+5	103,11	0,0001
Temperatura (L)	48,4E+06*	56,1E+05	8,63	0,0132
Temperatura (Q)	-41,8E+06*	66,8E+05	-6,26	0,0246
Pressão transmembrana (L)	101,9E+06*	56,1E+05	18,16	0,0031
Pressão transmembrana (Q)	-34,6E+06*	66,8E+05	-5,17	0,0354
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	30,0E+05	79,3E+05	0,38	0,7418

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

De acordo com a **Tabela 31**, verifica-se que apenas o fator de interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L) não foi estatisticamente significativo em um intervalo de 90% de confiança. Sendo assim, tal fator foi descartado, obtendo-se a **Tabela 32**.

Tabela 32: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência da membrana (R_M).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	94,5E+07*	91,7E+05	103,11	0,0001
Temperatura (L)	48,4E+06*	56,1E+05	8,63	0,0132
Temperatura (Q)	-41,8E+06*	66,8E+05	-6,26	0,0246
Pressão transmembrana (L)	101,9E+06*	56,1E+05	18,16	0,0030
Pressão transmembrana (Q)	-34,6E+06*	66,8E+05	-5,17	0,0354

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se o modelo obtido é válido estatisticamente (**Tabela 33**). Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} , verificou-se que o modelo apresenta regressão significativa, pois o valor do primeiro é 28,3 vezes maior que o do segundo. Além disso, os desvios relativos para o modelo codificado foram, em média, baixos (1,3%) (**Tabela 34**).

Tabela 33: ANOVA para a resistência da membrana (R_M).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado (0,90; 4; 6)
Regressão	1,1E+17	4	2,9E+16	90,5	3,2
Resíduos	1,9E+15	6	3,2E+14		
Falta de ajuste	1,4E+15	4			
Erro puro	5,0E+14	2			
Total	1,2E+17	10			

Coeficiente de determinação do modelo (R^2) = 0,984.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2) encontrado para a resistência da membrana (R_M), de 0,984, indica que o modelo explica 98,4% da variação dos dados experimentais. Por se tratar de processo de microfiltração, pode ser considerado um bom valor, mas não é suficiente para garantir a validade do modelo em função do número de amostragem ser pequeno. Isto justifica a utilização do teste F e dos desvios relativos previamente citados.

Tabela 34: Resistência da membrana (R_M) experimental x predito.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	7,43E+08	7,18E+08	3,3
2	8,24E+08	8,15E+08	1,1
3	9,27E+08	9,22E+08	0,5
4	1,02E+09	1,02E+09	0,1
5	7,76E+08	7,93E+08	-2,2
6	9,27E+08	9,30E+08	-0,3
7	7,12E+08	7,32E+08	-2,8
8	1,02E+09	1,02E+09	0,0
9	9,33E+08	9,45E+08	-1,3
10	9,39E+08	9,45E+08	-0,6
11	9,63E+08	9,45E+08	1,9

Os baixos valores de desvio relativo entre os valores experimentais e preditos pelo modelo matemático, os quais estão indicados na **Tabela 34**, não seguem um critério específico e podem estar relacionados a pequenas variações nas leituras da pressão transmembrana, no fluxo de água e na viscosidade da mesma.

O modelo representado pela **Equação 20**, a ser utilizada com valores codificados, é válido, ou seja, a resistência das membranas pode ser estimada em função da temperatura e da pressão transmembrana, desde que essas variáveis sejam avaliadas nas faixas de variação propostas neste trabalho.

$$R_M = 94,5 * 10^7 + 48,4 * 10^6 * T - 41,8 * 10^6 * T^2 + 101,9 * 10^6 * P - 34,6 * 10^6 * P^2 \quad (20)$$

Onde:

T = temperatura de processamento (°C);

P = pressão transmembrana (bar).

A partir do modelo obtido foi possível a construção da superfície de resposta, que permite visualizar as melhores condições para as variáveis independentes estudadas.

Na **Figura 25**, estão demonstradas a superfície de resposta (A) e a sua respectiva superfície de contorno (B), para a resistência da membrana (R_M), segundo o modelo matemático proposto.

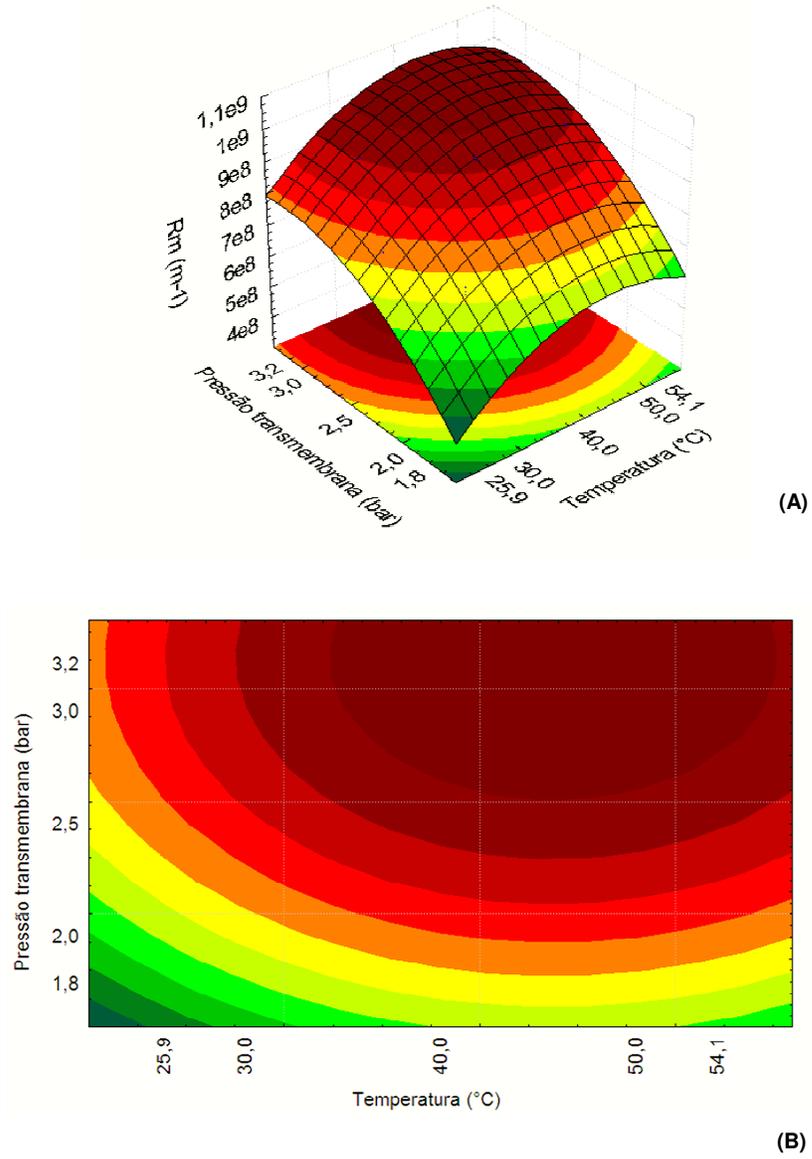


Figura 25: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência da membrana (R_M).

Avaliando-se a **Figura 25**, observa-se que a resistência da membrana (R_M) foi, segundo o modelo proposto, influenciada predominantemente pela pressão transmembrana, sendo que os maiores valores foram obtidos a pressões superiores a 2,5 bar.

A temperatura apresenta alguma influencia na resistência da membrana até aproximadamente 35°C, pois para um mesmo valor de pressão transmembrana, ao se elevar a temperatura ocorre alguma elevação no valor deste tipo de resistência. Sendo assim, de acordo com o modelo proposto e visando uma menor R_M , recomenda-se utilizar pressões abaixo de 2,6 bar, independentemente da temperatura considerada.

4.13 Resistência devido ao *fouling* (R_F)

Os valores referentes à resistência devido ao *fouling* (R_F), que estão apresentados na **Tabela 30**, foram tratados estatisticamente, sendo que os coeficientes de regressão encontram-se na **Tabela 35**.

A análise estatística para tal resistência foi realizada considerando-se o erro puro. Além disso, destaca-se que os efeitos que estão indicados em negrito são significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

Tabela 35: Coeficientes de regressão para a resistência pelo *fouling* (R_f).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	45,6E+08*	84,1E+06	54,16	0,0003
Temperatura (L)	71,0E+06	51,5E+06	1,38	0,3021
Temperatura (Q)	-62,1E+07*	61,3E+06	-10,13	0,0096
Pressão transmembrana (L)	81,3E+07*	51,5E+06	15,79	0,0040
Pressão transmembrana (Q)	-45,1E+07*	61,3E+06	-7,36	0,0180
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	67,5E+06	72,9E+06	0,93	0,4520

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

De acordo com a **Tabela 35**, verifica-se que os fatores temperatura (L) e interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L) não foram estatisticamente significativos em um intervalo de 90% de confiança. Sendo assim, tais fatores foram descartados, obtendo-se a **Tabela 36**.

Tabela 36: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência pelo *fouling* (R_F).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	45,6E+08*	84,1E+06	54,16	0,0003
Temperatura (Q)	-62,1E+07*	61,3E+06	-10,13	0,0096
Pressão transmembrana (L)	81,3E+07*	51,5E+06	15,79	0,0040
Pressão transmembrana (Q)	-45,1E+07*	61,3E+06	-7,36	0,0180

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se o modelo obtido é válido estatisticamente (**Tabela 37**). Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} , verificou-se que o modelo apresenta regressão significativa, pois o valor do primeiro é 15,5 vezes maior que o do segundo. Além disso, os desvios relativos para o modelo codificado foram, em média, baixos (4,7 %) (**Tabela 38**).

Tabela 37: ANOVA para a resistência pelo fouling (R_F).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado (0,90; 3; 7)
Regressão	7,9E+18	3	2,6E+18	47,9	3,1
Resíduos	3,9E+17	7	5,5E+16		
Falta de ajuste	3,4E+17	5			
Erro puro	4,3E+16	2			
Total	8,3E+18	10			

Coefficiente de determinação do modelo (R^2) = 0,954.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2) encontrado para a resistência devido ao *fouling* (R_F), de 0,954, indica que o modelo explica 95,4% da variação dos dados experimentais. Por se tratar de um processo de microfiltração, pode ser considerado um bom valor, mas não é suficiente para garantir a validade do modelo em função do número de amostragem ser pequeno. Isto justifica a utilização do teste F e dos desvios relativos previamente citados.

Tabela 38: Resistência pelo *fouling* (R_f) experimental x predito.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	2,48E+09	2,67E+09	-7,6
2	2,53E+09	2,67E+09	-5,5
3	3,93E+09	4,30E+09	-9,3
4	4,25E+09	4,30E+09	-1,1
5	3,43E+09	3,31E+09	3,6
6	3,57E+09	3,31E+09	7,4
7	2,66E+09	2,51E+09	5,7
8	5,02E+09	4,81E+09	4,2
9	4,71E+09	4,56E+09	3,2
10	4,54E+09	4,56E+09	-0,4
11	4,42E+09	4,56E+09	-3,2

Os baixos valores de desvio relativo entre os valores experimentais e preditos pelo modelo matemático, os quais estão indicados na **Tabela 38**, não seguem um critério específico e podem estar relacionados a pequenas variações nas condições do processo, no que diz respeito ao controle da temperatura e da pressão transmembrana.

O modelo representado pela **Equação 21**, a ser utilizada com valores codificados, é válido, ou seja, a resistência devido ao *fouling* pode ser estimada em função da temperatura e da pressão transmembrana, desde que essas variáveis sejam avaliadas nas faixas de variação propostas neste trabalho.

$$R_F = 45,6 * 10^8 - 62,7 * 10^7 * T^2 + 81,3 * 10^7 * P - 45,1 * 10^7 * P^2 \quad (21)$$

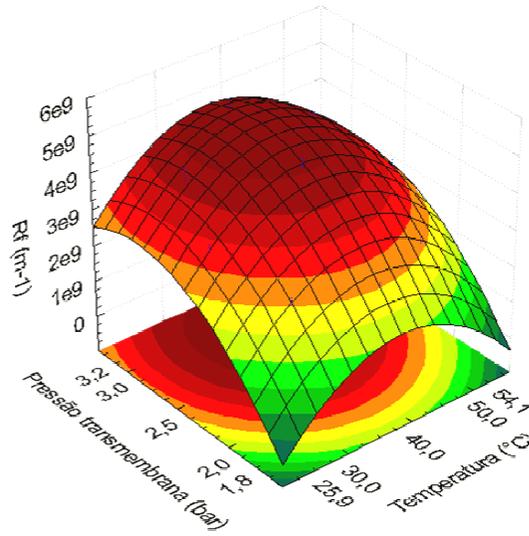
Onde:

T = temperatura de processamento (°C);

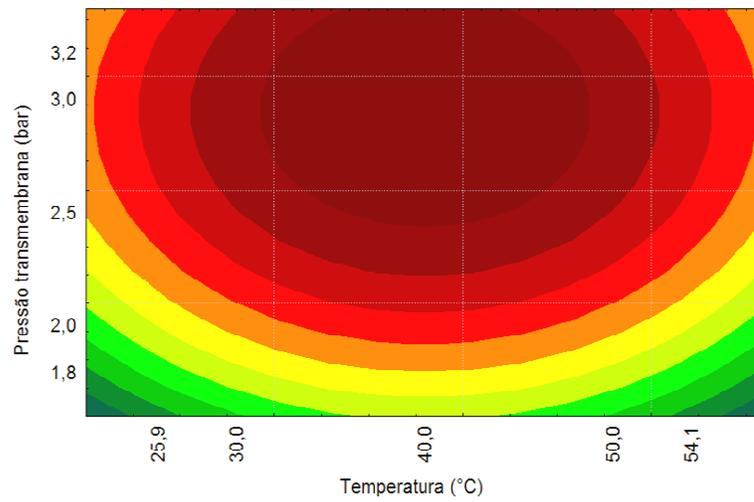
P = pressão transmembrana (bar).

A partir do modelo obtido foi possível a construção da superfície de resposta, que permite visualizar as melhores condições para as variáveis independentes estudadas.

Na **Figura 26**, estão demonstradas a superfície de resposta (A) e a sua respectiva superfície de contorno (B), para a resistência devido ao *fouling* (R_F), segundo o modelo matemático proposto.



(A)



(B)

Figura 26: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência devido ao *fouling* (R_f).

Avaliando-se a **Figura 26**, observa-se que a resistência devido ao *fouling* (R_F) foi significativamente influenciada tanto pela temperatura, quanto pela pressão transmembrana, visto que um aumento em ambos resultou em maiores valores de resistência, segundo o modelo matemático proposto.

Entretanto, ressalta-se que a influência mais significativa foi ocasionada pela pressão transmembrana, principalmente acima de 2,4 bar. Abaixo deste valor, a temperatura apresenta influência reduzida, pois uma elevação na temperatura resulta em mínima elevação na R_F .

A influência mais significativa por parte da temperatura ocorre na faixa entre 30 e 48°C, desde que combinada a uma pressão transmembrana superior a 2,4 bar.

Diante do exposto acima, segundo o modelo proposto, recomenda-se utilizar uma pressão transmembrana inferior a 2,4 bar, independentemente da temperatura considerada, de forma a se reduzir a resistência ocasionada pelo *fouling*.

4.14 Resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p)

Os valores referentes à resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_P), que estão apresentados na **Tabela 30**, foram tratados estatisticamente, sendo que os coeficientes de regressão encontram-se na **Tabela 39**.

A análise estatística para tal resistência foi realizada considerando-se o erro puro. Além disso, destaca-se que os efeitos que estão indicados em negrito são significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

Tabela 39: Coeficientes de regressão para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	21,8E+08*	19,1E+07	11,39	0,0076
Temperatura (L)	-21,1E+08*	11,7E+07	-17,97	0,0031
Temperatura (Q)	60,9E+07*	14,0E+07	4,37	0,0487
Pressão transmembrana (L)	61,0E+07*	11,7E+07	5,20	0,0350
Pressão transmembrana (Q)	33,9E+05	13,9E+07	0,02	0,9828
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-48,9E+07*	16,6E+07	-2,95	0,0982

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

De acordo com a **Tabela 39**, verifica-se que o fator quadrático pressão transmembrana (Q) não foi estatisticamente significativo em um intervalo de 90% de confiança. Sendo assim, este fator foi descartado, obtendo-se a **Tabela 40**.

Tabela 40: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	21,8E+08*	13,9E+07	15,68	0,0040
Temperatura (L)	-21,1E+08*	11,2E+07	-17,97	0,0031
Temperatura (Q)	60,8E+07*	13,3E+07	4,56	0,0449
Pressão transmembrana (L)	61,0E+07*	11,7E+07	5,20	0,0350
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-48,9E+07*	16,6E+07	-2,95	0,0982

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se o modelo obtido é válido estatisticamente (**Tabela 41**). Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} , verificou-se que o modelo apresenta regressão significativa, pois o valor do primeiro é 5,9 vezes maior que o do segundo.

Os valores encontrados de desvios relativos para este tipo de resistência apresentaram comportamentos divergentes, ou seja, alguns ensaios apresentaram desvios baixos, como o ensaio 3; enquanto que outros, como o ensaio 6, apresentaram desvios elevados. Sendo assim, tal comportamento sugere que o modelo não apresenta bom ajuste a baixos valores na resposta. Vale destacar, também, que o ensaio 6 foi realizado no limite superior da faixa de temperatura estudada (54,1 °C), que representa o ponto axial ($\alpha = + 1,414$).

Comportamento semelhante ao apontado acima foi observado por Burkert et al. (2005) durante estudos comparativos de produção de lipase.

Como forma de garantir a validade do modelo proposto para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p) em função da temperatura e da pressão transmembrana, recomenda-se realizar ensaios, em

triplicata, nas condições experimentais que apresentaram desvios relativos elevados. Este procedimento não foi realizado neste trabalho, porque durante o período de avaliação estatística dos resultados, não havia mais material (caldo de cana) disponível para a realização de novas corridas experimentais.

Tabela 41: ANOVA para a resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado (0,90; 4; 6)
Regressão	4,2E+19	4	1,0E+19	18,8	3,2
Resíduos	3,3E+18	6	5,5E+17		
Falta de ajuste	3,1E+18	4			
Erro puro	2,2E+17	2			
Total	4,5E+19	10			

Coefficiente de determinação do modelo (R^2) = 0,926.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2) encontrado para a resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p), de 0,926, indica que o modelo explica 92,6% da variação dos dados experimentais. Por se tratar de um processo de microfiltração, pode ser considerado um bom valor, mas não é suficiente para garantir a validade do modelo em função do número de amostragem ser pequeno. Isto justifica a utilização do teste F e dos desvios relativos previamente citados.

Tabela 42: Resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p) experimental x predito.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	2,86E+09	3,80E+09	-32,8
2	3,17E+08	5,57E+08	-75,7
3	6,08E+09	6,00E+09	1,4
4	1,58E+09	7,99E+08	49,4
5	6,95E+09	6,38E+09	8,2
6	1,28E+07	4,12E+08	-3119,5
7	2,13E+09	1,32E+09	38,1
8	2,41E+09	3,04E+09	-26,2
9	1,80E+09	2,18E+09	-21,1
10	2,33E+09	2,18E+09	6,4
11	2,41E+09	2,18E+09	9,5

Assim como apontado para o fluxo acumulado de permeado e para a resistência da membrana e pelo *fouling*, os valores de desvio relativo entre os valores experimentais e preditos pelo modelo matemático, os quais estão indicados na **Tabela 42**, não seguem um critério específico e podem estar relacionados a variações nas condições do processo, no que diz respeito ao controle da temperatura e da pressão transmembrana.

