



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS**

**CAROLINA FLOCK**

**CLARIFICAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CALDO DE  
CANA ATRAVÉS DE MEMBRA**

**FLORIANÓPOLIS  
2016**



**Carolina Flock**

**CLARIFICAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CALDO  
DE CANA ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**Área de concentração:** Processos de Separação com Membranas.

**Orientador:** Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

**Coorientador:** Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Flock, Carolina

Clarificação e Pré-Concentração de Caldo de Cana Através de Membranas /  
Carolina Flock ; orientador, José Carlos Cunha Petrus, coorientador, José  
Alexandre Borges Valle. Florianópolis - SC

136 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referência

1. Engenharia de Alimentos. 2. Membranas de microfiltração 3. Membranas  
de ultrafiltração 4. Açúcar comercial. 5. Caldo de cana-de-açúcar 6. Processos de  
Clarificação. I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Borges Valle, José Alexandre. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

# CLARIFICAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CALDO DE CANA ATRAVÉS DE MEMBRANAS

Por

**CAROLINA FLOCK**

Dissertação julgada para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de Concentração de **Processos de Separação com Membranas**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
Orientador

---

Prof. Dr. Marco di Luccio  
Coordenador do Curso

**Banca examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edna Regina Amante

---

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

---

Prof. Dr. José Miguel Muller

---

Prof. Dr. Haiko Hense

Florianópolis,



*Dedico este trabalho  
aos meus pais*

*João Carlos e Martha*

*Por todo amor e dedicação...*



## AGRADECIMENTOS

Acima de qualquer coisa, agradeço a Deus, pela luz que guia minha vida, pela força de vontade para vencer os desafios, por mais esta conquista...

Aos meus pais, por todo amor, carinho, dedicação, educação, e por simplesmente serem como são. Vocês são o meu porto seguro, meu guia, meu equilíbrio, minha consciência e meu coração. Em vocês, busco os caminhos da minha vida, os acertos e os erros, comemoro as vitórias e choro as derrotas. Agradeço imensamente por sempre me amarem apesar dos meus erros e por sempre acreditarem nos meus sonhos..

Ao meu querido irmão Leo, por ser tão especial, tão amigo e tão verdadeiro... Pela alegria expressa com as minhas conquistas e pelo ombro querido nas horas difíceis.

Ao Prof. José Carlos Cunha Petrus, meu orientador pelo conhecimento a mim transmitido, pelo apoio, pela amizade e pela confiança depositada.

Ao prof. José Alexandre Borges Valle, meu co-orientador, pela disciplina, pelo apoio, pela amizade e pela paciência.

Aos membros da banca examinadora deste trabalho, Edna Regina Amante, José Miguel Muller e Haiko Hense, que com tanto critério, contribuíram significativamente para que o mesmo seja objeto de desenvolvimento do conhecimento.

Aos meus amigos queridos de Florianópolis, Déia, Dani, Aziza, Ise, Vanessa, Ana, Jaci, Silvio, Bruno, Paty, Carla, Cláudia por toda ajuda e por terem tornado esta etapa mais leve e mais divertida. Pela força nas horas de angústia e pelas festas, risadas, conversas e pela amizade.

Aos meus amigos de Blumenau, Andressa, Jake, Suleima, Patrick, Lu, Karen, Eduardo, Marcelo e Leandro pela ajuda e por terem me mostrado que a volta para casa sempre é muito boa.

Um agradecimento especial à Rita de Cássia C. Valle e ao Adilvo Ferrari por todo apoio, pela troca de informações e pela ajuda na realização desse trabalho.

Ao engenheiro Nael Guimarães e todo o pessoal da Companhia Melhoramentos no Norte do Paraná por terem me recebido com tanta atenção e cortesia e pelas informações fornecidas.

Aos professores da UFSC e da FURB que, de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho, seja pelo apoio técnico ou pela amizade e incentivo.

A todas as pessoas que me incentivaram ou simplesmente admiraram meu trabalho, o que impulsionou essa minha conquista.

## RESUMO

Para a produção do açúcar comercial, o caldo de cana-de-açúcar atualmente é clarificado por processo físico-químico, o qual demanda uso de insumos e diversos equipamentos para as várias etapas necessárias. O uso de membranas de micro e ultrafiltração em substituição à clarificação convencional já vem sendo estudado em países que produzem açúcar a partir de cana, como no Brasil. Entretanto, ainda não existem estudos detalhados da utilização de membranas no processo produtivo de açúcar no Brasil, apesar de o país ser o maior produtor mundial de cana de açúcar, de açúcar e de álcool. No presente trabalho foram avaliadas, frente à clarificação do caldo de cana pré-filtrado, duas membranas de microfiltração, uma cerâmica e uma polimérica de fibras ocas e uma membrana de ultrafiltração polimérica. Foi avaliada a influência dos parâmetros de operação, temperatura (T), pressão transmembrana (P) e velocidade tangencial ( $V_t$ ). A membrana cerâmica, de configuração tubular e ponto de corte de 0,2  $\mu\text{m}$  (denominada M1), e a polimérica de fibras ocas de ponto de corte 0,2  $\mu\text{m}$  (denominada M2) foram montadas em diferentes sistemas piloto. Foi realizado planejamento experimental fatorial para otimização das condições, sendo os resultados submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do software *Statistica* (versão 7.0). Foram obtidas ainda as superfícies de resposta combinando dois a dois os fatores de estudo (T, P e  $V_t$ ). Os fluxos obtidos foram bastante superiores aos apresentados em pesquisas anteriores e o *fouling* bastante inferior. O caldo clarificado por estes processos apresentou-se bastante claro, limpo e livre de turbidez. Foram realizadas análises de pH, °BRIX, cor, turbidez e índice de polarização (pol) para avaliar a qualidade do caldo obtido pelos processos propostos. A redução de cor e turbidez obtida para as duas membranas foi superior ao apresentado para o processo convencional, físico-químico, de clarificação. A manutenção da sacarose no permeado foi confirmada pelas análises de °BRIX e pol e cálculos de retenção de açúcares. A membrana polimérica de polifluoreto de vinilideno (PVDF) de ultrafiltração foi preparada pelo método de inversão de fases e foi avaliada a influência dos mesmos parâmetros (T, P e  $V_t$ ) frente à ultrafiltração do caldo de cana, sendo o permeado obtido igualmente claro e limpo. A fim de avaliar a possível aplicação de nanofiltração para pré-concentração do caldo clarificado, utilizou-se membrana

polimérica de PVDF tendo-se confirmado a retenção de solúveis na corrente do retentado através de análises de °BRIX no permeado.