O modelo representado pela **Equação 22**, a ser utilizada com valores codificados, é válido, principalmente para as condições de temperatura mais brandas, no que diz respeito à estimativa da resistência pela polarização da concentração e camada polarizada (R_p) em função da temperatura e da pressão

transmembrana, ao serem consideradas as faixas de variação propostas neste trabalho.

$$R_p = 21,8 * 10^8 - 21,1 * 10^8 * T + 60,8 * 10^7 * T^2 + 61,0 * 10^7 * P - 48,9 * 10^7 * T * P \quad (22)$$

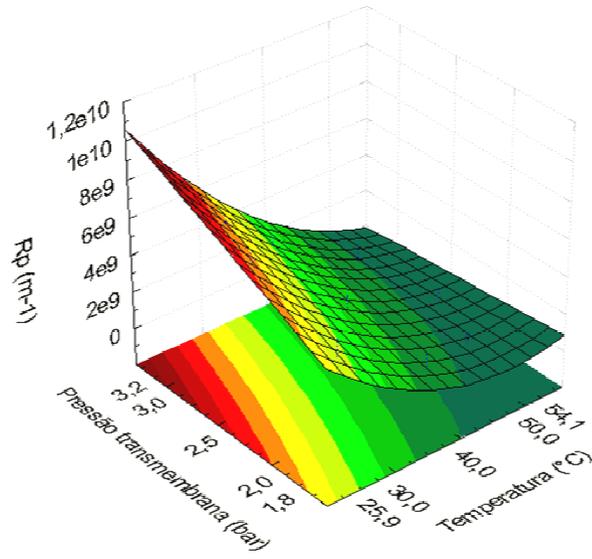
Onde:

T = temperatura de processamento (°C);

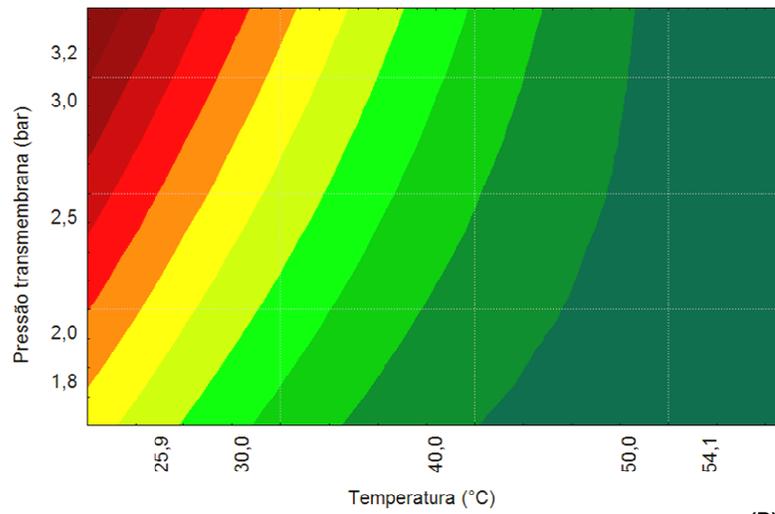
P = pressão transmembrana (bar).

A partir do modelo obtido foi possível a construção da superfície de resposta, que permite visualizar as melhores condições para as variáveis independentes estudadas.

Na **Figura 27**, estão demonstradas a superfície de resposta (A) e a sua respectiva superfície de contorno (B), para a resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p), segundo o modelo matemático proposto.



(A)



(B)

Figura 27: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p).

Analisando a **Figura 27**, constata-se que a resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada (R_p) foi significativamente influenciada tanto pela temperatura, quanto pela pressão transmembrana, uma vez que um aumento na temperatura resulta em menores valores de R_p , enquanto que valores mais elevados de pressão transmembrana contribuem para maiores valores de R_p .

Embora ambos temperatura e pressão transmembrana tenham sido significativos, verifica-se que a maior influência em tal resistência está relacionada à temperatura, pois uma variação na pressão transmembrana resulta em mínima variação nos valores de R_p , com exceção para temperaturas abaixo de 30 °C, onde um aumento na pressão resulta em maiores valores de tal resistência.

Segundo a **Figura 27**, observa-se uma tendência de se obter uma mínima resistência devido à polarização da concentração e à camada polarizada em temperaturas mais elevadas de processamento e menores pressões transmembrana.

4.15 Resistência total (R_T)

Os valores referentes à resistência total (R_T), que estão apresentados na **Tabela 30**, foram tratados estatisticamente, sendo que os coeficientes de regressão encontram-se na **Tabela 43**.

A análise estatística para esta resistência foi realizada considerando-se o erro puro. Destaca-se, também, que os efeitos que estão indicados em negrito são significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

Tabela 43: Coeficientes de regressão para a resistência total (R_T).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	76,8E+07*	12,9E+07	63,0	0,0003
Temperatura (L)	-19,9E+08*	74,7E+06	-26,66	0,0014
Temperatura (Q)	-50,4E+06	88,9E+06	-0,57	0,6278
Pressão transmembrana (L)	15,2E+08*	74,7E+06	20,33	0,0024
Pressão transmembrana (Q)	-48,8E+07*	88,9E+06	-5,49	0,0316
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-41,3E+07*	10,6E+07	-3,91	0,0598

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

De acordo com a **Tabela 43**, verifica-se que o fator quadrático temperatura (Q) não foi estatisticamente significativo em um intervalo de 90% de confiança. Sendo assim, este fator foi descartado, obtendo-se a **Tabela 44**.

Tabela 44: Coeficientes de regressão ajustados para a resistência total (R_T).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão (erro puro)	t (2)	p
Média	76,4E+08*	88,7E+06	86,04	0,0001
Temperatura (L)	-19,9E+08*	74,7E+06	-26,66	0,0014
Pressão transmembrana (L)	15,2E+07*	74,7E+06	20,33	0,0024
Pressão transmembrana (Q)	-47,3E+07*	85,0E+06	-5,57	0,0308
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-41,3E+07*	10,6E+07	-3,91	0,0598

* Valores estatisticamente significativos a 90% de significância ($p < 0,10$).

L = linear.

Q = quadrático.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se o modelo obtido é válido estatisticamente (**Tabela 45**). Comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e de F_{tabelado} , verificou-se que o modelo apresenta regressão significativa, pois o valor do primeiro é 6,7 vezes maior que o do segundo. Além disso, os desvios relativos para o modelo codificado foram, em média, relativamente baixos (16,8%) (**Tabela 46**).

Tabela 45: ANOVA para a resistência total (R_T).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado (0,90; 4; 6)
Regressão	5,2E+19	4	1,3E+19	21,5	3,2
Resíduos	3,7E+19	6	6,1E+17		
Falta de ajuste	3,6E+18	4			
Erro puro	8,9E+16	2			
Total	5,6E+19	10			

Coeficiente de determinação do modelo (R^2) = 0,935.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2) encontrado para a resistência total (R_T), de 0,935, indica que o modelo explica 93,5% da variação dos dados experimentais. Por se tratar de um processo de microfiltração, pode ser considerado um bom valor, mas não é suficiente para garantir a validade do modelo em função do número de amostragem ser pequeno. Isto justifica a utilização do teste F e dos desvios relativos previamente citados.

Tabela 46: Resistência total (R_T) experimental x predito.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	6,08E+09	8,59E+09	-41,3
2	3,67E+09	5,44E+09	-48,2
3	1,09E+10	9,72E+09	10,8
4	6,84E+09	4,92E+09	28,1
5	1,12E+10	1,05E+10	6,7
6	4,51E+09	4,83E+09	-7,0
7	5,51E+09	6,48E+09	-17,6
8	8,45E+09	6,91E+09	18,2
9	7,44E+09	7,64E+09	-2,7
10	7,82E+09	7,64E+09	2,3
11	7,79E+09	7,64E+09	1,9

Os valores de desvio relativo entre os valores experimentais e preditos pelo modelo matemático, os quais estão indicados na **Tabela 46**, não seguem um critério específico e podem estar relacionados a pequenas variações nas leituras da pressão transmembrana, no fluxo de água e na viscosidade da mesma.

O modelo representado pela **Equação 23**, a ser utilizada com valores codificados, é válido, ou seja, a resistência total pode ser estimada em função da temperatura e da pressão transmembrana, desde que essas variáveis sejam avaliadas nas faixas de variação propostas neste trabalho.

$$R_T = 76,4 * 10^8 - 19,9 * 10^8 * T + 15,2 * 10^7 * P - 47,3 * 10^7 * P^2 - 41,3 * 10^7 * T * P$$

(23)

Onde:

T = temperatura de processamento (°C);

P = pressão transmembrana (bar).

A partir do modelo obtido foi possível a construção da superfície de resposta, que permite visualizar as melhores condições para as variáveis independentes estudadas.

Na **Figura 28**, estão demonstradas a superfície de resposta (A) e a sua respectiva superfície de contorno (B), para a resistência total (R_T), segundo o modelo matemático proposto.

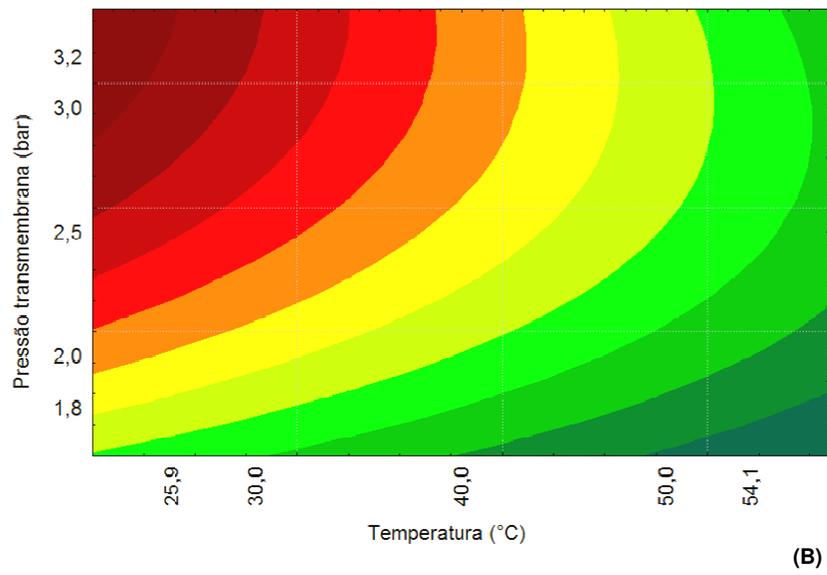
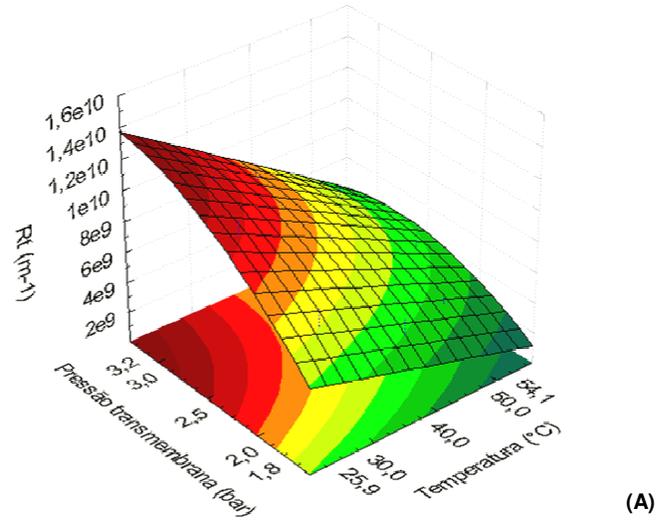


Figura 28: Efeito da temperatura e da pressão transmembrana na resistência total (R_T).

De acordo com a **Figura 28**, verifica-se que a resistência total (R_T) foi significativamente influenciada tanto pela temperatura, quanto pela pressão transmembrana, uma vez que um aumento na temperatura resulta em menores valores de R_T , enquanto que valores mais elevados de pressão transmembrana contribuem para valores maiores.

Acima da temperatura de 40°C, o efeito da pressão transmembrana é minimizado, pois com um aumento nesta última, ocorre mínima elevação na resistência total.

Os maiores valores de R_T são obtidos para valores de temperatura entre 22 e 30°C, desde que de forma combinada com os maiores valores de pressão transmembrana (acima de 2,5 bar).

De acordo com a **Figura 28**, para se minimizar a resistência total, deve-se utilizar baixos valores de pressão aliados a temperaturas elevadas.

4.16 Ajuste ao modelo matemático proposto para a teoria da renovação de superfície

Através da **Equação 6**, realizou-se o ajuste das curvas de fluxo acumulado de permeado (J_a). Os gráficos com o modelo ajustado, os quais se encontram no **item 10.1**, foram gerados para cada um dos ensaios propostos no delineamento experimental e para as duas corridas experimentais realizadas, visando à comparação entre a condição controle (sem ajuste prévio de pH) e a com correção prévia de pH.

Na **Tabela 47**, são apresentadas as condições experimentais utilizadas (T e PTM) para cada um dos ensaios realizados, bem como os seus respectivos valores de fluxo inicial (J_0) e final (J_F) utilizados para o ajuste, de taxa de declínio (λ) e de coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 47: Condições experimentais, valores de fluxos, taxas de declínio de permeado e coeficientes de determinação.

ENSAIO	T (°C)	P _T (bar)	J ₀ (kg/h.m ²)	J _F (kg/h.m ²)	λ (min ⁻¹)	R ²
1	30,0	2,0	114,9	47,5	0,1335	0,8004
2	50,0	2,0	98,9	86,1	0,0510	0,9028
3	30,0	3,0	88,9	44,0	0,0625	0,6180
4	50,0	3,0	120,5	74,5	0,0877	0,6828
5	25,9	2,5	61,9	32,0	0,0470	0,5849
6	54,1	2,5	151,5	93,9	0,0742	0,8988
7	40,0	1,8	72,7	48,2	0,0659	0,7912
8	40,0	3,2	119,2	58,3	0,1112	0,7202
9	40,0	2,5	80,2	51,5	0,0694	0,6139
10	40,0	2,5	80,4	48,9	0,0867	0,5186
11	40,0	2,5	74,6	50,1	0,0493	0,6606
Controle	40,0	2,5	79,4	50,9	0,0681	0,5731
Prévio	40,0	2,5	51,8	33,7	0,0256	0,0000

Embora tenha sido recomendado por Clareto (2007) e Ushikubo (2006) o descarte dos dois primeiros pontos da curva de fluxo de permeado no ajuste ao modelo matemático, pela possibilidade destes não representarem o comportamento nas condições estabelecidas, optou-se por considerá-los, visto que, conforme indicado no **item 3.2.8**, o início da contagem do tempo ($t = 0$) só foi efetuado após o ajuste da temperatura, da PTM e da coleta de 20 ml de permeado, o qual foi descartado posteriormente. Feito isso, iniciou-se, então, a contagem do tempo e a pesagem do permeado.

Através dos valores de coeficiente de determinação (R^2) indicados na **Tabela 47**, constata-se que o modelo apresentou, em geral, um baixo ajuste aos valores experimentais, tendo explicado entre 51,9 e 90,3% da sua variação, ao se

considerarem apenas os ensaios propostos no delineamento experimental. Além disso, os maiores valores de R^2 (0,9028 e 0,8988) foram obtidos, respectivamente, para os ensaios 2 e 6, os quais foram realizados sob as temperaturas mais elevadas (50,0 e 54,1 °C, respectivamente).

De acordo com Coutinho et al. (2009), maiores temperaturas resultam em menor viscosidade e aumento da mobilidade molecular, contribuindo para uma maior difusividade. Dessa forma, se obtém menor concentração de solutos na superfície da membrana, resultando em menor camada de gel polarizada.

Analisando os valores de R^2 determinados para os ensaios controle e pH prévio, observa-se que para o primeiro, tal valor indica ajuste do modelo aos valores experimentais, embora este tenha sido baixo, tendo explicado 57,3% da sua variação. Já, no caso do ensaio com ajuste prévio de pH, o modelo não se ajustou, sendo que o valor determinado para R^2 foi de 0,0%, indicando, dessa forma, total falta de ajuste. Este comportamento pode estar relacionado à ausência de formação de camada de gel polarizada. Koltuniewicz (1992) aponta que os melhores ajustes em relação ao modelo proposto para a teoria de renovação de superfície ocorrem quando: o soluto apresenta característica difusiva; ocorre formação de camada de gel polarizada; e a taxa de declínio de fluxo é igual à taxa de acúmulo de massa na superfície da membrana.

De acordo com Ushikubo (2006), quanto maior o valor de λ , mais acentuada a queda do fluxo de permeado no início do processamento, relacionando-se, dessa forma, ao primeiro estágio da curva indicada por El Rayess et al. (2011).

Considerando-se apenas os ensaios propostos no delineamento experimental, observa-se que os maiores valores de λ foram encontrados para os ensaios 1, 4 e 8 (entre 0,0877 e 0,1335 min^{-1}), indicando a rápida formação de camada polarizada e de *fouling*. De acordo com os dados da **Tabela 47**, os maiores valores de λ não foram influenciados pela temperatura de processamento, pois foram obtidos sob diferentes temperaturas (30,0; 40,0 e 50,0°C). Embora tenha sido esperado que maiores valores de PTM resultassem em maiores valores de λ , o que pôde ser comprovado apenas, em parte, através dos ensaios 4 e 8, observou-se que valores mais baixos de PTM não resultaram, necessariamente,

em menores valores de λ , conforme indicado pelo ensaio 1 (PTM = 2,0 bar), que apresentou o maior valor de λ ($0,1335 \text{ min}^{-1}$) e pelo ensaio 7 (PTM = 1,8 bar), para o qual foi indicado um valor de $0,0659 \text{ min}^{-1}$, que foi próximo ao encontrado para o ensaio 3 (PTM = 3,0 bar), cujo valor foi de $0,0625 \text{ min}^{-1}$.

No que diz respeito aos fluxos inicial (J_0) e final de permeado (J_F), observa-se que os ensaios 4 e 6, os quais trabalharam com temperaturas elevadas, respectivamente, $50,0$ e $54,1$ °C, foram os que apresentaram os maiores valores de J_0 , respectivamente, $120,5$ e $151,5 \text{ kg/h.m}^2$; além de terem apresentado elevados valores de fluxo final (J_F), respectivamente, $74,5$ e $93,9 \text{ kg/h.m}^2$. Estes valores, provavelmente, estão relacionados à menor viscosidade da corrente de alimentação. Por outro lado, os menores valores de J_F foram verificados para os ensaios realizados sob as menores temperaturas – 1 ($T = 30,0$ °C), 3 ($T = 30,0$ °C) e 5 ($T = 25,9$ °C) – respectivamente, $47,5$; $44,0$; e $32,0 \text{ kg/h.m}^2$. O menor valor de fluxo inicial (J_0) foi verificado para o ensaio 5, realizado sob a menor temperatura ($25,9$ °C), cujo valor foi de $61,9 \text{ kg/h.m}^2$. De acordo com os dados da **Tabela 47**, verifica-se que maiores valores de PTM não resultaram, necessariamente, em maiores ou menores valores de J_0 , nem de J_F , indicando que os mesmos não variaram de forma direta com esta variável.