**Palavras chaves:** 1. Engenharia de Alimentos. 2. Membranas de microfiltração 3. Membranas de ultrafiltração 4. Açúcar comercial. 5. Caldo de cana-de-açúcar 6. Processo de clarificação.

## ABSTRACT

For the production of commercial sugar, sugar cane juice currently is clarified by physical/chemical process, which requires the use of chemical products and several equipments for the necessary stages. The use of membranes of micro and ultrafiltration in substitution of the conventional clarification has been studied in countries that produce sugar by cane, like Brazil. However, there aren't detailed studies about use of membrane in the process of production of sugar in Brazil, despite of the country to be the biggest world producer of sugar cane, of sugar and alcohol. In this work, were evaluated before the clarification of pre-filtered sugar cane juice, two membranes of microfiltration, one ceramic and one polymeric of hollow fiber, and one membrane of ultrafiltration polymeric. It was evaluated the influence of parameters of operation, temperature (T), transmembrane pressure (P) and speed crossflow ( $V_t$ ). The ceramic membrane, of tubular configuration and cut of  $0,2 \mu\text{m}$  (denominated M1) and the polymeric of hollow fiber of cut of  $0,2 \mu\text{m}$  (denominated M2) were done in different pilot system. Factorial experimental planning was performed for optimization of conditions and the results have been submitted to the variance analysis (ANOVA) to 5% of probability, by means of Tukey test, software Statistica (version 7.0). Surfaces answers were still obtained combining two by two the factors of study (T, P,  $V_t$ ). The rates obtained were much superior to those shown in previous researchs and the fouling much inferior. The juice clarified by these processes showed very limpid, clean and turbidity free. pH, °BRIX, turbidity, color and pol analysis were performed in order to evaluate through of proposed process. The reduction of color and turbidity obtained for the two membranes was superior than that obtained through conventional process. The maintenance of sucrose of permeate was confirmed by analysis of °Brix and pol and calculus of membrane retention. The polymeric membrane of polifluoride of vinilidene (PVDF) of ultrafiltration was made by means of phases of inversion method and the influence of the same parameters before the ultrafiltration of sugar cane juice was evaluated, and the permeate obtained was identically limpid and clear. In order to evaluated the application of the nanofiltration in the pre-concentration of juice clarified, polymeric membrane of PVDF was used and the retention of solubles in retentate current was confirmed through °BRIX analysis of permeate.

**Keywords:** 1. Food Engineering 2. Microfiltration membranes 3. Ultrafiltration membranes 4. Commercial sugar 5. Sugar cane juice 6. Clarification process

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma esquemático de processo industrial de obtenção de açúcar .....	41
Figura 2.2	Desenho esquemático do processo clarificação do caldo de cana .....	43
Figura 2.3	Decantador de caldo de cana-de-açúcar .....	46
Figura 2.4	Desenho esquemático da concentração convencional de caldo clarificado .....	48
Figura 2.5	Espectro de separação de processos que usam gradiente de pressão .....	50
Figura 2.6	Filtração convencional ( <i>dead end filtration</i> ) e filtração tangencial ( <i>cross flow filtration</i> ) .....	59
Figura 3.1	Fotografia de microscopia eletrônica de membrana do tipo fibra oca .....	70
Figura 3.2	Desenho esquemático do sistema piloto de microfiltração com membrana cerâmica.....	71
Figura 3.3	Desenho esquemático do sistema piloto de microfiltração com fibra oca e ultrafiltração .....	71
Figura 3.4	Desenho esquemático da célula de nanofiltração de bancada com fluxo perpendicular .....	72
Figura 3.5	Etapas e condições de processo de preparo da membrana de ultrafiltração .....	76
Figura 4.1	Caracterização do sistema de M1 frente à temperatura (3 bar; 5,5 m/s) .....	88
Figura 4.2	Caracterização do sistema de M1 frente à pressão transmembrana (30°C; 5,5 m/s) .....	89
Figura 4.3	Caracterização do sistema de M1 frente à velocidade tangencial (30°C; 3 bar) .....	90
Figura 4.4	Gráfico de Pareto para efeitos padronizados em $p = 0,05$ (membrana M1). Variável: fluxo, desenho experimental de 3 fatores, 1 bloco e 13 pontos. 1 = T = temperatura, 2 = P = pressão transmembrana e 3 = V = velocidade tangencial. (L) indica efeito linear e (Q) indica efeito quadrático .....	96
Figura 4.5	Gráfico de Pareto para efeitos padronizados em $p = 0,05$ (membrana M2) Variável: fluxo, desenho experimental de 3 fatores, 1 bloco e 13	

pontos. 1 = T = temperatura, 2 = P = pressão transmembrana e 3 = V = velocidade tangencial. (L) indica efeito linear e (Q) indica efeito quadrático ..... 99

Figura 4.6 Superfície de resposta de Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (3 m/s) ..... 103

Figura 4.7 Superfície de resposta planejada para Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (3 m/s) ..... 103

Figura 4.8 Superfície de resposta de Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (3 bar) ..... 105

Figura 4.9 Superfície de resposta planejada para Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (3 bar) ..... 105

Figura 4.10 Superfície de resposta de Pressão transmembrana/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (30°C) ..... 107

Figura 4.11 Superfície de resposta planejada para Pressão transmembrana/ Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (30°C)..... 107

Figura 4.12 Superfície de resposta de Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (3 m/s) ..... 108

Figura 4.13 Superfície de resposta planejada para Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado - MF em membrana M2 (3 m/s) ..... 109

Figura 4.14 Superfície de resposta de Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (3 bar) ..... 110

Figura 4.15 Superfície de resposta planejada para Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M2 (3 bar) ..... 110

Figura 4.16 Superfície de resposta de Pressão transmembrana/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (30°C) ..... 111

Figura 4.17 Superfície de resposta planejada para Pressão transmembrana/ Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (30°C) ..... 112

Figura 4.18 Curva de microfiltração do caldo de cana em

	membrana cerâmica (M1) na condição ótima (40°C, 4bar e 4,5m/s) .....	114
Figura 4.19	Fotografia retirada das amostras de caldo pré-filtrado (esquerda) e caldo clarificado na membrana cerâmica M1 (direita) .....	116
Figura 4.20	Ultrafiltração do caldo frente a temperatura (2 bar; 0,102 m/s) .....	121
Figura 4.21	Ultrafiltração do caldo frente a pressão (30°C; 0,102 m/s) .....	122
Figura 4.22	Ultrafiltração do caldo frente a velocidade tangencial (30°C; 2bar) .....	123
Figura 4.23	Curva de nanofiltração do caldo de cana clarificado, em membrana polimérica de PVDF (M4) (25°C, 7 bar) .....	124
Figura 4.24	Curvas de permeabilidade de água pura antes e após a limpeza (membrana cerâmica de ultrafiltração) .....	126