Ao serem relacionados os valores de J_0 , J_F e λ , destaca-se que o ensaio 6, o qual apresentou os maiores valores de J_0 e de J_F , apresentou um valor intermediário de λ . Por outro lado, o ensaio 5, cujos valores de J_0 e de J_F foram os menores encontrados, exibiu o menor valor de λ . Além disso, ressalta-se que nos ensaios 9, 10 e 11, que foram realizados sob condições intermediárias do planejamento experimental (pontos centrais), os valores encontrados para J_0 , J_F e λ também foram intermediários.

Em relação aos ensaios controle e com ajuste prévio de pH, observa-se que os valores de fluxo inicial e final e de taxa de declínio de permeado determinados para o primeiro foram maiores que os indicados para o segundo. Considerando que os ensaios foram realizados sob as mesmas condições de temperatura e de PTM, os menores valores de J_0 e de J_F podem estar relacionados não necessariamente pela polarização da concentração e camada de gel polarizada,

mas sim pela ocorrência de *fouling*, visto que as cargas das partículas presentes no caldo foram previamente neutralizadas pela adição de leite de cal até o pH teórico de 7,2, o que pode ter contribuído para a agregação de partículas, através da redução do potencial Zeta, aumentando o tamanho das mesmas; bem como pelo depósito de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não dissolvidas completamente sobre a superfície da membrana. Os valores de J_0 , J_F e λ encontrados para o controle estão condizentes com os indicados para os ensaios 9, 10 e 11, que foram conduzidos sob as mesmas condições experimentais ($T = 40,0^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 2,5$ bar e caldo sem ajuste prévio de pH). A curva de fluxo acumulado de permeado para o ensaio com ajuste prévio de pH, indicada no **item 10.1**, demonstra uma tendência de comportamento linear, diferenciando-se da curva exponencial indicada tradicionalmente para os processos de micro e ultrafiltração tangencial, pois o fluxo de permeado é reduzido de forma abrupta nos primeiros minutos do ensaio, mantendo uma queda suave do fluxo nos minutos subsequentes, até o final do experimento.

4.17 Permeabilidade hidráulica da membrana

A permeabilidade hidráulica da membrana (DE_{120}) foi determinada com base no fluxo de água deionizada através das membranas cerâmicas novas, a 30°C e 800 rpm de rotação da motobomba e sob cinco diferentes pressões transmembrana (1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar). Destaca-se que o valor de DE_{120} foi o valor médio encontrado para as diferentes condições de pressão transmembrana.

Na **Figura 29**, é possível observar um comportamento linear, o que era esperado, pois a água deionizada representa um solvente puro. Dessa forma, sob uma mesma temperatura (30°C) e rotação de motobomba (800 rpm), o fluxo de permeado aumenta de forma proporcional à pressão transmembrana aplicada.

Para o cálculo do valor médio da DE_{120} , foram utilizadas as **Equações 16 e 17**, além dos valores de fluxo de permeado para as diferentes pressões transmembrana avaliadas. O valor médio encontrado foi de $174,6$ l/h.m².bar.

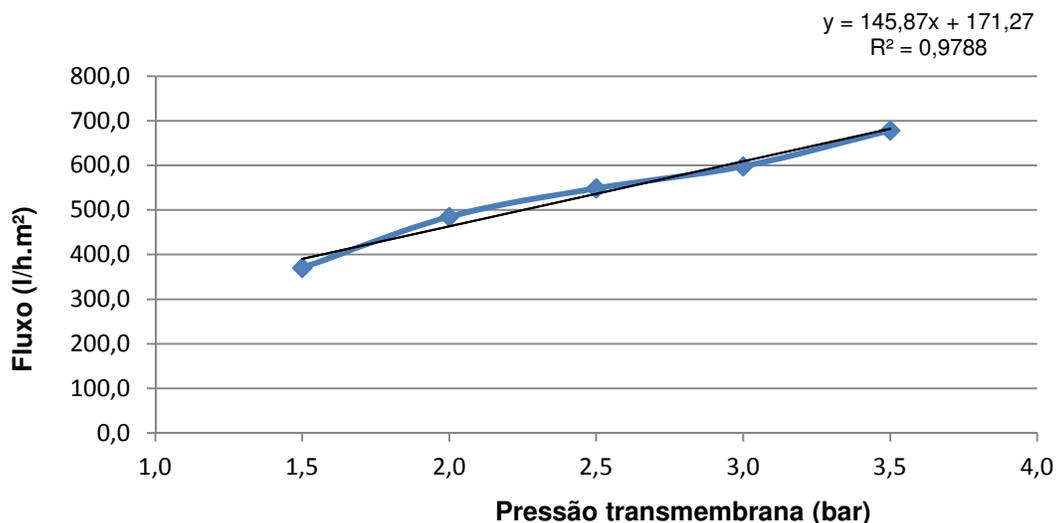


Figura 29: Fluxo de água deionizada permeada em função da pressão transmembrana aplicada ao sistema de microfiltração.

Zeman e Zydney (1996) apontam a permeabilidade hidráulica como um indicador de grande importância relacionado à funcionalidade de membranas de micro e de ultrafiltração. Além disso, destacam que durante a avaliação da mesma, é desejável que se utilize água de boa qualidade, bem como que se realize um adequado controle de temperatura da mesma.

4.18 Características do processo

As variáveis independentes consideradas no delineamento experimental e na comparação entre a amostra controle e a com pH ajustado previamente, nos ensaios de microfiltração, foram a temperatura e a pressão transmembrana.

Embora, na literatura, sejam apontados diversos trabalhos relacionados à avaliação da influência da velocidade tangencial no fluxo de permeado em sistemas de micro e de ultrafiltração, neste trabalho, tal variável não foi avaliada pelo fato de haverem limitações por parte do equipamento, no que diz respeito a

variações combinadas de velocidade, a qual é regulada através da rotação da motobomba, e de pressão transmembrana.

Caso o efeito de diferentes velocidades tangenciais fosse avaliado, haveria uma importante contribuição às conclusões deste trabalho, pois, conforme destacado previamente por Coutinho et al. (2009) e Ripperger (1988), maiores valores de velocidade tangencial contribuem para uma redução na espessura da camada de gel polarizada, uma vez que possibilitam um maior contrafluxo de partículas da superfície da membrana em direção ao centro da corrente de alimentação, melhorando, portanto, o fluxo de permeado.

A avaliação, de forma combinada, das variáveis estudadas (temperatura e pressão transmembrana) e da velocidade tangencial, possibilitaria obter condições otimizadas ainda mais consistentes no que diz respeito ao maior fluxo de permeado e menores resistências.

Durante ensaios preliminares, nos quais se procurou variar a rotação da motobomba sob diferentes pressões, observaram-se grandes oscilações nas leituras dos manômetros, o que, dessa forma, poderia comprometer um controle adequado do processo. Sendo assim, optou-se por conduzir os ensaios de microfiltração com uma rotação fixa da motobomba (800 rpm).

Em relação ao controle da temperatura utilizada em cada um dos ensaios, este foi realizado através de banho termostaticado, o qual foi conectado ao trocador de calor do equipamento de microfiltração. Destaca-se que o fluido, ao ser bombeado, passa de uma região de baixa pressão (sucção) para uma região de alta pressão (descarga), sendo que a potência introduzida pela motobomba se dissipa na forma de calor. Este calor é incorporado ao fluido, sendo que, mesmo por um pequeno intervalo de tempo, a temperatura deste pode atingir o ponto de vaporização na zona de baixa pressão, resultando em cavitação (FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS - UNICAMP, 2012).

O controle de temperatura também foi realizado para compensar eventuais perdas de calor para o meio devido à diferença de temperatura entre o equipamento de microfiltração e o ambiente, pois alguns ensaios foram conduzidos a temperaturas relativamente elevadas (ex.: 50,0 e 54,1 °C).

No que diz respeito ao controle da pressão transmembrana, este foi realizado durante a condução dos experimentos através de válvulas de contrapressão. Este controle pode ser considerado como um “ajuste fino” da pressão, pois após o sistema entrar em regime normal de operação, ou seja, operar sob condições estáveis, ocorreram mínimas variações na pressão. Estas pequenas variações podem ter ocorrido em função de variação do nível de produto no tanque de alimentação e de aumento na viscosidade da corrente de retentado, conforme destacado por Clareto (2007).

O fator de concentração (FC) considerado foi de 2,0, sendo que tal valor foi definido através de pré-testes. Durante estes ensaios, observou-se que até tal valor foi possível manter um nível adequado no tanque de alimentação, mas, acima do mesmo, foram observadas oscilações bruscas nas leituras dos manômetros, indicando um possível comprometimento em termos de altura disponível para a sucção, o que poderia resultar em cavitação da motobomba.

Faculdade de Engenharia de Alimentos – Unicamp (2012) destaca como as principais causas de cavitação: falta de líquido, NPSH (*Net Positive Suction Head*) disponível insuficiente e operação com velocidades muito altas.

Na **Tabela 48**, estão apresentados os valores obtidos para as massas de alimentação, permeado e retentado; bem como para os fluxos inicial (J_0) e final de permeado (J_F) e o tempo decorrido em cada um dos ensaios até se atingir o $FC = 2,0$. Destaca-se que os valores de J_0 e de J_F foram utilizados nos modelos propostos pela teoria de renovação de superfície.

Tabela 48: Dados experimentais da microfiltração do caldo de cana.

Ensaio	T (°C)	PTM (bar)	Tempo (min)	m _a (g)	m _p (g)	m _r (g)	J ₀ (kg/h.m ²)	J _F (kg/h.m ²)
1	30,0	2,0	158	5.014	2.507	2.507	114,9	47,5
2	50,0	2,0	90	5.023	2.512	2.512	98,9	86,1
3	30,0	3,0	171	5.021	2.511	2.511	88,9	44,0
4	50,0	3,0	101	5.011	2.506	2.506	120,5	74,5
5	25,9	2,5	240	5.009	2.505	2.505	61,9	32,0
6	54,1	2,5	83	5.019	2.510	2.510	151,5	93,9
7	40,0	1,8	156	5.015	2.508	2.508	72,7	48,2
8	40,0	3,2	130	5.026	2.513	2.513	119,2	58,3
9	40,0	2,5	146	5.007	2.504	2.504	80,2	51,5
10	40,0	2,5	155	5.017	2.509	2.509	80,4	48,9
11	40,0	2,5	150	5.020	2.510	2.510	74,6	50,1
Controle	40,0	2,5	148	5.022	2.511	2.511	79,4	44,9
pH prévio	40,0	2,5	223	5.004	2.502	2.502	51,8	33,7

De acordo com os dados da **Tabela 48**, ao se considerarem apenas os valores de J_F para os 11 ensaios previstos no delineamento experimental, a $FC = 2,0$, observou-se que os mesmos variaram entre 32,0 e 93,9 kg/h.m², os quais foram obtidos, respectivamente, nos ensaios 5 e 6. Estes valores estão de acordo com o proposto na literatura para diferentes tipos de sucos, sendo que se constata uma influência importante da temperatura de processamento, pois o menor valor de J_F foi encontrado para o experimento realizado sob a menor temperatura, enquanto que o maior valor de J_F foi determinado para a maior. Este fato, provavelmente, está relacionado à viscosidade da corrente de alimentação, que é menor a temperaturas mais elevadas.

Ao se compararem os ensaios controle e pH prévio, observa-se que o valor de J_F do primeiro foi maior que o do segundo, respectivamente, 44,9 e 33,7 kg/h.m². Esta variação não pode ser atribuída à temperatura, nem à pressão transmembrana, pois os ensaios foram realizados sob a mesma temperatura

(40°C) e mesma pressão (2,5 bar). Dessa forma, a variação pode estar relacionada à presença de maior quantidade de material em suspensão (cal não dissolvida) na amostra que teve o pH corrigido previamente, material este que pode ter contribuído de forma significativa para o entupimento dos poros da membrana.

Em relação aos valores de J_0 , assim como para o J_F , ao se considerarem apenas os ensaios previstos no delineamento experimental, observou-se que o menor valor foi encontrado para o ensaio 5 (61,9 kg/h.m²) e o maior para o ensaio 6 (151,6 kg/h.m²). A diferença entre os valores dos ensaios 5 e 6 também, provavelmente, está relacionada à temperatura.

A diferença entre os valores de J_0 dos ensaios controle e pH corrigido previamente, assim como para o J_F não pode ser relacionada à temperatura e à pressão transmembrana, pois foram as mesmas condições em ambos os ensaios. Sendo assim, o menor valor de J_0 encontrado no ensaio com ajuste prévio de pH pode, também, estar relacionado à maior quantidade de material em suspensão na corrente de alimentação.

No que diz respeito ao tempo de processamento, considerando-se apenas os ensaios do delineamento experimental, observou-se que os valores variaram entre 83 e 240 minutos, determinados, respectivamente, para os ensaios 6 e 5. Dessa forma, verifica-se que maior temperatura resulta em menor viscosidade da alimentação, o que contribui para um maior fluxo de permeado e menor tempo de processo até se atingir o valor de FC. É importante ressaltar que tanto o ensaio 5, quanto o 6, foram conduzidos sob a mesma pressão transmembrana.

Ao se compararem os tempos de processamento dos ensaios controle e com ajuste prévio de pH, observa-se que o tempo do último foi maior que o do primeiro. Isto está de acordo com os comportamentos observados para seus respectivos valores de J_0 e J_F , uma vez que no ensaio controle, ambos os valores de fluxo de permeado (inicial e final) foram maiores que no ensaio com ajuste prévio de pH.

Na **Figura 30**, são apresentadas as curvas de fluxo acumulado de permeado para cada um dos ensaios propostos no delineamento experimental. Já, na **Figura**

31, são apresentadas as curvas de fluxo acumulado de permeado para os ensaios controle e com ajuste prévio de pH.

No **item 10.2**, são ilustrados o caldo de cana controle, o retentado e o permeado.

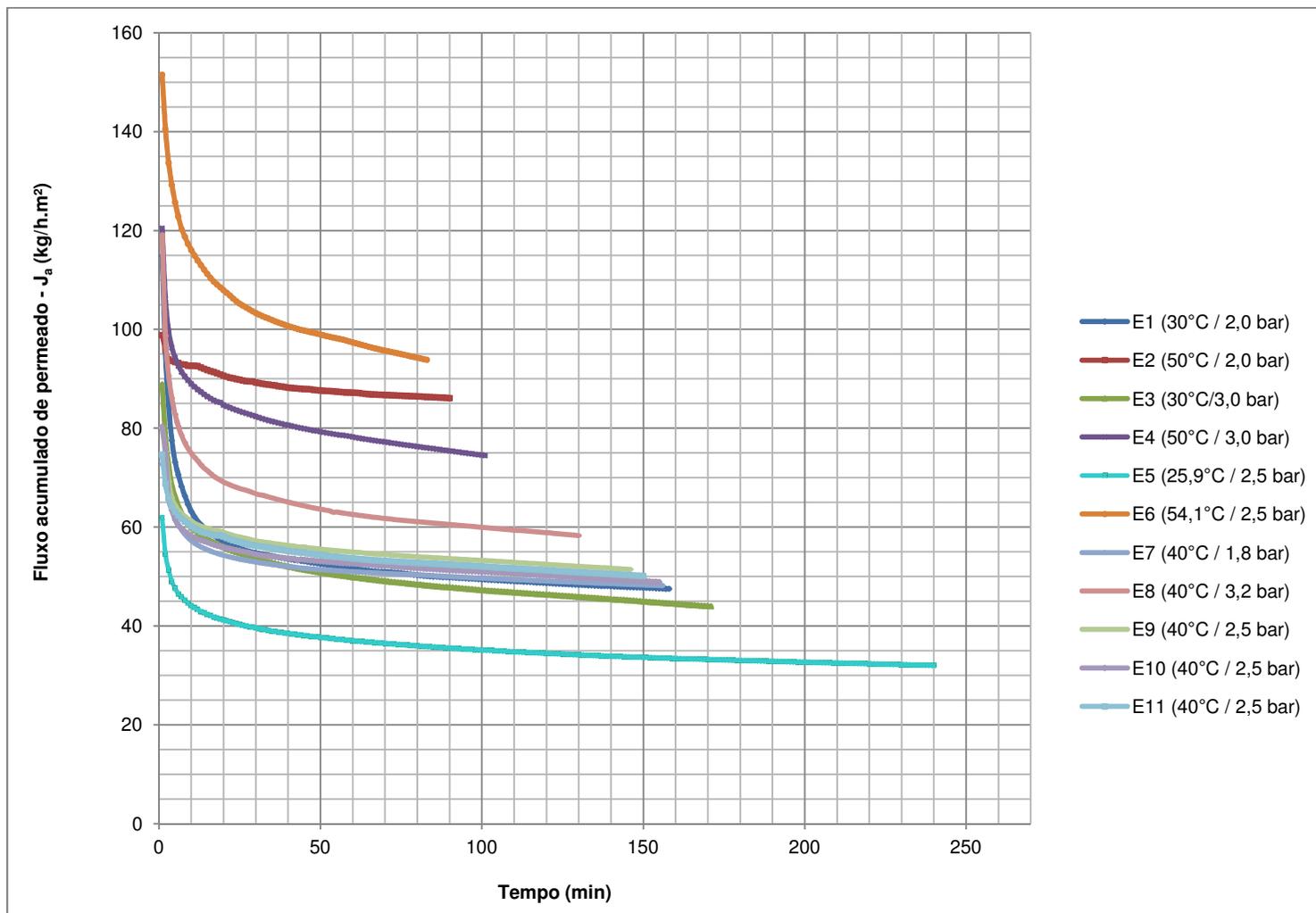


Figura 30: Curvas de fluxo acumulado de permeado – delineamento experimental.

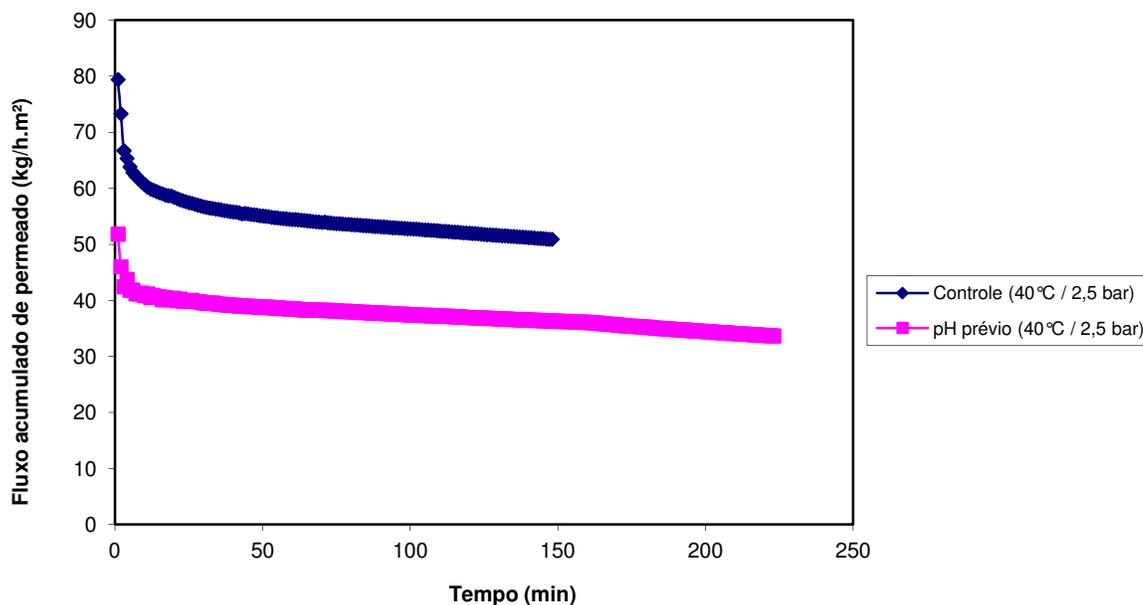


Figura 31: Curvas de fluxo acumulado de permeado – ensaios controle e pH prévio.

Segundo a **Figura 30** e com base nos valores indicados na **Tabela 48**, é possível constatar que o ensaio 6 foi o que apresentou o maior fluxo inicial e final (151,5 e 93,9 kg/h.m², respectivamente), bem como o menor tempo de processamento (83 minutos). Estes valores, conforme citado previamente, possivelmente estão relacionados à maior temperatura de processamento (54,1 °C).

Os ensaios 2 e 4 também exibiram valores elevados de J_0 e de J_F ; além de tempos reduzidos de processamento. Destaca-se que ambos os ensaios foram realizados a 50 °C, embora a pressões diferentes (2,0 bar – ensaio 2 e 3,0 bar – ensaio 4).

O ensaio 8, conduzido a 40 °C, que foi a temperatura central do planejamento experimental, e sob a maior pressão transmembrana (3,2 bar), exibiu um valor relativamente elevado de J_0 (119,2 kg/h.m²), mas um valor intermediário, tendendo a baixo, de J_F (58,3 kg/h.m²). Isto está de acordo com o apresentado na literatura, que indica que para pressões elevadas, obtêm-se fluxos iniciais elevados, os quais caem rapidamente devido à elevada transferência de massa de soluto para a superfície da membrana, contribuindo, dessa forma, para a rápida polarização

da concentração e formação da camada polarizada e para a ocorrência do *fouling*. O tempo de processo, de 130 minutos, pode ser considerado como intermediário em relação aos obtidos para os demais ensaios, o que pode ser justificado pelo elevado valor de J_0 e intermediário, tendendo a baixo, de J_F .

Os ensaios 1, 7, 9, 10 e 11 apresentaram comportamento semelhante em termos de valores de J_0 , J_F e de tempo de processo. Destaca-se que, com exceção do ensaio 1, os demais ensaios foram conduzidos sob a mesma temperatura, ou seja, 40 °C, que é uma temperatura intermediária.

Ao se compararem os ensaios 3 e 4, que foram realizados sob a mesma pressão transmembrana (3,0 bar), mas a diferentes temperaturas, respectivamente, 30 e 40 °C, constata-se que a temperatura foi o fator que mais influenciou o fluxo de permeado, pois os valores de J_0 e J_F do ensaio 3 foram significativamente menores que os encontrados para o ensaio 4. Além disso, o tempo de processo do experimento 3 foi maior que o do 4.

A grande influência da temperatura de processo também pôde ser observada através do ensaio 5, que foi realizado sob a menor temperatura (25,9 °C). Nesta temperatura, foram obtidos os menores valores de J_0 e de J_F , respectivamente, 61,9 e 32,0 kg/h.m².

Segundo a **Figura 31** e com base nos valores indicados na **Tabela 48**, verifica-se que o ensaio controle apresentou J_0 e J_F maiores que os observados para o ensaio com ajuste prévio de pH. Além disso, o tempo de processo do ensaio controle foi significativamente menor que o do com ajuste prévio de pH. Por terem sido realizados sob mesma temperatura e pressão transmembrana, constata-se que, possivelmente, a presença de maior quantidade de material particulado em suspensão no ensaio com ajuste prévio de pH possa ter influenciado enormemente na diferença encontrada.

5 CONCLUSÕES

A extração do caldo de cana realizada em laboratório resultou em um rendimento, em termos de quantidade de caldo extraído, abaixo do obtido normalmente pelas usinas, sendo que isto se relaciona à quantidade de vezes que a cana foi passada pela moenda (2 vezes), que é inferior ao normalmente aplicado pelas usinas (entre 4 e 6 vezes); e à não realização da embebição da cana. Além disso, a pressão exercida pela moenda sobre as canas em laboratório foi inferior à aplicada nos ternos de moenda em escala industrial. A quantidade elevada de bagaço também foi consequência da baixa eficiência de extração. Apesar da reduzida eficiência, obteve-se caldo em quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios.

O caldo controle (ajustado para 14 °Brix), o qual serviu de matéria-prima para a realização dos ensaios, apresentou, em geral, valores referentes às características físico-químicas próximos aos indicados na literatura, com exceção dos teores de açúcares redutores totais (ART), açúcares redutores (AR) e pureza aparente refratométrica. Os valores de ART e de pureza ficaram abaixo do esperado para uma condição de boa maturação para a variedade SP 81-3250, enquanto que o valor de AR ficou acima. O teor de fosfato determinado para o caldo a 14 °Brix também esteve abaixo do esperado. Portanto, verificou-se que as canas utilizadas não estavam no ponto ótimo de maturação. A influência deste fato pôde ser minimizada pela utilização do mesmo caldo (lote único) tanto nos ensaios de clarificação convencional, quanto nos de microfiltração, o que possibilitou comparar sob a mesma base os caldos de ambos os processos.

Os volumes de lodo obtidos durante os ensaios de clarificação convencional foram baixos, o que se justifica pela utilização de canas limpas, ou seja, livres de pontas e pedaços danificados e com baixa quantidade de areia e terra aderida às mesmas. Embora baixos, os volumes de lodo foram influenciados significativamente pela temperatura de calagem, ou seja, maiores temperaturas resultaram em tendência de maiores volumes, o que era esperado.

Os caldos clarificados por processo convencional apresentaram pouca variação entre si em termos de pH (entre 7,7 e 7,8), embora estes valores tenham sido acima do pH ajustado previamente (7,2), indicando uma possível dissolução posterior do hidróxido de cálcio, que estava em suspensão. O pH alcalino aliado ao calor podem ter contribuído para alguma degradação da sacarose, com formação de açúcares redutores e redução da pureza em temperaturas maiores, embora a amostra a 40 °C não tenha seguido esta tendência. Os maiores volumes de lodo gerados nas maiores temperaturas de calagem podem ter contribuído para um arraste maior de açúcares redutores e outros solúveis, reduzindo o teor dos mesmos nos caldos clarificados. Em termos de cor e de turbidez, os clarificados por processo convencional apresentaram valores inferiores aos apontados para o caldo controle, o que era esperado, embora as amostras de clarificados não tenham apresentado grandes diferenças entre si, em função da temperatura. Em relação aos demais parâmetros avaliados, as amostras clarificadas apresentaram valores próximos entre si.

Os permeados obtidos por processo de microfiltração apresentaram, em geral, valores próximos entre si no que diz respeito às propriedades físico-químicas avaliadas, o que se justifica pelo tamanho reduzido das moléculas de açúcares e sais, que representam os sólidos solúveis. Estes, praticamente, passam livremente pelos poros das membranas de microfiltração, pois são menores que os mesmos. Dessa forma, não são influenciados por fatores como a temperatura e a pressão transmembrana. Ao serem comparados os permeados em relação ao controle, observou-se redução bastante significativa da cor e da turbidez, o que era esperado e desejado para este trabalho.

Os valores encontrados para os retentados do processo de microfiltração exibiram, em geral, valores próximos entre si e em relação ao caldo controle para as diferentes propriedades físico-químicas avaliadas. Exceções se relacionaram à cor e à turbidez, que apresentaram valores significativamente maiores para os retentados quando comparados ao controle, o que também era esperado. Os fatores temperatura e pressão transmembrana, em geral, não exerceram influência significativa sobre as propriedades avaliadas.

Ao se compararem permeados e retentados, observou-se que as variações mais expressivas relacionaram-se à cor e à turbidez, indicando boa retenção de material em suspensão por parte das membranas de microfiltração, pois os valores de cor e de turbidez foram significativamente menores para os permeados, quando comparados aos dos retentados.

Comparando-se os clarificados por processo convencional em relação aos permeados por microfiltração constatou-se que as variações mais acentuadas ocorreram em relação ao pH, à cor e à turbidez. A diferença em relação ao pH era esperada, uma vez que os clarificados por processo convencional foram previamente caleados (pH teórico de 7,2), enquanto que os permeados foram obtidos com o caldo de cana processado sob seu pH natural (pH entre 4,9 e 5,4). Em relação à cor, os clarificados por processo convencional exibiram valores entre 13.604 e 15.873 U.I., enquanto que os permeados por microfiltração apresentaram valores entre 4.275 e 8.644 U.I., indicando, dessa forma, grande vantagem pela utilização da microfiltração. Comportamento semelhante foi observado em relação à turbidez, pois os clarificados apresentaram valores entre 253 e 284 NTU, enquanto que os permeados, valores entre 1,80 e 16,27 NTU, indicando também grande vantagem.

Ao se compararem os permeados obtidos com ajuste prévio e posterior de pH, observou-se que, em geral, os valores encontrados para as diferentes propriedades físico-químicas foram próximos entre si, com exceção do pH, sendo que no ensaio com ajuste prévio, os valores foram bem acima dos valores obtidos para o ajuste posterior, indicando, dessa forma, uma possível dissolução do hidróxido de cálcio em suspensão durante o processo de microfiltração. Comportamento semelhante foi observado ao se comparar entre si os retentados.

Comparando-se permeados com ajuste prévio e posterior de pH em relação aos retentados obtidos sob mesmas condições, constatou-se que diferenças significativas foram observadas para o teor de sólidos solúveis, a massa específica e a viscosidade dinâmica, sendo possível relacionar tal comportamento à maior quantidade de sólidos nos retentados. Os valores de cor e turbidez dos

permeados foram significativamente inferiores aos obtidos para os retentados, o que também era esperado.

Em relação ao fluxo acumulado de permeado, constatou-se que este foi significativamente influenciado pela temperatura, sendo que um aumento nesta possibilitou um maior fluxo através da membrana. Isto se deve, possivelmente, à redução da viscosidade do caldo em função do aumento da temperatura.

No que diz respeito às resistências, a maior influência foi ocasionada pela resistência devido ao *fouling*, que chegou a aproximadamente 80%, obtida para o ensaio realizado sob a maior temperatura (54,1 °C).

Todos os modelos matemáticos obtidos através da metodologia de superfície de resposta (fluxo acumulado de permeado e resistências) foram significativos a 90% de significância, indicando um bom ajuste dos resultados experimentais em relação aos modelos propostos.

Embora a pressão transmembrana tenha apresentado alguma influência, foi a temperatura a variável de processo que mais influenciou no fluxo de permeado e nas resistências.

Ao se considerar a teoria de renovação de superfície, observou-se que os ensaios propostos no delineamento experimental apresentaram um ajuste moderado em relação ao modelo proposto por tal teoria, sendo que os melhores ajustes foram observados para os ensaios realizados sob as maiores temperaturas. Não foi possível estabelecer uma relação direta entre os valores de temperatura e de pressão transmembrana em relação aos valores de taxa de declínio de fluxo de permeado. Ao se compararem os ensaios controle e com ajuste prévio de pH, observou-se que o último não se ajustou ao modelo proposto, sugerindo que a presença de material em suspensão (hidróxido de cálcio não dissolvido) tenha ocasionado o rápido entupimento dos poros das membranas, resultando em um comportamento diferente do que é esperado para o processo de microfiltração.

A alteração de processo proposta neste trabalho tem como objetivo obter caldo de cana de melhor qualidade, resultando em produto final (açúcar) também de melhor qualidade. A modificação proposta visa proporcionar maiores lucros por

parte dos processadores e menores riscos à saúde dos consumidores, visto que, segundo a mesma, o caldo deixará de ser adicionado de polímero.

Embora seja sugerida para trabalhos futuros a avaliação econômica da tecnologia de microfiltração para o tratamento do caldo de cana, os resultados em escala laboratorial indicam ganhos significativos em termos de qualidade, principalmente, pela redução na cor e na turbidez do caldo permeado, quando comparado ao processo de clarificação convencional.

6 SUGESTÃO DE ALTERAÇÃO DE PROCESSO

Embora as corridas experimentais referentes à microfiltração tenham sido conduzidas em escala de laboratório, considera-se como de grande importância para pesquisas e desenvolvimentos posteriores uma sugestão de alteração no processamento do caldo de cana, especificamente na área de clarificação do mesmo.

Na **Figura 32**, é demonstrado um fluxograma básico característico de um processo de clarificação convencional, enquanto que, na **Figura 33**, está representado o fluxograma com as sugestões de alterações no processo, no que diz respeito às modificações em linhas de fluxo e etapas/equipamentos.

Destaca-se que algumas linhas, como as de vapor e algumas de água de processo, não foram demonstradas, embora sejam essenciais no processamento. Estas linhas foram ocultadas para tornar os fluxogramas mais didáticos e pelo fato que o foco principal relaciona-se à mudança de etapas e de equipamentos.

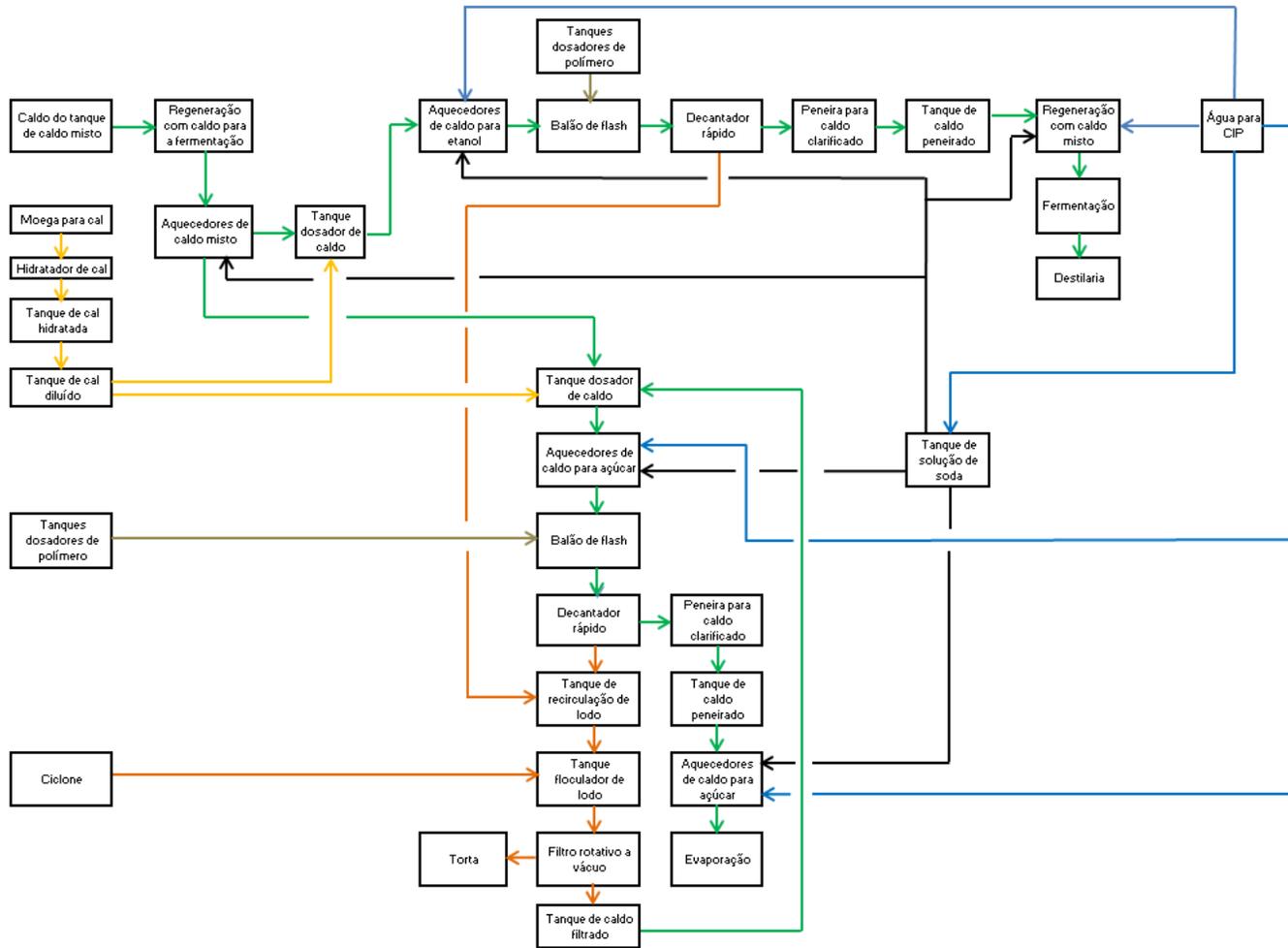


Figura 32: Processo convencional de tratamento do caldo de cana.