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Valores analíticos de composição de caldo de cana .....	30
Tabela 2.2	Constituintes em dispersão coloidal no caldo de cana-de-açúcar .....	31
Tabela 2.3	Constituintes em suspensão coloidal no caldo de cana-de-açúcar .....	32
Tabela 2.4	Composição típica de caldo de cana-de-açúcar .....	34
Tabela 2.5	Composição detalhada do caldo de cana-de-açúcar .....	35
Tabela 2.6	Composição da cor no caldo de cana-de-açúcar .....	36
Tabela 2.7	Composição da cor nos produtos de fabricação de açúcar .....	36
Tabela 2.8	Sólidos totais dissolvidos no caldo de cana-de-açúcar .....	37
Tabela 2.9	Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas .....	51
Tabela 2.10	Principais características de diferentes tipos de módulos com membrana .....	53
Tabela 3.1	Características das membranas empregadas .....	69
Tabela 3.2	Características dos sistemas utilizados .....	73
Tabela 3.3	Condições dos ensaios de caracterização dos sistemas .....	77
Tabela 3.4	Desenho do planejamento fatorial com ponto central .....	78
Tabela 3.5	Ensaio do planejamento fatorial com ponto central .....	79
Tabela 3.6	Identificação das amostras de caldo “calado” .....	81
Tabela 3.7	Condições dos ensaios de microfiltração .....	82
Tabela 3.8	Identificação das amostras de microfiltração .....	84
Tabela 4.1	Dados de MF no planejamento $2^3$ com ponto central .....	92

Tabela 4.2	Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para membrana M1 .....	94
Tabela 4.3	Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para membrana M2.....	98
Tabela 4.4	Fluxo permeado de microfiltração na condição ótima (membrana M1) .....	113
Tabela 4.5	Resultado das análises físico-químicas .....	115
Tabela 4.6	Indicadores do processo de MF do caldo puro .....	117
Tabela 4.7	Fluxo permeado para o caldo adicionado de “leite de cal” .....	118
Tabela 4.8	Resultado das análises físico-químicas do caldo “calado” .....	120
Tabela 4.9	Indicadores do processo de MF de caldo calado .....	121

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>21</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
1.1.1 Objetivo geral .....	27
1.1.2 Objetivos específicos.....	27
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
2.1 Cana-de-açúcar .....	29
2.1.1 Variedades .....	30
2.2 CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	<b>30</b>
2.2.1 Cor e turbidez no caldo de cana-de-açúcar .....	35
2.3 AÇÚCAR COMERCIAL (SACAROSE).....	<b>38</b>
2.4 PROCESSO CONVENCIONAL DE CLARIFICAÇÃO .....	<b>40</b>
2.6 MICROFILTRAÇÃO / ULTRAFILTRAÇÃO / NANOFILTRAÇÃO .....	<b>54</b>
2.6.1 Resistências do processo .....	55
2.6.2 Filtração tangencial .....	58
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>67</b>
3.1 MATERIAL .....	<b>67</b>
3.1.1 Caldo de cana .....	67
3.1.2 Reagentes.....	68
3.1.3 Membranas .....	68
3.1.4 Equipamentos utilizados nos ensaios de MF/ UF/ NF.....	70
3.1.5 Equipamentos utilizados nas análises físico-químicas .....	74
3.2 MÉTODOS.....	<b>74</b>
3.2.1 Pré-filtração do caldo de cana .....	74
3.2.2 Preparo da membrana de ultrafiltração .....	75
3.2.3 Ensaios para caracterização das membranas M1, M2 e M3 .....	77
3.2.4 Ensaios de microfiltração – Membranas M1 e M2.....	77
3.2.5 Preparo do “leite de cal” e “calagem” do caldo .....	80
3.2.6 Ensaio de microfiltração – Membrana M3 .....	81
3.2.7 Ensaio de nanofiltração .....	82
3.2.8 Determinação das resistências.....	82
3.2.9 Limpeza das membranas .....	83
3.2.10 Análises físico-químicas .....	83
3.2.11 Cálculos .....	85
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>87</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO.....	<b>87</b>

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS .....	88
4.3 MICROFILTRAÇÃO DO CALDO DE CANA.....	91
4.3.1 Microfiltração do caldo puro.....	91
Análises físico-químicas .....	115
4.3.2 Microfiltração do caldo calado .....	118
4.3.3 Análises físico-químicas .....	119
4.4 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO.....	121
4.5 ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO .....	124
4.6 ÍNDICE DE COLMATAÇÃO.....	125
4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	126
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>128</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>131</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>133</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se como o maior produtor mundial de cana, açúcar e álcool, sendo também o maior exportador de açúcar e álcool no mundo. O faturamento do setor sucroalcooleiro no Brasil supera R\$ 40 bilhões ao ano, o equivalente a 2,4% do Produto Interno Bruto (PIB), além de empregar direta e indiretamente cerca de quatro milhões de pessoas, de acordo com dados do Dieese (DEPARTAMENTO Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos, 2007).

O setor sucroalcooleiro está em plena ascensão em função da forte demanda interna e externa, o que justifica a expansão da capacidade produtiva existente e a implantação de novas unidades. A primeira estimativa da produção nacional de cana-de-açúcar na safra 2007/2008 é de 527,98 milhões de toneladas, superior à safra passada em 11,20%. Desse total, 87,43% são produzidas na região Centro-Sul e 12,57% nas regiões Norte e Nordeste segundo o levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). Do total produzido, 88,67% destina-se à indústria sucroalcooleira e o restante (11,33%) à fabricação de cachaça, alimentação animal, sementes, fabricação de rapadura, açúcar mascavo e outros fins. Dos 468,15 milhões de toneladas de cana-de-açúcar esmagadas pela indústria sucroalcooleira, 49,47% (231,58 milhões de toneladas) são para a fabricação de açúcar e 50,53% para a fabricação de álcool (JIMENES, 2007).

Para atingir esse cenário, no ano de 2006, a demanda mundial de açúcar crescia 3,4 milhões de ton/ano, juntamente com o mercado de álcool. A vitória do Brasil e outros países na Organização Mundial do Comércio (OCM) contra os subsídios concedidos ao açúcar europeu permitiria deslocar o produto obtido com a beterraba. O açúcar obtido de beterraba representa um volume de 7,2 milhões de ton/ano, das quais 5,9 milhões tendem a ser substituídas a curto prazo pelo açúcar de origem canavieira. Há vários países interessados em suprir o mercado europeu, entre eles Cuba e África do Sul, porém não conseguem superar a eficiência do complexo produtivo brasileiro. Dessa forma, pôde-se prever uma demanda adicional de 9,3 milhões de toneladas, as quais vêm sendo atendidas a partir de 2006 (ÁLCOOL: demanda crescente exige mais eficiência na produção, 2006).