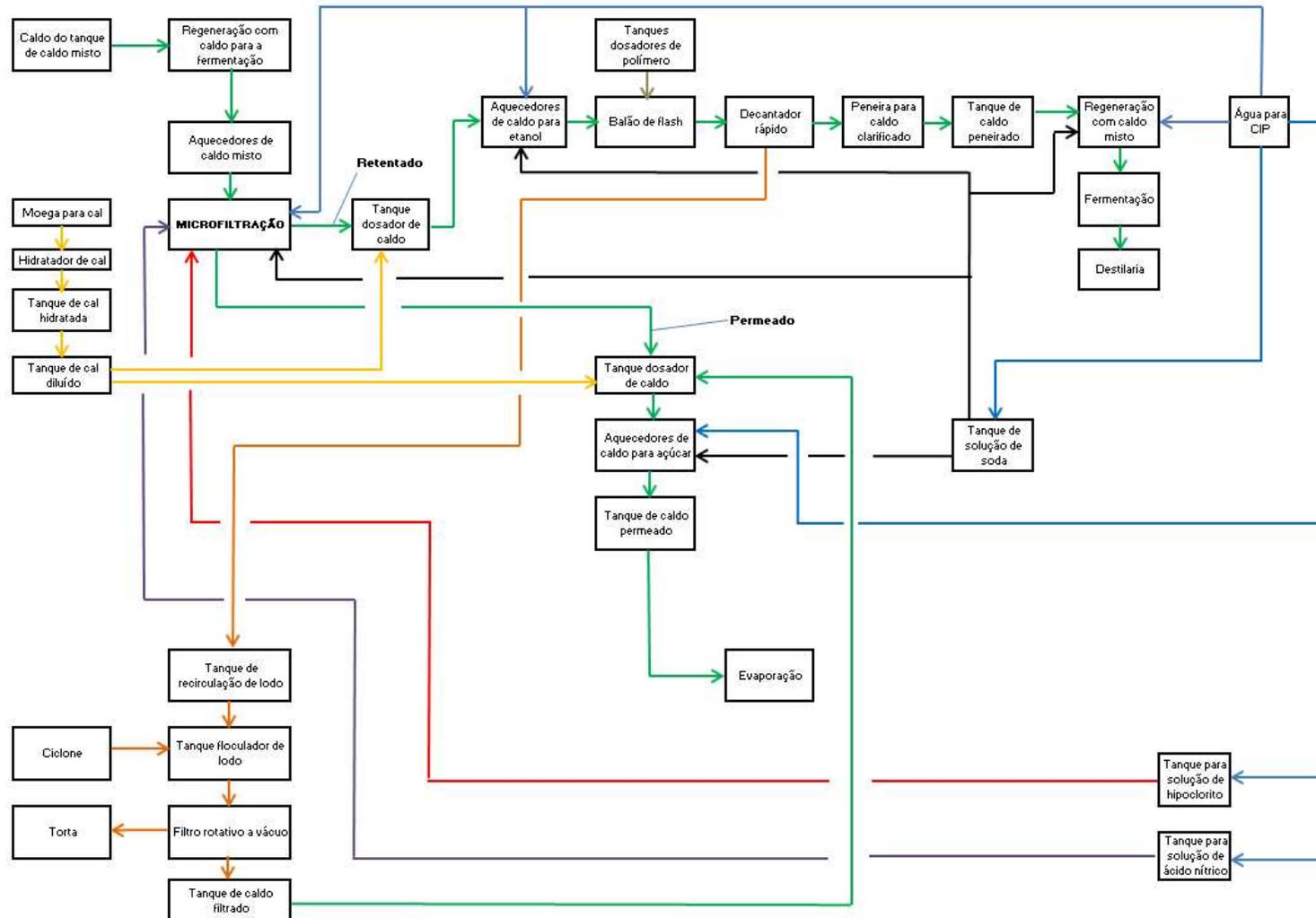


Figura 33: Tratamento do caldo de cana com microfiltração.

6.1 Processo convencional

Neste processo, o caldo é proveniente do tanque de caldo misto, sendo que este passa previamente por uma peneira, onde ocorre a eliminação de grande parte de sólidos em suspensão.

Este caldo troca calor com o caldo que segue para a fermentação (regeneração), passando, na sequência, por uma bateria de aquecedores, denominados de aquecedores de caldo misto. Após esta etapa, o caldo misto é dividido em duas correntes: uma para a fabricação de açúcar e outra para a produção de etanol.

Os caldos separados seguem para seus respectivos tanques dosadores, onde são adicionados de leite de cal proveniente do tanque de cal diluído, visando, dessa forma, o ajuste do pH para próximo de 7,2 (caldo para açúcar) e próximo de 6,0 (caldo para etanol).

Na linha para etanol, o caldo, após ser dosado, passa novamente por uma bateria de aquecedores para, então, ser enviado a um balão *flash* e ser adicionado de polímero. Na sequência, o caldo segue para a decantação, de onde se obtém o caldo clarificado, que passa por uma peneira de caldo clarificado e segue para a regeneração (troca de calor com o caldo misto em trocadores a placas), previamente citada. Após esta etapa, este caldo segue para a fermentação. Da decantação também se obtém o lodo, o qual é enviado ao tanque de recirculação e depois ao floculador, onde é adicionado de bagacilho proveniente do ciclone. Posteriormente, o lodo segue ao filtro rotativo a vácuo, de forma a se obter o caldo recuperado e a torta.

Na linha para açúcar, o caldo, após ter o pH ajustado no tanque dosador, passa por uma bateria de aquecedores para, então, seguir a mesma sequência indicada para o caldo para etanol, ou seja, passa pelo balão *flash* e pelo decantador, obtendo-se o caldo clarificado, que segue para a peneira de caldo clarificado e, na sequência, a uma bateria de aquecedores, para, então, seguir à evaporação; e lodo, que é enviado ao sistema de filtração.

Em relação à limpeza, a mesma está sendo considerada para os aquecedores de caldo (misto, para açúcar e para etanol) através da utilização de

água e solução de soda cáustica. O trocador para a regeneração de calor entre caldo misto e caldo para etanol será limpo com as mesmas soluções de limpeza, ou seja, água e soda.

Destaca-se que, neste tipo de processamento, utiliza-se o mesmo sistema de hidratação de cal para os caldos para açúcar e etanol, bem como o mesmo sistema de filtração de lodo, embora os sistemas de decantação sejam dedicados às suas respectivas linhas (açúcar e etanol).

6.2 Processo sugerido com microfiltração

Antes de ser microfiltrado, o caldo misto segue o mesmo fluxo indicado no processo convencional, ou seja, vem do tanque de caldo misto, tendo passado previamente por uma peneira para a eliminação da maior parte dos sólidos em suspensão.

Assim como indicado no processo convencional, o caldo misto troca calor com o caldo que segue à fermentação (regeneração), passando, na sequência, por uma bateria de aquecedores, denominados de aquecedores de caldo misto. Após esta etapa, diferentemente do processo convencional, o caldo é microfiltrado, sendo recirculado no sistema de microfiltração sob temperatura, pressão transmembrana, fator de concentração e velocidade tangencial previamente definidos. Durante esta etapa, ocorre a divisão da corrente de alimentação (caldo misto previamente aquecido) em duas correntes: permeado e retentado.

O permeado segue para a fabricação de açúcar, enquanto que o retentado é enviado para a produção de etanol. Ambos os caldos são adicionados de leite de cal para ajuste do pH, sendo que o caldo que segue para açúcar tem o seu pH ajustado para cerca de 7,2, enquanto que o caldo que é direcionado à produção de etanol é ajustado para pH em torno de 6,0. Esta diferença se deve ao fato de que na fabricação de açúcar, o controle do pH para próximo da neutralidade deve ser feito para diminuir a inversão da sacarose.

Após a dosagem do caldo que segue para a produção de etanol, a sequência de etapas é a mesma que a indicada no processo convencional, com aquecimento, dosagem de polímero, decantação, peneiramento do caldo clarificado e regeneração com o caldo misto; sendo que, na sequência, o caldo resfriado segue para a fermentação. O lodo gerado na decantação é bombeado ao tanque de recirculação e depois ao floculador de lodo, onde é adicionado de bagacilho proveniente do ciclone. Posteriormente, o lodo segue ao filtro rotativo a vácuo, de forma a se obter o caldo recuperado e a torta.

É importante destacar que a capacidade do decantador da linha de etanol no processo modificado com microfiltração será a mesma que a utilizada no processo convencional, sendo que a diferença estará no tempo de retenção, que deverá ser menor, e na capacidade da motobomba de lodo e na quantidade de polímero adicionado, que deverão ser maiores.

Na linha de caldo para açúcar, o caldo previamente dosado passa por uma bateria de aquecedores, seguindo a um tanque de caldo permeado e, na sequência, é enviado à evaporação.

Destaca-se que, diferentemente do que ocorre no processo convencional, o caldo da linha de açúcar não necessita de balão *flash*, decantador e peneira de caldo clarificado.

Em relação ao sistema de filtração de lodo, este será o mesmo que o proposto para o processo convencional, pois a quantidade de material na forma de lodo será a mesma, com a diferença de que no processo com microfiltração, todo o lodo será proveniente da linha de produção de etanol.

Assim como no processo convencional, o sistema com microfiltração utilizará o mesmo sistema de hidratação de cal para os caldos para açúcar e etanol.

No que diz respeito à limpeza, esta será realizada nos aquecedores de caldo misto, permeado e retentado; e no trocador de calor utilizado para a regeneração entre o caldo misto e o caldo para etanol, através do uso de água e solução de soda cáustica. Além disso, está sendo proposta a limpeza da microfiltração com água e soluções de soda, ácido nítrico e hipoclorito de sódio.

Ao se avaliar a sugestão de alteração de processo em relação ao processo convencional, verifica-se que tal alteração possibilita a retirada de alguns equipamentos e respectivas motobombas (ex.: decantador da linha de açúcar e peneira de clarificado), embora sejam inseridos outros, como tanques e motobombas para as soluções de hipoclorito e de ácido nítrico.

Embora não seja indicado neste trabalho, recomenda-se a avaliação dos custos de implementação e de operação (ex.: mão de obra e insumos) da planta com microfiltração, para que se possa compará-la em relação ao processo convencional em termos de viabilidade econômica.

Como pontos favoráveis em relação à sugestão de alteração apresentada acima, destacam-se:

- Possibilidade de obtenção de caldo com menor cor e turbidez, o que pode resultar em um impacto positivo no produto final, possibilitando, dessa forma, a obtenção de melhores preços de comercialização do açúcar pelas usinas;
- Provável ocupação de menos espaço na planta industrial;
- Menores gastos com estruturas metálicas para sustentação do decantador e da peneira de caldo clarificado;
- Eliminação de uma etapa de aquecimento do caldo na linha de açúcar, ou seja, menor quantidade de aquecedores e, por conseqüência, de área requerida, visto que o caldo não precisa ser aquecido para ser decantado;
- A não necessidade de aquecer o caldo para a decantação na linha de açúcar evita a perda de calor equivalente a um diferencial de temperatura em torno de 7°C. Sendo assim, este calor economizado, na forma de vapor, pode ser utilizado para a geração de energia elétrica, a qual pode ser comercializada pela usina. Em termos práticos, é possível estimar o quanto representa de economia para o processo o diferencial previamente indicado. Para tanto, são feitas algumas considerações, conforme destacadas na sequência:
 - Vazão de caldo de cana = 100.000 kg/h;
 - Concentração de sólidos solúveis no caldo = 14 °Brix;

- Calor específico do caldo (c_p) = 0,92 kcal/kg. °C;
- Temperatura inicial do caldo no decantador = 105 °C;
- Temperatura de saída do caldo do decantador = 98 °C;
- Características do vapor produzido na caldeira = 62 kgf/cm² e 480 °C;
- Consumo específico de vapor em turbina de condensação = 4 kg/kWh;
- Pressão absoluta do vapor de escape = 2,5 kgf/cm²;
- Temperatura do vapor de escape = 126,8 °C;
- Calor latente do vapor de escape (L) = 521 kcal/kg;
- Safra = 180 dias;
- Período de operação diária = 24 horas.

Os cálculos são indicados abaixo:

1) Calor liberado pelo caldo ao ambiente durante retenção no decantador:

$$Q = m * c_p * \Delta T \rightarrow Q = 100.000 \text{ kg/h} * 0,92 \text{ kcal/kg. } ^\circ\text{C} * (105^\circ\text{C} - 98^\circ\text{C})$$

$$\rightarrow Q = 644.000 \text{ kcal/h}$$

2) Equivalência energética em termos de vapor de escape:

$$Q = m * L \rightarrow m = Q/L \rightarrow m = 644.000 \text{ kcal/h} / 521 \text{ kcal/kg} \rightarrow$$

$$m = 1.236 \text{ kg/h}$$

Considerando a geração de energia em condensação, tem-se que:

$$\begin{array}{l} 1.236 \text{ kg vapor} \text{ --- } x \text{ kWh} \\ \quad \quad \quad \times \\ 4 \text{ kg vapor} \text{ --- } 1 \text{ kWh} \end{array}$$

$$x = 309 \text{ kWh} \rightarrow \mathbf{0,309 \text{ MWh (energia economizada)}}$$

Se 1 MWh é comercializado a R\$ 139,00, conforme indicado por Instituto Acende Brasil (2011), o faturamento pela usina em função da comercialização de energia elétrica excedente indicada acima,

considerando 24 horas de operação durante 180 dias de safra, será de **R\$ 185.548,32.**

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a elaboração deste trabalho de tese, foram constatados alguns pontos interessantes, com potencial para serem pesquisados em trabalhos futuros, conforme destacados abaixo:

- Avaliação do processo de clarificação convencional em condições diferentes das avaliadas neste trabalho, no que diz respeito a: variedades de cana, estágios de maturação, temperaturas de clarificação e concentrações e tipos de clarificantes;
- Possibilidade de avaliar o uso de clarificantes naturais no processo de clarificação convencional, como, por exemplo, com *Moringa oleifera* e *Cordia myxa*;
- Avaliação do processo de clarificação convencional utilizando diversas formas de calagem (simples, dupla/fracionada, a quente, a frio, com leite de cal ou com sacarato de cálcio);
- Avaliação do processo de microfiltração utilizando membranas cerâmicas, com diferentes tamanhos de poros, sob diferentes temperaturas e pressões transmembrana, além de diferentes velocidades tangenciais;
- Avaliação de diferentes procedimentos de limpeza e seus impactos na eficiência do processo de microfiltração;
- Avaliação em escala semi-industrial do processo de microfiltração do caldo de cana;
- Análise econômica da utilização da microfiltração nas usinas de açúcar e etanol.

8 DIFICULDADES ENCONTRADAS

Durante a realização dos ensaios de clarificação convencional e de microfiltração e ao elaborar a tese, foram encontrados algumas pequenas dificuldades, conforme indicadas na sequência:

- Matéria-prima (cana-de-açúcar) disponibilizada para a realização das corridas experimentais, pelo fornecedor da Faculdade de Engenharia de Alimentos, não estava no seu ponto máximo de maturação, embora tenha sido informado pelo mesmo que as canas estavam maduras;
- Inconsistência nos resultados encontrados para o teor de sólidos totais, o que levou à exclusão desta análise do projeto;
- Para a determinação do teor de sacarose (pol) das amostras, inicialmente, procurou-se determiná-la através do uso de polarímetro, o qual foi adquirido pelo Laboratório de Frutas, Hortaliças, Bebidas e Produtos Açúcarados. Entretanto, mesmo com a utilização deste equipamento, não foi possível obter resultados consistentes devido à dificuldade de leitura do desvio de luz polarizada. Dessa forma, optou-se por determinar a concentração de sacarose nas amostras através da diferença entre os valores de açúcares redutores totais (ART) e de açúcares redutores (AR);
- Escassez de informações por parte de fornecedores de equipamentos de microfiltração, no que diz respeito às instalações para processamento do caldo de cana.

Os itens destacados acima, embora possam ser considerados como dificuldades/problemas, não afetaram a condução das atividades em laboratório, nem a elaboração deste trabalho de tese, no que diz respeito à avaliação global dos resultados e às conclusões.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBARA, A. A.; ABDEL-RAHMAN, A. K.; BAYOUMI, M. R. Application of membrane filtration to the sugar industry, state of the art. In: THE 6th INTERNATIONAL MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 2007, Sydney. Disponível em: <<http://www.membrane.unsw.edu.au/imstec03/content/papers/DAI/imstec092.pdf>>. Acesso em: 13 abr.2008.

ABBARA, A. A.; ABDEL-RAHMAN, A. K.; BAYOUMI, M. R. Microfiltration and ultrafiltration of sugarcane juice in the production of plantation white sugar. **The proceeding of the 3rd Saudi Technical Conference and Exhibition (STCEX 2004)**, v. 3, p. 151-158, 2004.

ABDEL-RAZIG, G. A. et al. Effect of addition of Separan at different concentrations as a flocculants on quality of sugar cane juice. **International Journal of Biological and Life Sciences**, v. 6, n. 2, p. 88-91, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS et al. **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília: ANA, 2009. 288 p.

AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; BHATIA, S. Membrane treatment for palm oil mill effluent: effect of transmembrane pressure and crossflow velocity. **Desalination**, v. 179, n. 1-3, p. 245-255, 2005.

AL-FARSI, M. A. Clarification of date juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 241-245, 2003.

ALVES, L. R. A. Transmissão de preços entre produtos do setor sucroalcooleiro do Estado de São Paulo. In: MARTINS, T. M. **Ciclos e previsão cíclica dos preços de commodities**: um modelo de indicador antecedente para a *commodity* açúcar. 2009. 151 p. Tese (Doutorado em Administração) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. 2005.

ANDERSON, M. A.; GIESELMANN, M. J.; XU, Q. Titania and alumina ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 39, n. 3, p. 243-258, 1988.

ANDRADE, S. R. R.; PORTO, E.; SPOTO, M. H. F. Avaliação da qualidade do caldo extraído de toletes de cana-de-açúcar minimamente processada, armazenados sob diferentes temperaturas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, Supl., p. 51-55, dez. 2008.

A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the AOAC International**. 16th ed. Arlington: AOAC International, 1995.

ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências e Tecnologia**, n. 1, p. 1-6, jul./dez. 2007.

ARNAL, J. M.; GARCÍA-FAYOS, B.; SANCHO, M. Membrane cleaning. In: NING, R. Y. (Org.). **Expanding issues in desalination**. Rijeka: InTech, 2011. 412 p.

ASADI, M. **Beet sugar handbook**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 866 p.

ASSOCIAÇÃO DOS FORNECEDORES DE CANA DA REGIÃO DE CATANDUVA. **Características agronômicas das principais variedades de cana-de-açúcar da Região Centro-Sul**. [2011?]. Disponível em: <<http://www.afcrc.com.br/downloads/Informativos/VARIEDADES%20ATUALIZADA.pdf>>. Acesso em: 09 out. 2011.

ASTOLFI-FILHO, Z. et al. Rheology and fluid dynamics properties of sugarcane juice. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53, n. 3, p. 260-265, feb. 2011.

BACCHIN, P. et al. A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. In: EL RAYESS et al. Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

BAIKOW, V. E. **Manufacture and refining of raw cane sugar**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. 588 p.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2006. 538 p.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos** – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401 p.

BELFORT, G.; DAVIS, R. H.; ZYDNEY, A. L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 96, n. 1-2, p. 1-58, 1994.

BOLDUAN, P.; LATZ, M. Ceramic membranes and their application in food and beverage processing. **Filtration and Separation**, v. 37, n. 3, Apr. 2000.

BOX, G. E .P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surface**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 669 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Açúcar e álcool no Brasil**. Brasília: MAPA/Departamento de cana-de-açúcar e energia, 2007. 21 p. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/alcool_acucar_no_brasil_mapa_000fl6j9ex702wyiv80isprrqr3jqt.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico de agroenergia**. 2. ed. Brasília: MAPA/ACS, 2011. 224 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do agronegócio: Brasil 2008/09 a 2018/19**. Brasília: MAPA/Assessoria de Gestão Estratégica, 2009. 39 p. Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos%20e%20programas/projecoes%20do%20agronegocio.pdf>. Acesso em: 12 out. 2012.

BROOKFIELD. **Brookfield digital rheometer – model DV-III – operating instructions** – manual n° M/91-210-l297. [200-?]. Disponível em:
<<http://www.brookfieldengineering.com/download/files/DV3.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2012.

BROWN, L. R. **World on the edge** – How to Prevent Environmental and Economic Collapse. New York: W. W. Norton & Company, 2011. 327 p.

BUCHELI, C. S.; ROBINSON, S. P. Contribution of enzymic browning to color in sugarcane juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 257-261, 1994.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1996. 690 p.

BURKERT, J. F. M. et al. Comparison of lipase production by *Geotrichum candidum* in stirring and airlift fermenters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 61-67, 2005.

CARVALHO, C. et al. **Anuário brasileiro da cana-de-açúcar 2011**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2011. 128 p.

CARVALHO, L. M. J.; SILVA, C. A. B.; PIERUCCI, A. P. T. R. Clarification of pineapple juice (*Ananas comosus* L. Merrill) by ultrafiltration and microfiltration: physicochemical evaluation of clarified juices, soft drink formulation, and sensorial evaluation. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2185-2189, 1998.

CASTRO, T. R.; ABREU, F. A. P.; CARIOCA, J. A. B. Obtenção de suco clarificado de caju (*Anacardium occidentale* L.) utilizando processos de separação por membranas. **Revista Ciência Agronômica**, v. 38, n. 2, p. 164-168, 2007.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Canavieira, 2005.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Sétima geração de variedades**. 2011. Disponível em: <
http://www.canashow.com.br/palestras/novas_variedades_cana_show_2011.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2012.

CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. **Clarificação**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, [199-?]. 58 p.

CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. Fundamentos dos processos de fabricação de açúcar e álcool. **Caderno Copersucar – Série Industrial**, n. 20, p.1-12, 1999.

CENTRO DE TECNOLOGIA COPERSUCAR. **Tratamento do caldo**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 2001. 76 p.

CHAO, I. R. S. Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. In: HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 149 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. 959 p.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Basel: Technomic Publishing Company, 1998. 527 p.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook. In: CLARETO, S. S. **Estudo da concentração de licopeno da polpa de goiaba utilizando o processo de microfiltração**. 2007. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook. In: RIBEIRO et al. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. **B. CEPPA**, v. 23, n. 1, p. 1-22, jan./jun. 2005.

CISSE, M. et al. The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 105-116, 2005.

CLARETO, S. S. **Estudo da concentração de licopeno da polpa de goiaba utilizando o processo de microfiltração**. 2007. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Sugar Series, n. 9, Amsterdam: Elsevier, 1988. 406 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, dezembro/2011** – Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: CONAB, 2011. 20 p.

CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **LWT – Food Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 373-378, 1997.

COPLANA. **Características das variedades CTC: resumo**. [200-]. Disponível em:
<http://www.coplana.com/gxpfiles/ws001/design/Download/VariedadesCana/Variedade_CTC_115.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2012.

CORRÊA, C. B. et al. Obtenção de suco misto de açaí a partir da fração retida no processo de microfiltração. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 21, n. 3, p. 377-383, jul./set. 2010.

COSAN. **Açúcar: fatores que afetam a aplicação em diferentes tipos de alimentos**. 2010. Disponível em:
<http://www.univates.br/files/files/univates/workshop/xi_alimentos/Cosan_Acucares.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2012.

COUTINHO, C. M. et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, p. 536-550, 2009.

CUPERUS, F. P.; SMOLDERS, C. A. Characterization of UF membranes: membrane characteristics and characterization techniques. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 34, p. 135-173, 1991.

- DE PAULA, B. et al. Associação de hidrólise enzimática ao processo de microfiltração de suco de maracujá. **Revista Universidade Rural**, v. 21, n. 2, p. 45-48, 2002.
- DEKKER, K. D.; LAUBSCHER, P. J. The effect of removing bagacillo from mixed juice on sugar manufacture. **Proceedings of The Twenty-Fifth Annual Congress of The South African Sugar Technologists Association**, p. 57-62, 1951.
- DEL COLLE, R. **Desemulsificação de emulsões estáveis de água e óleo de girassol por processo de filtração convencional**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: [s.n.], 1977. 3 v.
- DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. A. Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana – volume II. In: MAFRA, P. H. **Sulfitação do caldo de cana-de-açúcar e aspectos ambientais decorrentes: ênfase às emissões de dióxido de enxofre**. Belo Horizonte: Reler Serviços Editoriais Ltda., 2004. 159 p.
- DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- DOHERTY, W. O. S. Improved sugar cane juice clarification by understanding calcium oxide-phosphate-sucrose systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 1829-1836, 2011.
- DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. **Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists**, Mackay, v. 21, p. 381-388, 1999.
- DOHERTY, W. O. S.; RACKEMANN, D. W. Some aspects of calcium phosphate chemistry in sugarcane clarification. **International Sugar Journal**, v. 111, n. 1327, p. 448-455, 2009.
- DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food Technology**, v. 44, nº 9, p. 108-113, 1990.
- EGGLESTON, G.; GRISHAM, M.; ANTOINE, A. Clarification properties of trash and stalk tissues from sugar cane. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 366-373, 2010.
- EGGLESTON, G.; MONGE, A.; OGIER, B. E. Sugarcane factory performance of cold, intermediate, and hot lime clarification processes. **Journal of Food Processing Preservation**, v. 26, n. 6, p. 433-454, feb. 2003.

EGGLESTON, G.; MONGE, A.; PEPPERMAN, A. Preheating and incubation of cane juice prior to liming: a comparison of intermediate and cold lime clarification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 484-490, 2002.

EL RAYESS et al. Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1-2, p. 1-19, 2011.

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS - UNICAMP. **TA 631 – Operações unitárias I – Transferência de quantidade de movimento: Aula 10 – Bombas**. 2012. Disponível em: <www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula12_Bombas.ppt>. Acesso em: 19 out. 2012.

FARMANI, B. et al. Determining optimum conditions for sugarcane juice refinement by pilot plant dead-end ceramic micro-filtration. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 10, n. 4, p. 351-357, 2008.

FERNANDES, A. C. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar**. 2. ed. Piracicaba: STAB, 2003. 240 p.

FRANÇA NETA, L. S. **Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração**. 2005. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FREITAS, I. C. Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração. In: SILVA, V. R. **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas**. 2009. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

FUKUMOTO, L. R.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 5, p. 845-850, 1998.

GASCHI, P. S.; YAMAJI, V. C.; PEREIRA, N. C. Efeito do pré-tratamento por microfiltração utilizando membranas cerâmicas na clarificação do caldo de cana-de-açúcar. In: XVI ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007. **Anais...** Maringá: UEM, 2007. ISSN 1676-0018.

GASIL – Gases e Equipamentos Siltions Ltda. Substituição do enxofre por ozônio. In: SILVA, R. B. et al. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2012.

GHOSH, A. M.; BALAKRISHNAN, M. Pilot demonstration of sugarcane juice ultrafiltration in an Indian sugar factory. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 2, p. 143-150, 2003.

GIN, D. L.; NOBLE, R. D. Designing the next generation of chemical separation membranes. **Science**, v. 332, p. 674-676, 2011.

GOPAL, U. V. S. R.; VERMA, N.; BHATTACHARYA, P. K. Analysis of flux decline during ultrafiltration of sugarcane juice (limed) using cross flow cell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 105-115, feb. 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. In: UMEBARA, T. **Microfiltração do caldo de cana: caracterização do caldo permeado e retentado**. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

HAKIMZADEH, V. et al. The potential of microfiltration and ultrafiltration process in purification of raw sugar beet juice. **Desalination**, v. 200, n. 1-3, p. 520-522, 2006.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 149 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

HAMERSKI, F. et al. Assessment of variables effects on sugar cane juice clarification by carbonation process. **International Journal of Food Science and Technology**, doi: 10.1111/j.1365-2621.2011.02857.x, 2011.

HINKOVA, A. et al. Potentials of separation membranes in the sugar industry. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 101-110, 2002.

HOJJATPANAH, G. et al. Evaluation of the fouling phenomenon in the membrane clarification of black mulberry juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 1538-1544, 2011.

HONG, S.; FAIBISH, R. S.; ELIMELECH, M. Kinetic of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 2, p. 267-277, 1997.

HONIG, P. **Principles of sugar technology**. Amsterdam: Elsevier, 1953. 767 p.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 1986. 1166 p.

INSTITUTO ACENDE BRASIL. **12º Leilão de energia nova**. 2011. 2 p.
Disponível em: <
http://www.acendebrasil.com.br/archives/files/20110817_AnalisePos_A-3_Rev2.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

IRVINE, J. E. Composition of cane and juice. In: CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Sugar Series, n. 9, Amsterdam: Elsevier, 1988. 406 p.

JEGATHEESAN, V. et al. Performance of ceramic micro- and ultrafiltration membranes treating limed and partially clarified sugar cane juice. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1-2, p. 69-77, 2009.

JELLEN, P. Pressure-driven membrane processes: principles and definitions. In: INTERNATIONAL DIARY FEDERATION (IDF). **New applications of membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1991. p. 7-14.

JENKINS, G. H. **Introduction to cane sugar technology**. Amsterdam: Elsevier, 1966. 478 p.

KOHDA, Y.; KAWASAKI, S. Viscositic behavior of products in several steps in sugar cane mills in Okinawa. **Sci. Bull. Coll. Agric. Univ. Ryukus**, n. 30, p. 489-497, 1983.

KOLTUNIEWICZ, A. Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept. **Journal of Membrane Science**, v. 68, n. 1-2, p. 107-118, 1992.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; NOWORYTA, A. Method of yield evaluation of pressure-driven membrane process. In: MONTEIRO, F. S. **Obtenção de suco de amora-preta (*Rubus spp.*) concentrado em antocianinas utilizando processos de separação por membranas**. 2011. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

KOZÁK et al. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 7, p. 1171-1177, 2008.

KULKARNI, D. P. **Cane sugar manufacture in India**. New Delhi: The Sugar Technologists' Association of India, 1996. 505 p.

KUMAR, V. et al. Electrical conductivity of sugar cane juice. **Global Journal of Science Frontier Research**, v. 10, n. 4, 2010.

LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL. **The basic science plan for the Brazilian bioethanol science and technology laboratory**. Campinas: CNPEM, 2010. 167 p. Disponível em: <<http://www.bioetanol.org.br/hotsite/arquivo/editor/file/Workshop%20Ciencia%20Basica/CTBE%20Basic%20Science%20Plan.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2012.

LANCRENON, X.; THEOLEYRE, M. A.; KIENTZ, G. Mineral membranes for the sugar industry. **Sugar y Azucar**, v. 88, n. 5, p. 39-45, may 1993.

LANCRENON, X.; THEOLEYRE, M. A.; KIENTZ, G. Mineral membranes for the sugar industry. In: NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Clarificação do 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, jan./mar. 2007.

LAORKO et al. Effect of gas sparging on flux enhancement and phytochemical properties of clarified pineapple juice by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 3, p. 445-451, 2011.

LAORKO et al. Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 3, p. 514-521, 2010.

LEBRE, A. C. P. et al. Fosfatos inorgânicos em caldos de cultivares tardios de cana-de-açúcar, ao longo da safra 2009/2010. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 22., 2010, Jaboticabal-SP. **Resumos dos trabalhos apresentados...** São Paulo: UNESP, 2010. v. 1, p. 1488-1491.

LEME JÚNIOR, J.; BORGES, J. M. **Açúcar de cana**. Viçosa: Imprensa Universitária da Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, 1965. 327 p.

LI, K. **Ceramic membranes for separation and reaction**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2007. 316 p.

LI, M. et al. Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 166-173, 2010.

LOGINOV et al. Comparison of dead-end ultrafiltration behaviour filtrate quality of sugar beet juices obtained by conventional and "cold" PEF-assisted diffusion. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 273-283, 2011.

LOPES, C. H.; BORGES, M. T. M. R. **Controle na fabricação de álcool**. São Carlos: EdUFSCar, 2010. 95 p.

MAFRA, P. H. **Sulfitação do caldo de cana-de-açúcar e aspectos ambientais decorrentes**: ênfase às emissões de dióxido de enxofre. Belo Horizonte: Reler Serviços Editoriais Ltda., 2004. 159 p.

MAKARDIJ, A. A.; FARID, M. M.; CHEN, X. D. A simple and effective model for cross-flow microfiltration and ultrafiltration. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 28-36, feb. 2002.

MANDAL, S.; KULKARNI, B. D. Separation strategies for processing of dilute liquid streams. **International Journal of Chemical Engineering**, doi: 10.1155/2011/659012, 2011.

MANTELATTO, P. E. Process for juice treatment in industrial large scale plant. In: BIOEN WORKSHOP ON PROCESS FOR ETHANOL PRODUCTION, 2009. Disponível em: < www.fapesp.br/eventos/2009/09/10_bioen/Paulo_Eduardo.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2011.

MARIN, F. R. **Variedades**. Agência de Informação Embrapa, [2007?]. Disponível em: < http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_42_1110200717570.html>. Acesso em: 07 out. 2011.

MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. **Food process design**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; TASSO JÚNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar**. Produção e industrialização da cana de açúcar. Jaboticabal: Funep, 2001. 170 p.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane *fouling* by dairy fluids. In: MONTEIRO, F. S. **Obtenção de suco de amora-preta (*Rubus spp.*) concentrado em antocianinas utilizando processos de separação por membranas**. 2011. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MARTUCCI, E. T. **Tecnologia do açúcar de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1983. 164 p.

MATTA, V. M.; MORETTI, R. H.; CABRAL, L. M. C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 477-482, 2004.

MERHEB, G. A. **Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado.** 2009. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MIERZWA, J. C. **Processos de separação por membranas.** 2007. Disponível em: <www.cepema.usp.br/wp-content/uploads/2011/06/IV-EPOA_-4.pdf>. Acesso em: 31 maio 2012.

MITRA, S. K.; KUMAR, V.; SANYAL, P. Conductometric studies and its significance during cane sugar manufacture. **Sugar Tech**, v. 11, n. 4, p. 324-329, 2009.

MONTEIRO, F. S. **Obtenção de suco de amora-preta (*Rubus spp.*) concentrado em antocianinas utilizando processos de separação por membranas.** 2011. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. In: CLARETO, S. S. **Estudo da concentração de licopeno da polpa de goiaba utilizando o processo de microfiltração.** 2007. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. In: GHIGGI, F. F. **Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração.** 2011. 33 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MUTHUKUMARAPPAN, K.; MARELLA, C. Membrane processing. In: FARID, M. (Org.). **Mathematical modeling of food processing.** New York: CRC Press, 2012. 999 p.

NANDI, B. K.; DAS, B.; UPPALURI, R. Clarification of orange juice using ceramic membrane and evaluation of fouling mechanism. **Journal of Food Process Engineering**, doi: 10.1111/j.1745-4530.2010.00597.x, 2011.

NANDI, B. K. et al. Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 4, p. 597-605, 2009.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 214-223, 2011.

NASCIMENTO, D. Substitutos para o enxofre. In: SILVA, R. B. et al. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2012.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Clarificação do 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, jan./mar. 2007.

O'DONNELL, G. W.; RICHARDS, G. N. Mechanism of alkaline degradation of sucrose. A study of some model compounds. **Australian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 9, p. 2041-2049, 1973.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas: SBCTA, v. 27, p. 99-102, ago. 2007.

ONGARATTO, R. S.; VIOTTO, L. A. Clarificação de suco de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e concentração de carotenóides por microfiltração e ultrafiltração. **Braz. J. Food Technol.**, VII BMCFB, p. 85-93, jun. 2009.

PADILLA-ZAKOUR, O.; McLELLAN, M. R. Optimization and modelling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 2, p. 369-374, 1993.

PAULSON, D. J.; WILSON, R. L.; SPATZ, D.D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, v. 38, nº 12, p. 77- 87, 1984.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na fabricação de açúcar de cana**. Tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Livraria Nobel/STAB, 1989. 245 p.

PERK, C. G. M. **The manufacture of sugar from sugarcane**. Durban: Sugar Milling Research Institute, 1973. 212 p.

POLETTI, P. **Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases**. 2010. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 604 p.

PRATI, P.; MORETTI, R. H. Study of clarification process of sugar cane juice for consumption. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 776-783, jul./set.. 2010.

PULZATTO, M. E. Ação do fósforo e do enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar. In: MAFRA, P. H. **Sulfitação do caldo de cana-de-açúcar e aspectos ambientais decorrentes: ênfase às emissões de dióxido de enxofre**. Belo Horizonte: Reler Serviços Editoriais Ltda., 2004. 159 p.

QUDSIEH, H. Y. M. et al. Effect of maturity on chlorophyll, tannin, color, and polyphenol oxidase (PPO) activity of sugarcane juice (*Saccharum officinarum* var. *yellow cane*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 1615-1618, 2002.

QUDSIEH, H. Y. M. et al. Physico-chemical changes in sugarcane (*Saccharum officinarum* var *yellow cane*) and the extracted juice at different portions of the stem during development and maturation. **Food Chemistry**, v. 75, p. 131-137, 2001.

RAMAKRISHNA, S.; MA, Z.; MATSUURA, T. **Polymer membranes in biotechnology: preparation, functionalization and application**. London: Imperial College Press, 2011. 300 p.

RAZI, B. et al. Clarification of tomato juice by cross-flow microfiltration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 138-145, 2011.

REGIEC, P. Purification of diffusion juice with ultrafiltration ceramic membrane. **Acta Agrophysica**, v. 4, n. 2, p. 491-500, 2004.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2007. 768 p.

RIBEIRO et al. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. **B. CEPPA**, v. 23, n. 1, p. 1-22, jan./jun. 2005.

RIPPERGER, S. Engineering aspects and applications of crossflow microfiltration. **Chemical Engineering and Technology**, v. 11, n. 1, p. 17-25, 1988.

RODELLA, A. A.; BORGES, M. T. M. R. **Manual básico para o laboratório sucro-alcooleiro**. Piracicaba: ESALQ, 1989. 225 p.

RODRIGUES, L. P. **Evolução histórica da concentração da indústria de refino de açúcar na região Centro-Sul do Brasil e análise da sua estrutura de equilíbrio**. 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.

ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. **Plantio da cana-de-açúcar**. Agência de Informação Embrapa, [2007?]. Disponível em: <
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_33_711200516717.html>. Acesso em: 08 mar. 2012.

SAHA, N. K.; BALAKRISHNAN, M.; ULBRICHT, M. Fouling control in sugarcane juice ultrafiltration with surface modified polysulfone and polyethesulfone membranes. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1124-1131, 2009.

SAHA, N. K.; BALAKRISHNAN, M.; ULBRICHT, M. Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 306, n. 1-2, p. 287-297, 2007.

SASKA, M.; ZOSSI, B. S.; LIU, H. Removal of colour in sugar cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation. **International Sugar Journal**, v. 112, p. 258-264, 2010.

SCHOONEES-MUIR, B. M.; GWEGWE, B. M. M. The use of polyaluminium coagulants for the removal of colour during clarification. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.**, v. 81, p. 160-164, 2008.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas**. 2005. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SERES, Z. et al. The application of membrane separation processes as environmental friendly methods in the beet sugar production. In: GUNGOR, E. B. O. (Org.). **Environmental Technologies**. Rijeka: InTech, 2008. 268 p.

SHEPARD, G. S. Some factors affecting the performance of polyacrylamide in juice clarification. In: DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. **Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists**, Mackay, v. 21, p. 381-388, 1999.

SILVA, K. S.; FARIA, J. A. F. Avaliação da qualidade de caldo de cana envasado a quente e por sistema asséptico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 754-758, out./dez. 2006.

SILVA, L. F. L. F. et al. **Métodos analíticos para o controle da produção de açúcar e álcool**. 3. ed. Piracicaba: Fermentec, 2003. Paginação irregular.

SILVA, R. B. et al. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2012.

SIM, L. et al. Effect of operating parameters and cleaning on the performance of ceramic membranes treating partially clarified sugar cane juice. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 15, p. 3506-3537, 2009.