Além disso, o crescimento da procura pelo álcool combustível no Brasil gerou 89 projetos de novas destilarias em 2006, cerca de 9 bilhões de dólares investidos na produção setorial e, considerando que o álcool e o açúcar formam um casamento quase perfeito nas usinas, sendo o

processo conduzido de forma a ficar meio a meio ou elevar ao máximo a produção de um dos produtos. Entretanto, na fabricação de açúcar residem as melhores oportunidades para agregar valor ao produto, porque o mesmo é precificado pela sua cor, ou seja, pelo teor de insolúveis presente e por se tratar de negociações com altos volumes, qualquer ganho no preço por quilograma se torna muito significativo (ÁLCOOL: demanda crescente exige mais eficiência na produção, 2006).

As melhorias tecnológicas apresentam-se tanto no processo de produção da cana-de-açúcar, com a introdução de novas variedades adaptadas ao clima, tipo de solo e sistema de corte (manual e mecânico) e maior uso de irrigação; quanto nas pesquisas que visem melhorias dos processos de obtenção de açúcar e álcool, em especial quando as novas tecnologias reduzem o uso de produtos químicos, de mão-de-obra e a geração de resíduos, ou seja, são tecnologias denominadas, mais limpas. E nesta linha apresenta-se a tecnologia de membranas, já bastante desenvolvida, porém aumentando a gama de aplicações e otimização dos processos já estabelecidos.

Assim, nos últimos anos, a tecnologia de membranas tem sido usada em diversas indústrias onde anteriormente apenas técnicas físico-químicas convencionais de separação eram empregadas. Isso deve-se, em parte, ao desenvolvimento e às inovações na tecnologia de membranas, que tem progredido nos últimos quinze anos, mas também às novas necessidades impostas pelas indústrias. Isto, juntamente com outros fatores, não somente fazem da tecnologia de membranas aplicável como substituto direto para técnicas estabelecidas, mas também como uma parte integrante do processo de separação como um todo (SAHA *et al.*, 2006).

A clarificação do caldo de cana deve eliminar a maior quantidade de impurezas dissolvidas e em suspensão, reduzindo cor e turbidez, sem afetar a sacarose que é muito sensível aos tratamentos da extração.

O processo convencional de clarificação do caldo utilizado na indústria açucareira segue basicamente os passos de moagem da cana para obtenção do caldo bruto; calagem; clarificação; concentração e cristalização. Esse processo convencional, entretanto, apresenta limitações, como a ineficiente remoção de substâncias indesejadas como gomas, cinzas, sílica, colóides reversíveis durante a clarificação - as quais adversamente afetam a cor no produto final; inversão da sacarose - levando ao aumento da formação de melaço e finalmente a concentração

do caldo por evaporadores e condensação do mesmo antes da cristalização - consumindo energia.

A evolução da tecnologia de processos e o controle de operações tendem a reduzir o consumo de insumos químicos, tendo algumas empresas brasileiras concentrado suas pesquisas nos tratamentos do caldo de cana, em especial visando a produção de açúcar. A tecnologia de membranas, já bastante consolidada, apresenta ainda uma forte gama de aplicações no setor sucroalcooleiro, estando as pesquisas voltadas para a avaliação dos parâmetros industrialmente adotados, visando a substituição dos processos convencionais por processos com membranas na clarificação e concentração do caldo de cana-de-açúcar.

Dessa forma, a filtração tangencial em membranas de micro e ultrafiltração pode simplificar o processo de clarificação do caldo de cana, bem como a nanofiltração pode representar etapa de pré-concentração do caldo clarificado, reduzindo o gasto energético dos evaporadores à vácuo. Essas tecnologias são bastante limpas, uma vez que não utilizam insumos e podem ser automatizadas, racionalizando a mão-de-obra (LANCRENON *et al.*, 1993 *apud* NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2007).

No presente trabalho foram realizados ensaios de clarificação do caldo de cana por micro e ultrafiltração e ensaios de pré-concentração do caldo clarificado por nanofiltração, avaliando-se as condições operacionais e otimizando-as para os ensaios de microfiltração. A proposta do trabalho é contribuir com os estudos que visam a substituição dos processos convencionais de clarificação e concentração de caldo para obtenção de açúcar comercial, tendo em vista que hoje, estes processos – tratamento do caldo de cana-de-açúcar – são os maiores causadores de problemas técnicos nas usinas sucroalcooleiras.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

A presente pesquisa teve como objetivo principal clarificar caldo de cana-de-açúcar em membranas cerâmica e polimérica de microfiltração e membrana polimérica de ultrafiltração, avaliando a influência dos parâmetros, temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial nas operações.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos da presente pesquisa são:

1. Caracterizar o caldo de cana-de-açúcar adquirido;
2. Caracterizar, em termos de fluxo, as membranas de estudo;
3. Preparar membrana polimérica para utilização no sistema piloto de ultrafiltração;
4. Determinar a influência, em termos de fluxo permeado, da temperatura, da pressão transmembrana e da velocidade tangencial sobre o processo de microfiltração de caldo de cana;
5. Determinar as melhores condições de processo (em termos de temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial) para o processo de microfiltração de caldo de cana nas membranas cerâmica e polimérica, em termos de fluxo permeado;
6. Comparar o desempenho da membrana cerâmica e da membrana polimérica frente ao fluxo;
7. Determinar o índice de colmatação (IC ou *fouling*), estabelecido no processo de microfiltração;
8. Determinar a qualidade, em termos de cor, turbidez, pureza, pH, °Brix e pol do caldo clarificado por microfiltração;
9. Avaliar, em termos de fluxo, a influência da temperatura, da pressão transmembrana e da velocidade tangencial na clarificação por ultrafiltração;
10. Determinar a eficiência do processo de limpeza da membrana cerâmica de microfiltração;
11. Avaliar o fluxo permeado na nanofiltração do caldo de cana clarificado;
12. Avaliar a aplicabilidade industrial das membranas de microfiltração



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresenta as informações base para a pesquisa proposta. Informações de composição e características da cana-de-açúcar, do caldo obtido da mesma, dos compostos formadores de cor e turbidez e da tecnologia empregada – separação por membranas – com suas particularidades e limitações.

### 2.1 Cana-de-açúcar

De nome científico *Saccharum officinarum* L., a cana de açúcar representa uma das maiores culturas do Brasil, rica em sacarose, motivo pelo qual extrai-se seu caldo para obtenção da açúcar comercial.

O colmo da planta da cana-de-açúcar constitui um sistema de duas fases: sólida e líquida. A fase sólida é um complexo composto de celulose, lignina e pentosanas, conhecida geralmente como fibra. A fase líquida, o caldo, é uma solução aquosa, contendo uma grande variedade de substâncias orgânicas, entre as quais, aproximadamente 90% constituídos por sacarose (HYGOT, 1977).

A casca dura do colmo da cana envolve uma matriz de células parenquimatosas de paredes muito finas (de armazenamento), nas quais estão encaixados os feixes vasculares. Dentro dos relativamente sólidos feixes vasculares, estão os vasos condutores, que se estendem por toda a planta, das raízes às folhas. Através deste sistema de dutos, a água e os nutrientes se movem das raízes para todas as partes da planta, e o produto da fotossíntese é translocado das folhas. O fluido neste sistema condutor é, portanto, altamente variado na composição e também de pureza menor e mais diluído que o caldo encontrado nas células de armazenamento. Há, portanto, dois tipos de líquidos: o caldo estático e o caldo do sistema circulatório, que pode ser chamado de dinâmico ou em trânsito (HYGOT, 1977).

A faixa de valores analíticos para uma cana contendo em média 12,5% de fibra; 15,5% pol e 90 de pureza (em relação à sacarose) é apresentada na Tabela 2.1

Tabela 2.1. Valores analíticos de composição de caldo de cana.

	Fibra (%)	Pol (%)	Pureza
<b>Interno</b>			
Seção da casca	20 -25	12 – 14	87 - 89
Parte central	5,5 - 6,5	17 – 19	91 - 94
<b>Nó</b>			
Seção da casca	13 - 14	10 - 10,5	75 - 76
Parte central	11 - 12	13,5 - 14,5	86 - 88

FONTE: HYGOT (1977)

Deve-se atentar ao fato de as análises serem baseadas na separação dos componentes por métodos grosseiros. Na realidade, a composição dentro de uma planta em crescimento é desconhecida, pois os componentes se alteram no processo de sua separação. Por exemplo, o caldo extraído de um colmo de cana, por aplicação de pressão, geralmente tem um pH entre 5,2 e 5,5. Algum mecanismo está ativo porque a sacarose pode ser armazenada neste pH por longos períodos de tempo, sem haver inversão (HYGOT, 1977).

### 2.1.1 Variedades

As variedades comerciais de cana são desenvolvidas primariamente para altos índices de açúcar (sacarose). O programa de melhoramento levou à cana que possui um nível de rendimento constante e não varia muito na composição. Os teores de fibra, sólidos no caldo, purezas e características gerais são aproximadamente os mesmos. Assim, de maneira geral, as variedades não possuem maior importância no processo dentro da fábrica. As características varietais que sobressaem estão usualmente na moagem, onde é possível se fazer ajustes para acomodar diferenças na qualidade da fibra (HYGOT, 1977).

## 2.2 CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Caldo misto é todo caldo recuperado pela unidade de extração, portanto caldo da primeira moenda e caldo da última pressão. Sua composição depende da qualidade da cana, da eficiência do processo de extração e das mudanças ocorridas durante as condições de extração. Tais mudanças permanecem desconhecidas, ou ao menos, não estabelecidas, mas compreendem alterações causadas pela ação microbiológica e mudanças químicas – como a inversão e a solubilização de material sólido (HYGOT, 1977)

A composição do caldo de cana é complexa e muito variável de uma região a outra e de um país a outro. O caldo bruto é opaco, de cor verde amarelado escuro e viscoso. Contém açúcares, colóides, proteínas, pentosanas pectinas, gorduras, gomas, ceras, albuminas, silicato coloidal, cores (clorofila, antocianina). Assim, o caldo é um sistema coloidal complexo, no qual o meio de dispersão é a água da constituição dos tecidos da cana. Alguns constituintes estão em dispersão molecular, tais como: sacarose, glicose, frutose e sais minerais (matérias solúveis). Os outros são em estado de dispersão coloidal ou em suspensão, tais como: proteínas, cores, gomas, pectinas, ceras, bagaço, ar e outras impurezas (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

O caldo é ácido, geralmente de pH 4,8 a 5,5 aumentando nas canas queimadas, doentes, verdes (não maduras), atacadas por insetos (diatrea, castnias), cortadas de vários dias (acidez artificial e microbianas) (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

Para ter-se uma melhor compreensão da clarificação deve-se conhecer quimicamente as impurezas do caldo. As impurezas podem apresentar-se em dispersão coloidal (matérias solúveis), detalhada na Tabela 2.2 ou sob a forma de suspensão coloidal, detalhada na Tabela 2.3.

Tabela 2.2. Constituintes em dispersão coloidal no caldo de cana-de-açúcar.

	Constituinte	Fração (%)	Característica
Açúcares	Sacarose	18,0	
	Glicose	0,5	
	Frutose	0,3	
		18,8	
Sais minerais	Anidrido fosfórico		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Ácido sulfúrico		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		0,48	Acidez mineral
Não açúcares orgânicos não nitrogenados	Ácido aconítico		
	Ácido málico		
	Ácido oxálico		
		1,2	Acidez orgânica

Fonte: Modificado de ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975.

O ácido sulfúrico presente no caldo dá origem aos fosfatos, sulfatos, cloretos e silicatos (cinzas). Os demais ácidos dão sais duplos com CaO, MgO insolúveis, constituem uma parte do precipitado na calagem e dão incrustações sobre os tubos da evaporação e aquecedores à vácuo. Formam também sais aconitatos de K, Na, Ca, Mg, malatos e succinatos. Há também sais do ácido cítrico, fumárico, sendo todos precipitados em parte com a calagem. Outros ácidos podem aparecer na fabricação (acidez microbiana) como os ácidos acético, láctico e butírico.

Tabela 2.3. Constituintes em suspensão coloidal no caldo de cana-de-açúcar

	Constituinte	Fração (%)
Não açúcares orgânicos nitrogenados	Asparagina (AA)*	± 0,05
	Glutamina (AA)*	
	Betaína (AA)*	
	Proteínas	
Outros	Gomas	0,3 a 0,6
	Ceras	
	Gorduras	
	Pectinas	
	Amido	

Fonte: Modificado de ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975.

\*AA – aminoácido.