SIMPSON, R. The chemistry of clarification. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.**, v. 70, p. 267-271, 1996.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction of food engineering**. 3. ed. Glasgow: Academic Press, 2003. 659 p.

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

SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 139, n. 2, p. 183-200, 1998.

SOUZA, J. Estudo da eficiência de alguns eletrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana. In: PRATI, P.; MORETTI, R. H. Study of clarification process of sugar cane juice for consumption. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 776-783, jul./set. 2010.

SPENCER, C. L.; MEADE, G. P. **Manual del azúcar de caña**. 9. ed. Barcelona: Montaner y Simon, 1967. 940 p.

STEINDL, R. J. Clarification of cane juice for fermentation. **Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.**, v. 27, 2010.

STEINDL, R. J.; RACKEMANN, D. W. Membrane filtration of clarified juice. In: 27th INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONGRESS, 2010, Veracruz. **Proceedings...** Disponível em: <<http://eprints.qut.edu.au/34233/1/c34233.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2012.

STERLITECH. **Principles of filtration**. 2012. Disponível em: <<http://www.sterlitech.com/principles-of-filtration>>. Acesso em: 31 maio 2012.

SUGARTECH. **Density of sugar factory products**. [200-?]. Disponível em: <<http://www.sugartech.co.za/density/index.php>>. Acesso em: 06 out. 2011.

SUZART, C. A. G. **Desenvolvimento de tecnologia para estabilização física, sensorial e microbiológica do caldo de cana.** 2009. 119 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. F. Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 76-82, jan./mar. 2007.

TIA. **Micro pilote:** dossier technique. Bollene: TIA, 2002. Paginação irregular.

TREVISOLI, A. M. S. **Estudo experimental da microfiltração tangencial com membrana cerâmica aplicada na clarificação da vinhaça.** 2010. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

UMEBARA, T. **Microfiltração do caldo de cana:** caracterização do caldo permeado e retentado. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

COPERSUCAR. Açúcar. In: MERHEB, G. A. **Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado.** 2009. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Importance of turbidity.** Washington: EPA, 1999. EPA Guidance Manual – Turbidity Provisions. cap. 7, p. 1-13.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Membrane filtration guidance manual.** 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/ogwdw/disinfection/lt2/pdfs/guide_lt2_membranefiltration_final.pdf>. Acesso em: 29 maio 2012.

USHIKUBO, F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.).** 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

VAILLANT, F. et al. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 2, p. 213-220, 2005.

- VAILLANT, F. et al. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 4, p. 215-224, 1999.
- VALSECHI, O. A. Características tecnológicas e avaliação da qualidade industrial da cana-de-açúcar. In: 1st ETHANOL WEEK: SHARING THE BRAZILIAN EXPERIENCE, Araras-SP, 2008. Disponível em: <<http://www.etanol.ufscar.br/palestras-do-dia-02-de-setembro/caracteristicas-tecnologicas-e-avaliacao-da-qualidade..>>. Acesso em: 09 mar. 2012.
- VENTURINI FILHO, W. G.; DORNIER, M.; BELLEVILLE, M. P. Tangential microfiltration of orange juice in bench pilot. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 330-336, set./dez. 2003.
- VIEGAS, C. M. B. S. **Recuperação de nanopartículas metálicas por ultrafiltração**. 2009. 37 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.
- VIEIRA, M. C. A.; LIMA, J. F.; BRAGA, N. M. **Setor sucroalcooleiro brasileiro: evolução e perspectivas**. 2007. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Tipo/Livro/200706_11.html>. Acesso em: 07 jun. 2012.
- WALFORD, S. N. Composition of cane juice. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.**, v. 70, p. 265, 1996.
- WANG, B.; WEI, T.; YU, Z. Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system. **LWT – Food Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 683-689, 2005.
- WANG, L.; SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification and fouling dynamics. **Journal of Membrane Science**, v. 160, n. 1, p. 41-50, 1999.
- WATANABE, A. P. **Microfiltração de suco de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) por membrana polimérica**: efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- WELLNESS WEST. Membrane processing: state of the art technology. **Technology Watch**, v. 2, n. 2, p. 1-12, 2005.

- WONGHON, M. Tecnologia para clareamento de açúcar sem uso de enxofre entra em fase de testes. In: SILVA, R. B. et al. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2008. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2012.
- YAZDANSHENAS et al. Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 194-200, 2010.
- YUSOF, S.; SHIAN, L. S.; OSMAN, A. Changes in quality of sugar-cane juice upon delayed extraction and storage. **Food Chemistry**, v. 68, p. 395-401, 2000.
- ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. 618 p.
- ZOSSI, S.; HUIXIA, L.; SASKA, M. Color and pH phenomena in cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation. In: 2009 MEETING OF SUGAR INDUSTRY TECHNOLOGISTS INC., 2009. Disponível em: <http://sugaryazucar.com/yahoo_site.admin/assets/docs/Color_and_pH_phenomena_in_juice_clarification_Poster.109132443.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2011.

10 ANEXOS

10.1 Curvas de fluxos acumulados de permeado e respectivos modelos ajustados - teoria de renovação de superfície

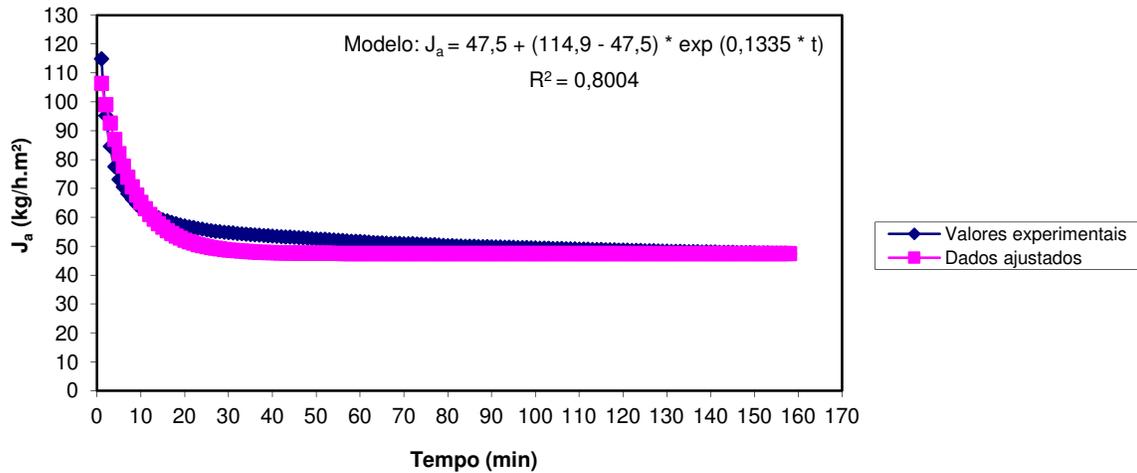


Figura 34: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo - ensaio 1.

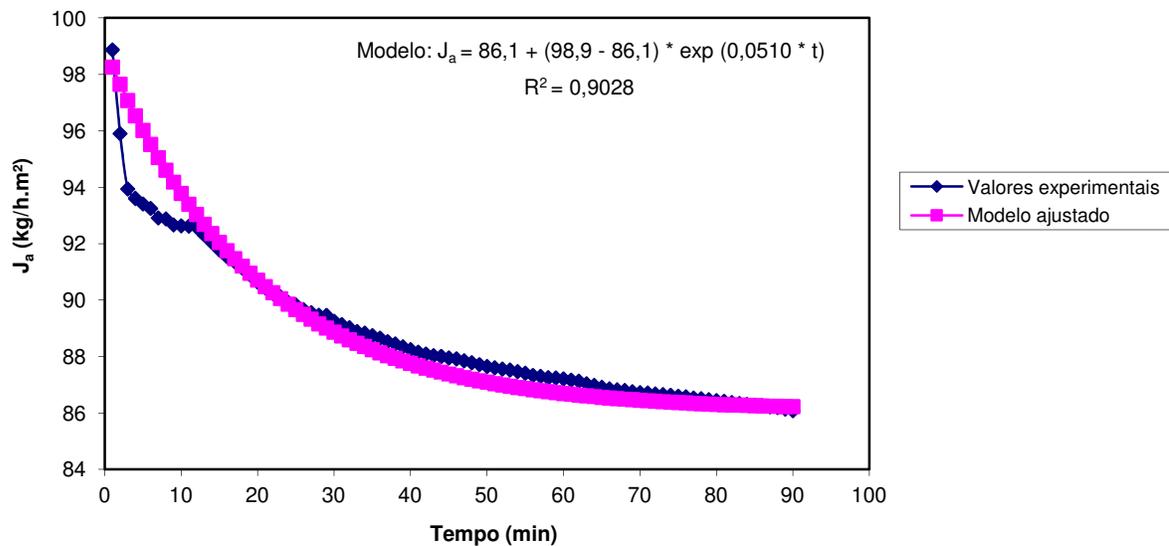


Figura 35: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 2.

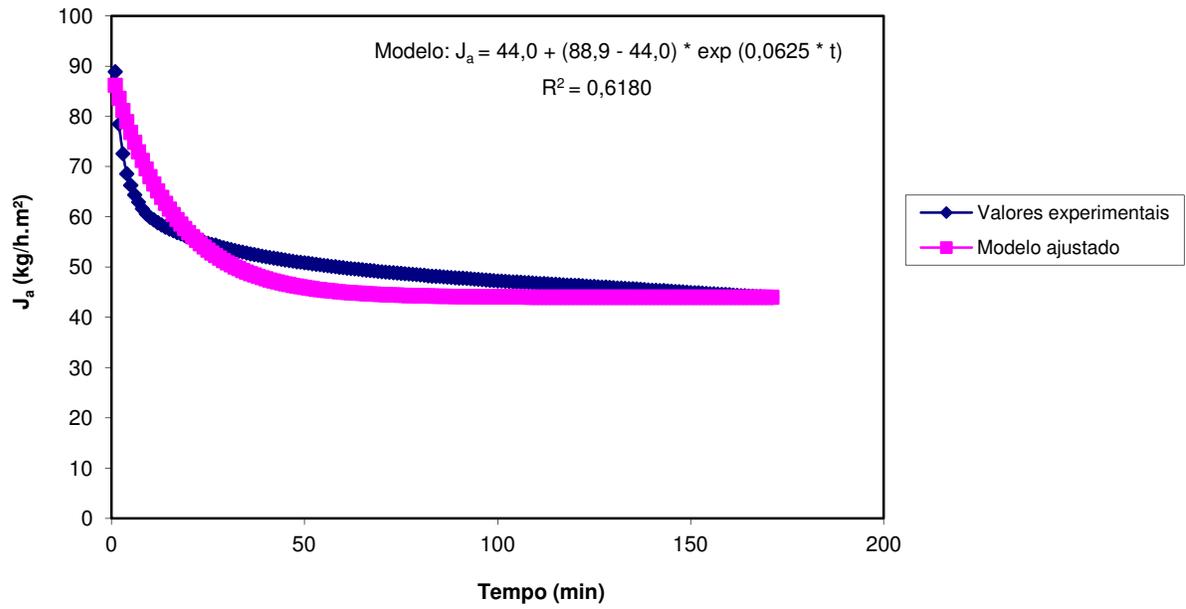


Figura 36: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 3.

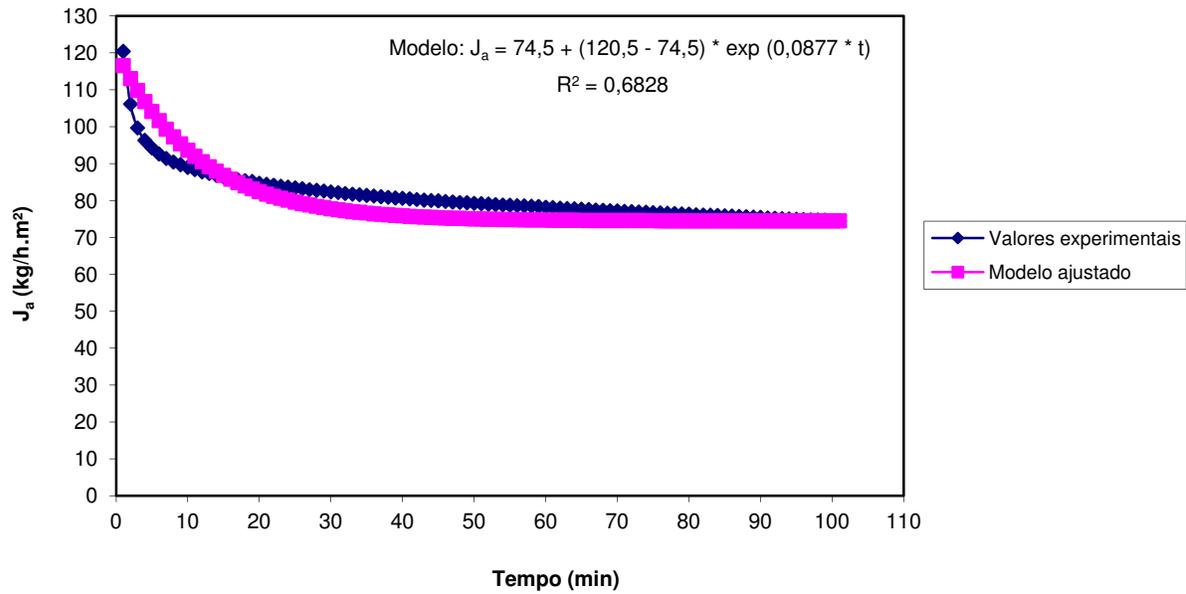


Figura 37: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 4.

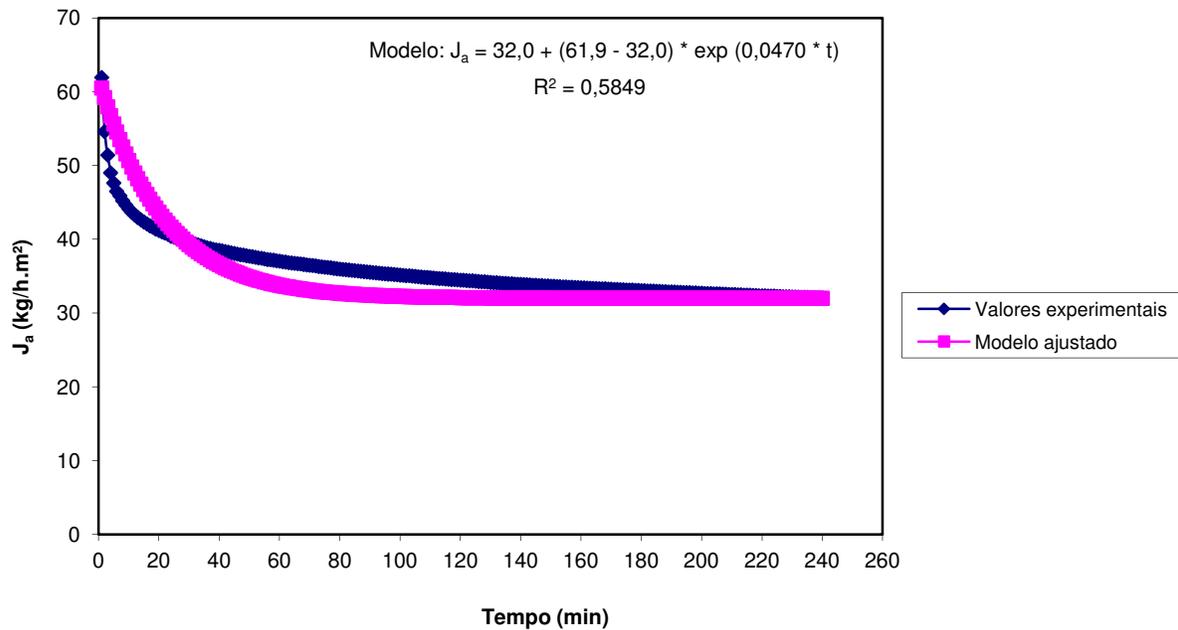


Figura 38: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 5.

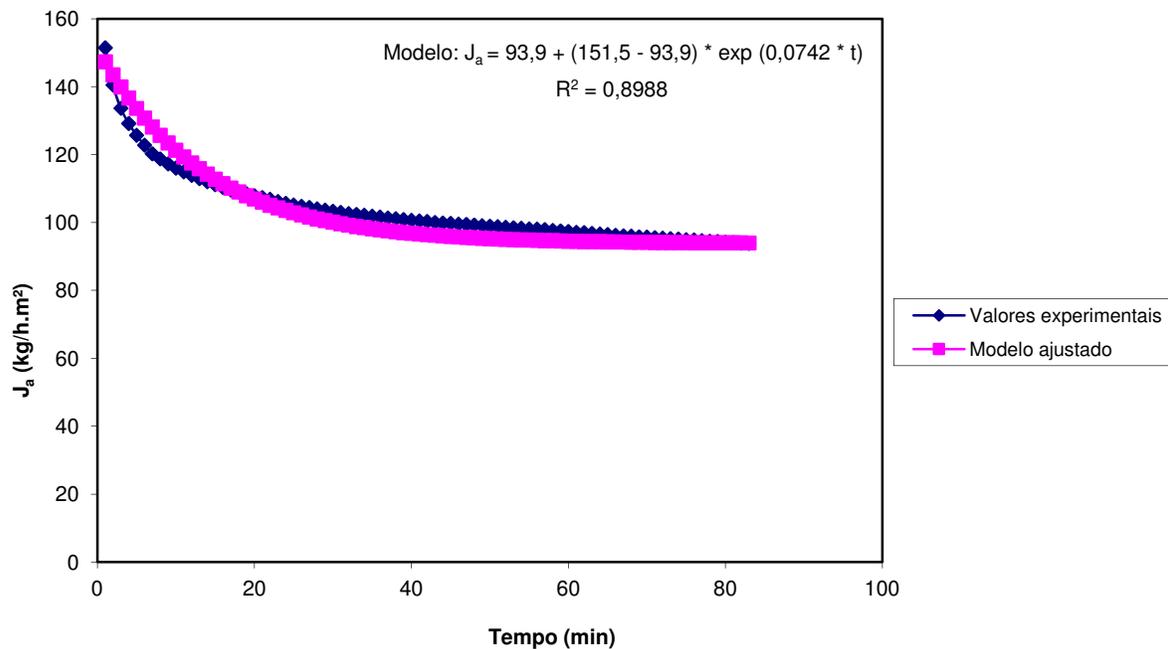


Figura 39: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 6.