Os não açúcares orgânicos nitrogenados afetam a clarificação porque não são todos precipitados na calagem. Esses ácidos decompõem-se em presença de CaO dando uma liberação de amoníaco, NH<sub>3</sub> volátil (gás incondensável) e uma precipitação de sal de cálcio do aminoácido, mas como esse sal é solúvel, fica no caldo e aumenta a quantidade de mel final e as perdas de açúcar.

Os demais componentes são os constituintes coloidais mais difíceis de serem eliminados. As gomas, gorduras e pectinas são constituintes coloidais com velocidade de diálise muito baixa e geram grandes dificuldades no processo de fabricação, quando a cana não é muito madura (início e fim da safra) e também, quando as canas são atacadas por insetos e doenças.

As ceras possuem teor variável entre as variedades de cana (0,12 a 0,25%), formando-se nas vizinhanças dos nós, ficando em suspensão e concentrando-se na torta. As ceras são dissolvidas entre 60 e 75°C.

Os amidos são polissacarídeos (massa molecular entre 300 e 400) que se formam nas vizinhanças dos nós funcionando como reserva de germinação na cana. (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

Como hoje é praticado na indústria açucareira, a cana é frequentemente estocada no barracão à temperatura ambiente antes de ser processada. O atraso na extração de caldo da cana colhida é reportado como causa para algumas mudanças na qualidade do caldo. Observa-se que baixas temperaturas de estocagem são requeridas para prolongar a vida útil do caldo. Entretanto, não há estudos detalhando os parâmetros causadores das alterações (YUSOF, 2000).

Sabe-se também que durante o processo de análise direta da cana pelo digestor ocorrem algumas mudanças. Assim, deve-se concluir que o caldo original da cana tem pureza maior e menos sólidos solúveis que o rotineiramente reportado (HYGOT, 1977).

O caldo também é afetado pela quantidade e qualidade de impurezas na cana introduzida à unidade de extração. A ponteira da cana, em particular, exerce uma significativa influência porque contém bastante caldo de baixa pureza (ao redor de 50%). Mesmo folhas secas que, apesar de não conterem caldo extraível, são sujeitas à lixiviação, e os não-açúcares (especialmente substâncias corantes) vão para o caldo. O resultado de todos esses elementos é que a qualidade do caldo do qual a fábrica deve fazer açúcar é pior que a do colmo da cana em crescimento (HYGOT, 1977).

A composição do caldo de cana de açúcar pode ser simplificada apresentada como na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Composição típica de caldo de cana-de-açúcar.

Constituinte	%
Água	75 – 88
Sacarose	10 – 21
Açúcares redutores (glicose e frutose)	0,3 – 3,0
Matéria orgânica (não açúcares)	0,5 – 1,0
Compostos inorgânicos	0,2 – 0,6
Corpos nitrogenados	0,5 – 1,0

Fonte: Modificado de BHATTACHARYA, 2001.

A composição detalhada do caldo de cana-de-açúcar pode ser apresentada conforme a Tabela 2.5 reproduzida da tabela brasileira de composição de alimentos (2006) do NEPA (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação) da UNICAMP.

Tabela 2.5. Composição detalhada do caldo de cana-de-açúcar (por 100g).

Constituinte	Quantidade
Umidade (%)	81,7
Energia (kcal)	65
Proteínas (g)	Traços
Lipídeos (g)	Traços
Colesterol (mg)	NA
Carboidrato (g)	18,2
Fibra alimentar (g)	0,1
Cálcio (mg)	9
Magnésio (mg)	12
Manganês (mg)	0,21
Fósforo (mg)	5
Ferro (mg)	0,8
Sódio (mg)	Traços

Tabela 2.5. Composição detalhada do caldo de cana-de-açúcar (por 100g)  
(Continuação).

Constituinte	Quantidade
Cinzas (g)	0,1
Potássio (mg)	18
Cobre (mg)	0,01
Zinco (mg)	0,1
Retinol (mcg)	NA
Tiamina (mg)	Traços
Riboflavina (mg)	Traços
Piridoxina (mg)	0,03
Niacina (mg)	Traços
Vitamina C (mg)	2,8

Fonte: Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação, UNICAMP, 2006.

Os estudos apresentados das últimas três décadas de ultrafiltração aplicada à clarificação de caldo de cana-de-açúcar são fortemente confinados aos estudos de laboratório, fazendo uso de caldos de moinhos experimentais ou amostras de caldo estocadas. Esses lotes não são verdadeiramente representativos do caldo processado em uma usina de açúcar. Enfim, as propriedades do caldo tendem a variar dentro de uma faixa significativa dependendo da variedade da cana, condições de crescimento, estação do ano, etc. A opção de utilizar amostras de moendas estocadas, também não é satisfatória, uma vez que a perda de sacarose ocorre com o tempo devido à degradação microbiana e à inversão (BALAKRISHNAN, 2000).

### 2.2.1 Cor e turbidez no caldo de cana-de-açúcar

A cor no caldo é composta por três grupos principais apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Composição da cor no caldo de cana-de-açúcar.

Constituinte	Característica
Clorofila	Matéria corante das folhas, insolúvel na água, fica em suspensão no caldo e elimina-se facilmente
Xantofila e carotena Antrocianina	Cor vermelha ou azul, solúvel na água (canas vermelhas ou arroxeadas)

FONTE: SASHA *et al.*, 2006.

Existem ainda cores amareladas difíceis de eliminar e matérias corantes formadas durante o processo de fabricação, em especial durante o processo de aquecimento do caldo. Com relação ao açúcar fabricado, a coloração dos produtos de fabricação de açúcar são geralmente de três tipos, conforme Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Composição da cor nos produtos de fabricação de açúcar.

Constituinte	Origem
Caramelo	Isento de nitrogênio, produzido pela sobre-caleação dos açúcares (sacarose e açúcares redutores)
Melanoidinas	São compostos resultantes da reação de açúcares redutores com aminoácidos (Reação Maillard) e a presença de SO <sub>2</sub> evita essa reação
Compostos de polifenol	Reação do ferro dos equipamentos com polifenóis do caldo. Os polifenóis escurecem as soluções alcalinas, dando cor ao caldo

FONTE: SASHA *et al.*, 2006.

Caldo de cana-de-açúcar contém 0,85 – 1,45% de sólidos solúveis na forma de orgânicos não-açúcares, como proteína, amido, gomas e graxas. Outros componentes como os compostos de cor, precursores de cor, etc constituem um adicional de 3 – 5% de sólidos solúveis (SAHA *et al.*, 2006).

Devido à presença de impurezas não-açúcares, como dextranas e graxas na forma coloidal, o caldo clarificado marrom escuro amarelado é tipicamente turvo. Isto tem um efeito adverso sobre a cor do açúcar

produzido. Dessa forma há uma forte necessidade da indústria açucareira por um processo efetivo de clarificação que possa consistentemente produzir caldo claro, preferencialmente com redução de cor (GHOSH, 2000).

A absorção da matéria corante durante o crescimento do grão acarreta o retardo da cristalização da sacarose (material mais importante da usina) e a dificuldade de eliminar tal matéria durante o refino da sacarose é o desafio dos processos alternativos de clarificação do caldo (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

De forma semelhante, as matérias secas do caldo de cana, também denominadas “sólidos totais solúveis” são as apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.8. Sólidos totais dissolvidos no caldo de cana-de-açúcar.

		%
Açúcares		± 19,0
	Sacarose	± 18,0
	Glicose	± 0,5
	Frutose	± 0,5
Matéria orgânica		1,2
	Matérias nitrogenadas (proteínas)	0,2
	Ácidos combinados	0,5
	Ácidos livres	0,03
	Pectinas	0,04
	Gomas	0,05
	Gorduras	0,01
	Ceras	0,03
	Matérias clorantes (vitaminas)	0,04
Sais minerais (cinzas)		0,4
	SO <sub>2</sub>	
	K <sub>2</sub> O	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	

Fonte: ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975

Os efeitos das impurezas sobre a solubilidade da sacarose no caldo em função da natureza e da concentração. A maioria dos sais inorgânicos solúveis tendem a aumentar a solubilidade, ao contrário dos açúcares redutores, que diminuem a solubilidade da sacarose. E a influência dos outros componentes orgânicos solúveis são de menor importância (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

### 2.3 AÇÚCAR COMERCIAL (SACAROSE)

Açúcar, segundo a NB84, da Associação Brasileira de Normas Técnicas, é o produto sólido obtido da cana de açúcar por processos industriais adequados e constituído essencialmente por sacarose (ABNT, 1956). A sacarose possui fórmula química igual a  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , apresenta massa molecular de 342,24 g/mol e densidade de 1,57 g/cm<sup>3</sup> (a 30°C). A classificação é estabelecida para o açúcar obtido independente da origem e dos processos de fabricação, sendo os açúcares comerciais classificados pelos seus caracteres principais em:

- O açúcar cristal *standard*: é o açúcar cristalizado de 100 pol e 100% de pureza. Apresenta-se sob a forma de cristais do sistema monoclinico, distintos, com hábitos regulares e de quaisquer dimensões;
- Granulado extra: produto constituído por cristais isométricos, resultantes de dupla cristalização, brilhantes e sem cor, isentos de ferro, parasitas animais, e de contaminação por bactérias, leveduras e fungos, completamente solúvel em água. Deve apresentar valor mínimo de pol de 99,80 e valores mínimos de 0,01 (%) de redutores; 0,02 (%) de água e 0,02 (%) de cinzas. Com os mesmos requisitos de pureza, o granulado extra pode apresentar as seguintes variedades comerciais:
  - Açúcar Candi: formado de cristais gigantes soltos ou colados;
  - Tabletes: formado por cristais prensados em forma de paralelepípedo;
  - Pilé: formado por cristais muito finos agrupados em blocos concretos ou torrões;
  - Cristal especial: açúcar cristalizado de produção direta, devendo apresentar, pela análise, no mínimo 99,60 de pol;

- Cristal: açúcar cristalizado seco, com pol mínimo de 99,30, compreendendo duas qualidades, cristal de 1ª, cuja cor é reduzida e cristal de 2ª, cujo padrão de cor é menos exigente;
- Glacê: açúcar da classe triturado, tendo a mesma qualidade do tipo granulado extra. Quando o produto for adicionado de 1% de amido, trifosfato cálcico ou outras substâncias que venham a ser permitidas, devem ser designadas;
- Moído: açúcar da classe triturado, com idêntica qualidade atribuída ao cristal de 1ª;
- Refinado amorfo: açúcar da classe amorfo, com solubilidade completa em água, isento de substâncias estranhas, gomas solúveis e parasitas animais, isento de contaminação por bactérias, leveduras e bolores. O valor de açúcares totais (sacarose + redutores) deve ser no mínimo 99,7% em matéria seca. Constitui duas classes, o refinado extra, com maiores exigências quanto à pol, cor, ferro e cinzas e o refinado de 1ª, com menores exigências;
- Demerara: deve apresentar uma pol mínima de 96,0 e uma pureza mínima de 96,97 compreendendo duas qualidades, demerara A, com índice granulométrica máximo de 135, e o demerara B, com índice granulométrico de 136 a 175. Quanto ao aspecto, é o produto de consistência áspera ao tato, formado por cristais de hábitos regulares, revestidos por película de mel aderente;
- Mascavinho: deve apresentar no mínimo uma pol de 93,0 e índice granulométrico máximo de 200. É um açúcar de consistência semi-branda, que se apresenta em cristais mistos finos e revestidos por película de mel aderente;
- Mascavo: é especificado com pol mínima de 90,0, consistência branda e plástica, constituídos por conglomerados de cristais microscópicos ligados por mel não purgável;
- Instantâneo: todos os tipos de açúcar resultantes da concentração do caldo de cana sem purga, cujo aspecto é fareláceo, apresentando odor e sabor sui-generis;
- Rapadura: deve ter, no mínimo, 80% de açúcares totais; no máximo 6% de cinzas. Produto resultante da concentração do caldo de cana sem purga, obtido sob a forma concreta, de aparência opaca, constituído por açúcar em estado mesomórfico, em mistura com cristais microscópicos formados por cristalização lenta, após o estado de fusão;

- Calda: é a solução industrial de açúcar sem a adição de substâncias estranhas ou conservadoras. Pode ter concentrações variáveis de 60 a 66 Brix a 20°C. Deve ser, em todos os casos completamente transparente nas qualidades:
  - Qualidade A: cor branca; pureza de 99,80;
  - Qualidade B: cor palha a amarela; pureza de 99,20;
  - Qualidade C: cor ambarina; pureza de 99,0 .

## 2.4 PROCESSO CONVENCIONAL DE CLARIFICAÇÃO

A clarificação do caldo de cana, realizada logo após a moagem, ocorre através da coagulação, floculação e precipitação dos colóides e substâncias corantes, eliminadas após posterior decantação e filtração, ou seja, forma-se um precipitado insolúvel que absorve e arrasta tais constituintes do caldo. A floculação pode ser obtida por uma mudança de pH do meio, utilizando-se reagentes químicos e pelo aquecimento (KOBLOITZ e STUPIELLO apud PRATI, 2005). Consiste portanto, em um processo trabalhoso, que requer insumos, mão-de-obra e necessita de equipamentos específicos para cada etapa do tratamento (NOGUEIRA e VENTURINI FILHO, 2007).