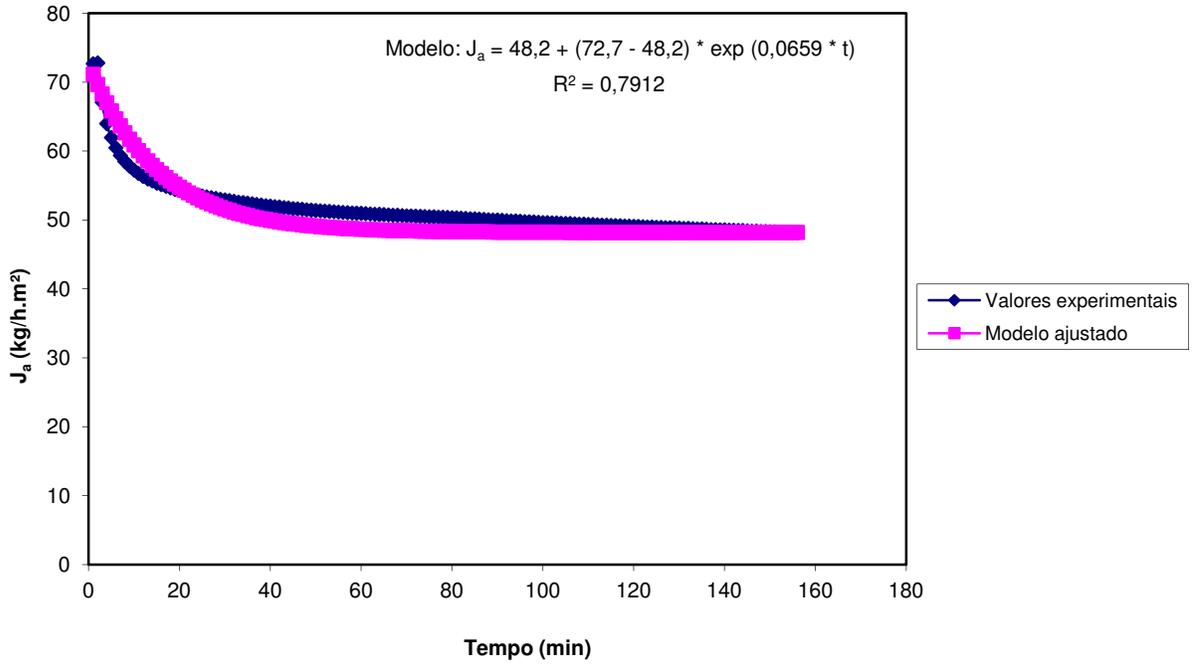


Figura 40: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 7.

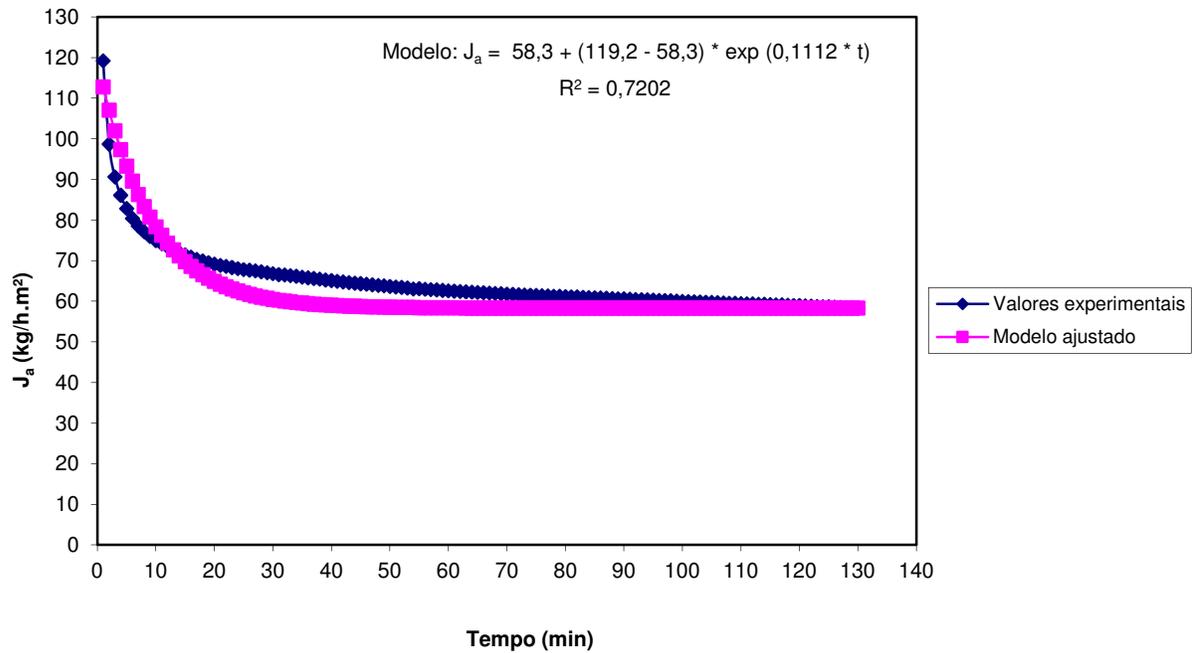


Figura 41: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 8.

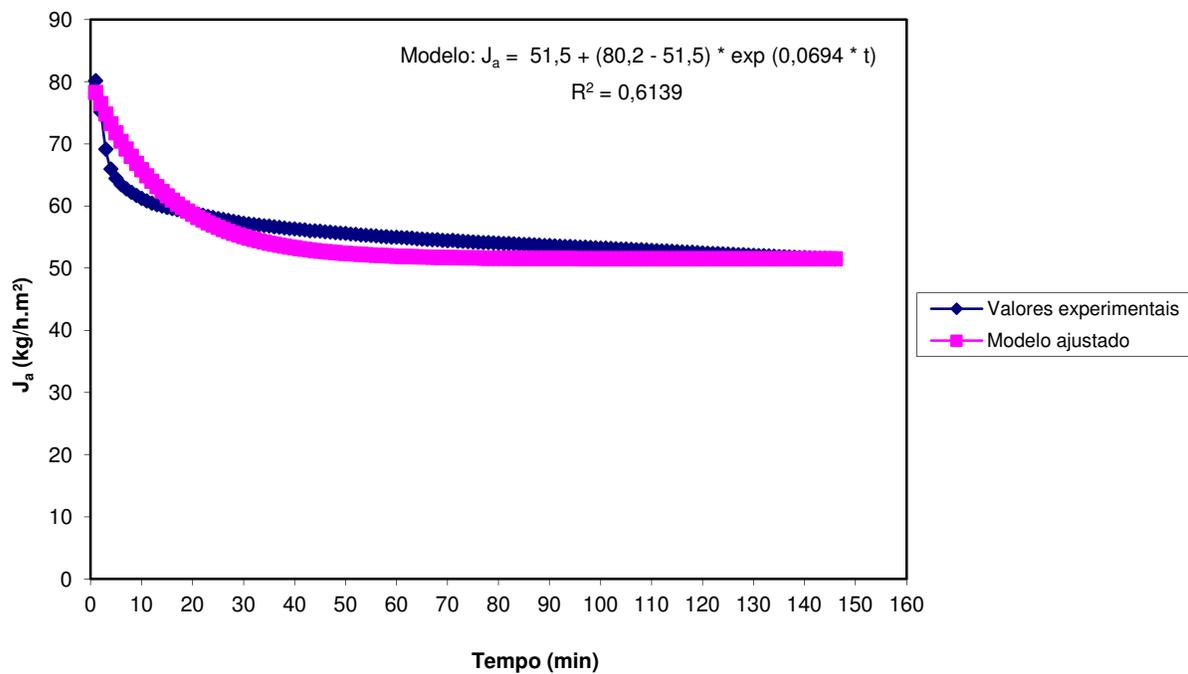


Figura 42: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 9.

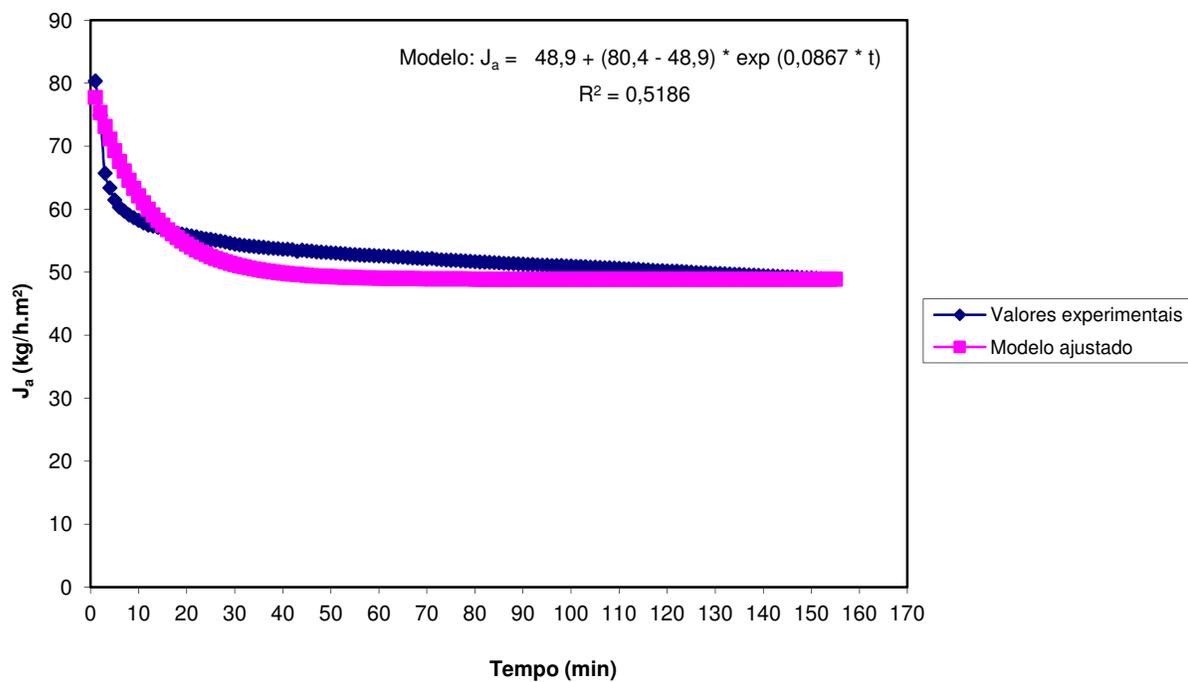


Figura 43: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 10.

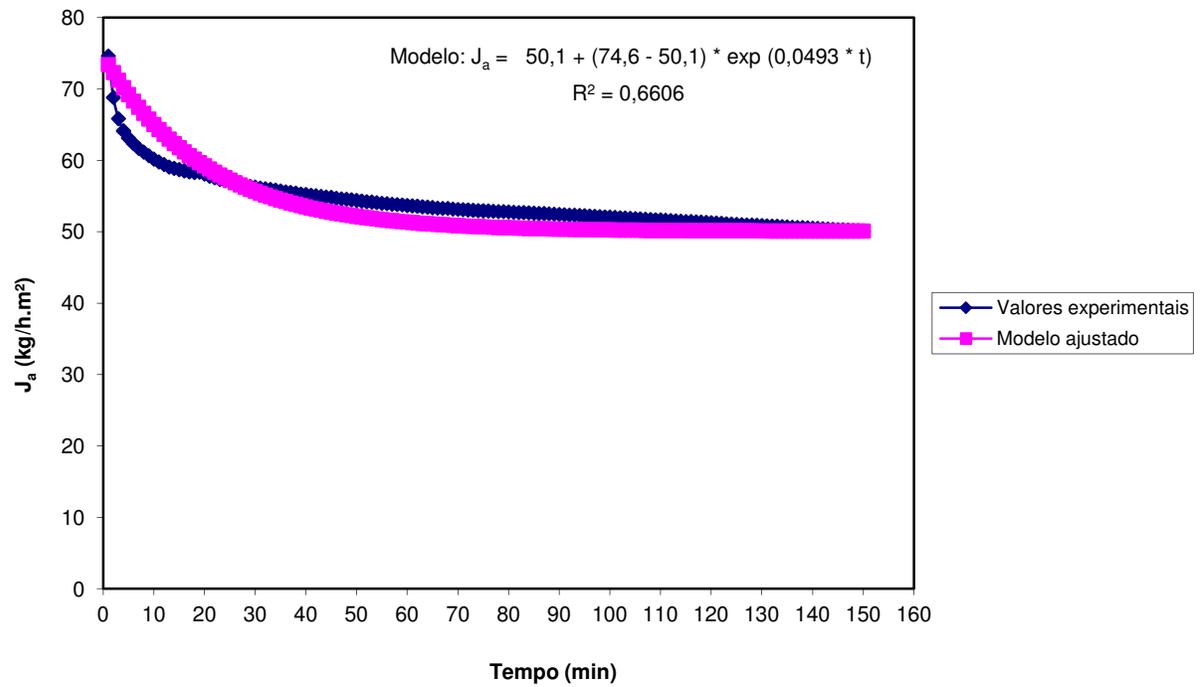


Figura 44: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio 11.

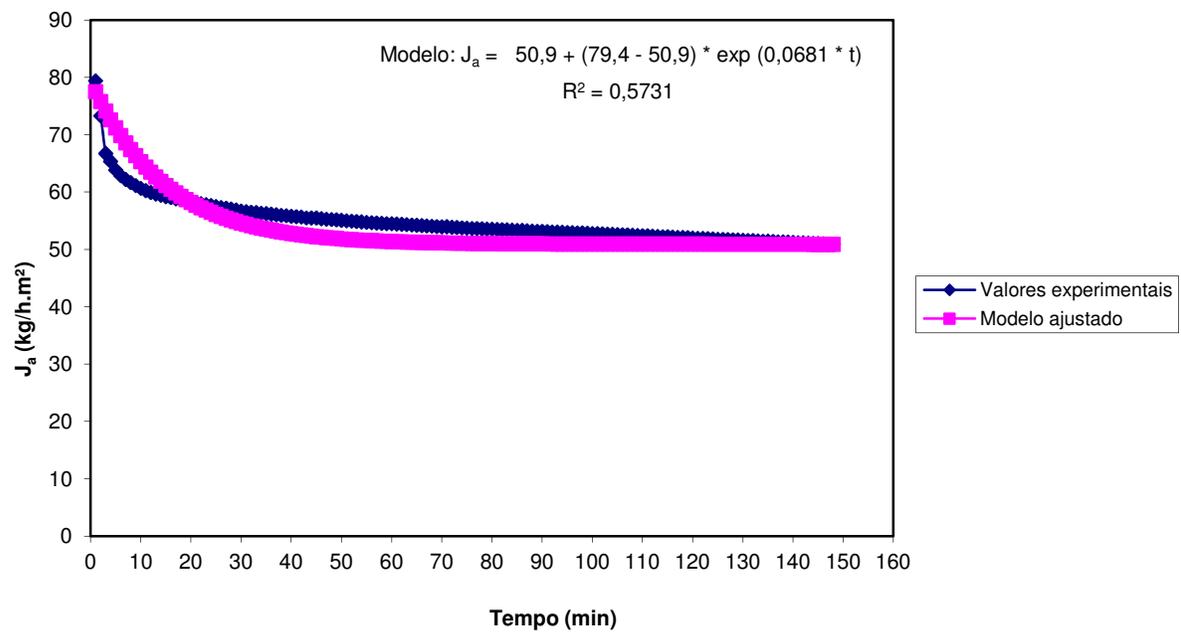


Figura 45: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio controle.

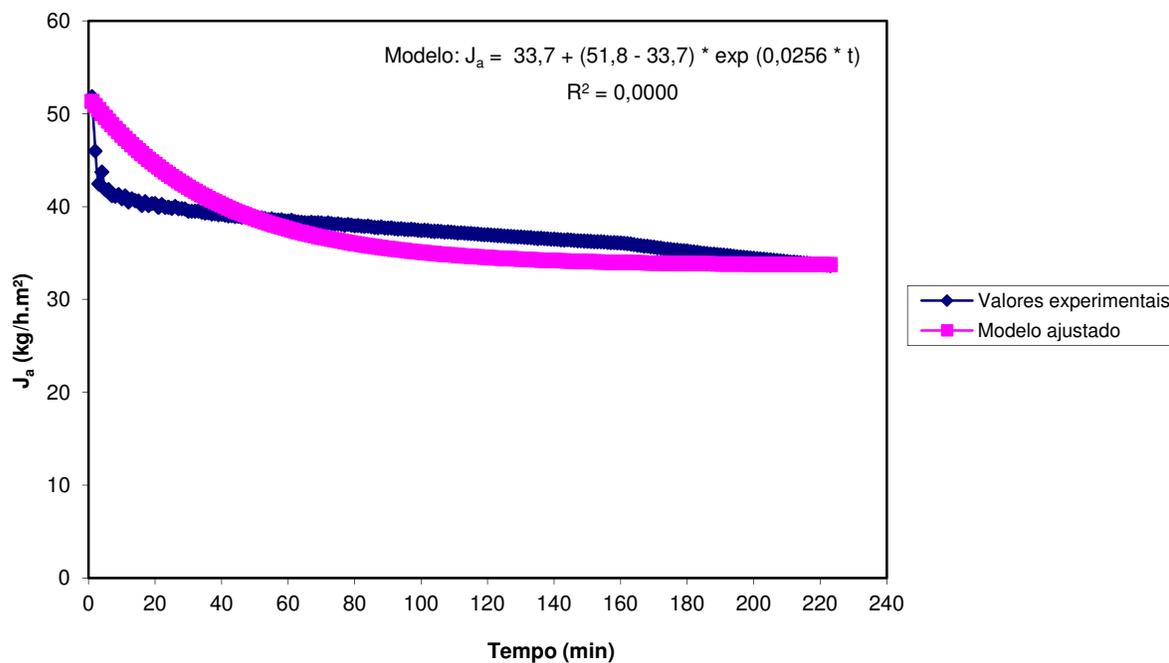


Figura 46: Curva de fluxo acumulado de permeado e dados ajustados pelo modelo – ensaio com ajuste prévio de pH.

10.2 Caldo de cana controle, retentado e permeado

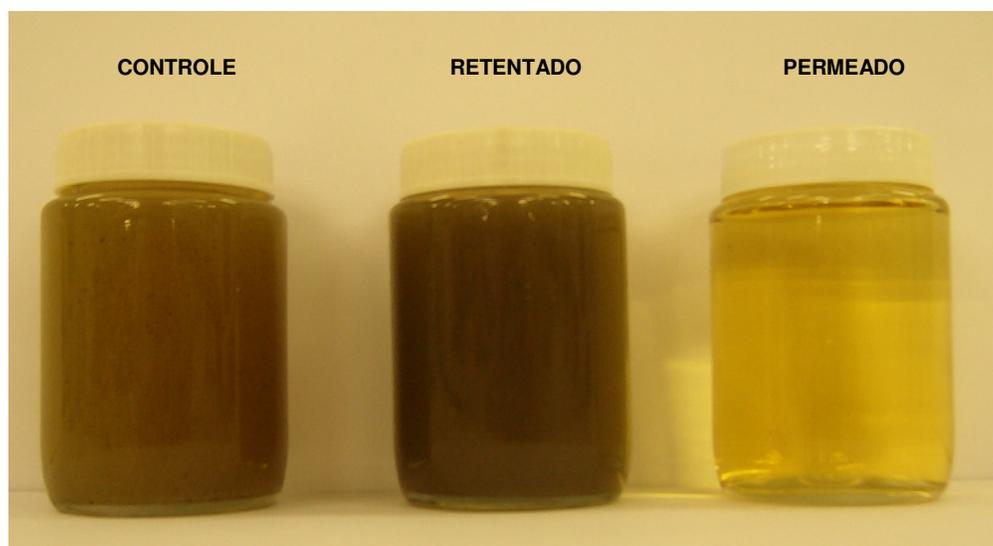


Figura 47: Caldo de cana controle, retentado e permeado.