No Brasil, predominam duas formas de clarificação: defecação simples (emprega apenas cal e aquecimento para obtenção de açúcar bruto) e sulfo-defecação (antes do tratamento com cal e aquecimento, ocorre adição de SO<sub>2</sub> ao caldo para fabricação do açúcar cristal branco) (KOBLOITZ apud PRATI, 2005). O processo completo de obtenção de açúcar e de álcool é apresentado na Figura 2.1.

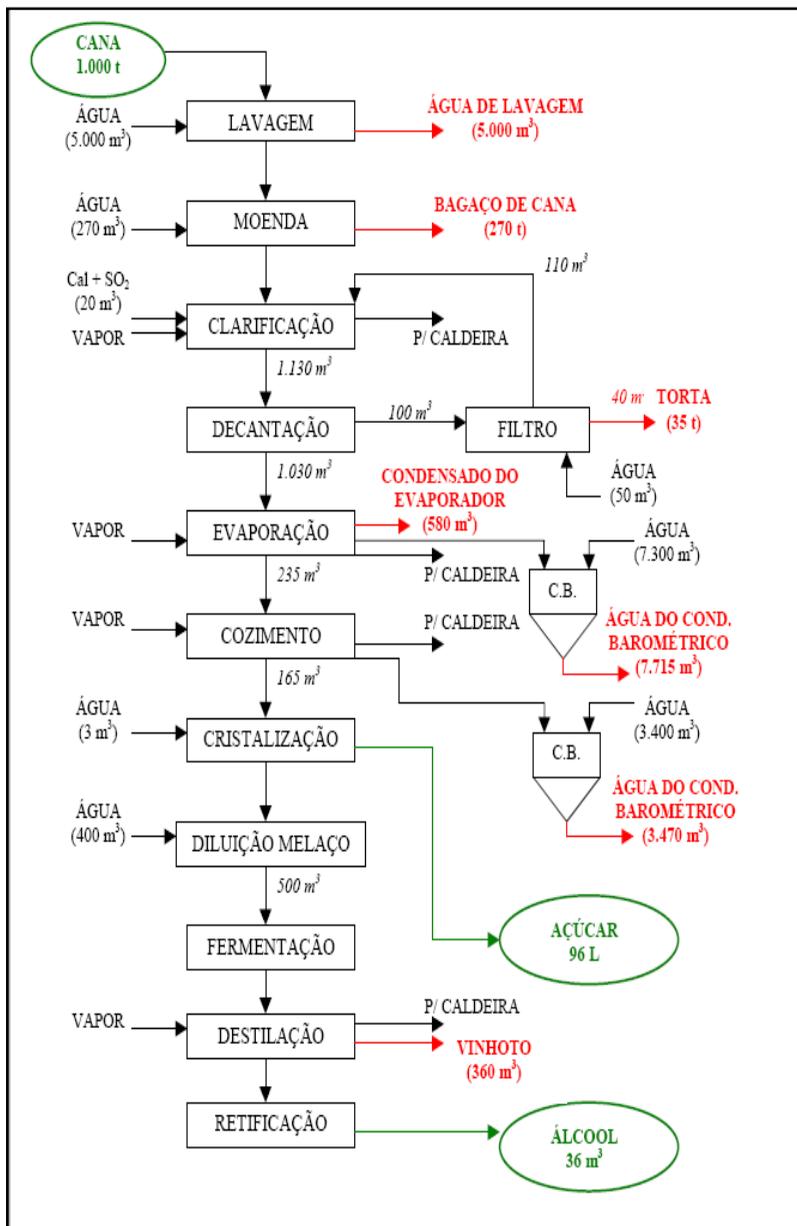


Figura 2.1. Fluxograma esquemático de processo industrial de obtenção de açúcar (Fonte: CETESP/SP)

O processo de obtenção de açúcar branco denominado “dupla sulfitação” amplamente utilizado a diversos anos, envolve os seguintes passos:

01. Extração do caldo de cana-de-açúcar pelo esmagamento em moendas;
02. Clarificação do caldo bruto;
03. Concentração do caldo clarificado em evaporadores de múltiplos efeitos seguido pelo tratamento do xarope com dióxido de enxofre (“sulfitação do xarope”);
04. Cristalização (recipiente de fervura), usualmente em bateladas tipo tambores à vácuo e;
05. Centrifugação, secagem e acondicionamento do açúcar (BALAKRISHNAN, 2000)

A clarificação convencional do caldo de cana envolve a adição de “leite de cal” e dióxido de enxofre, seguido pela fervura do caldo tratado (processo calagem-sulfitação). A lama então formada é separada pela decantação e filtração à vácuo. O caldo clarificado obtido desse processo é marrom escuro amarelado e um tanto turvo devido a presença de colóides como macromoléculas dissolvidas. (BALAKRISHNAN, 2000)

Um dos objetivos da etapa de clarificação consiste em elevar o pH do caldo a um nível onde as perdas de sacarose por inversão sejam mínimas durante o processo subsequente de recuperação do açúcar. Outros objetivos são a remoção do material insolúvel e de certas substâncias dissolvidas indesejáveis. O ajuste do pH a um nível ótimo com o alcalinizante mais barato, cal, assegura uma remoção satisfatória dos compostos indesejáveis no caldo e fornece uma condição adequada para a recuperação do açúcar (HYGOT, 1977).

O pH exato da calagem do caldo varia com a composição do mesmo, de modo que ajustes freqüentes no ponto de controle são essenciais. Caldo de aparência leitosa constitui um indício de cana “azedada” (velha). Isto é causado por dextranas que, pela ação protetora dos colóides, impedem uma boa floculação. Em tais casos, uma calagem mais alta pode mostrar-se útil, mesmo que os efeitos na cristalização do açúcar sejam menos favoráveis, de modo que se deve escolher entre maior ou menor calagem. Em muitos casos, porém, há pouca coisa a fazer para melhorar a situação (HYGOT, 1977).

Os equipamentos clarificadores devem prover as seguintes funções: remoção de gases, sedimentação, remoção de espuma, saídas de caldo clarificado, espessamento de lodo e remoção de lodo (HYGOT, 1977).

O processo de tratamento do caldo pode ser resumido na Figura 2.2 e detalhado nas seções seguintes.

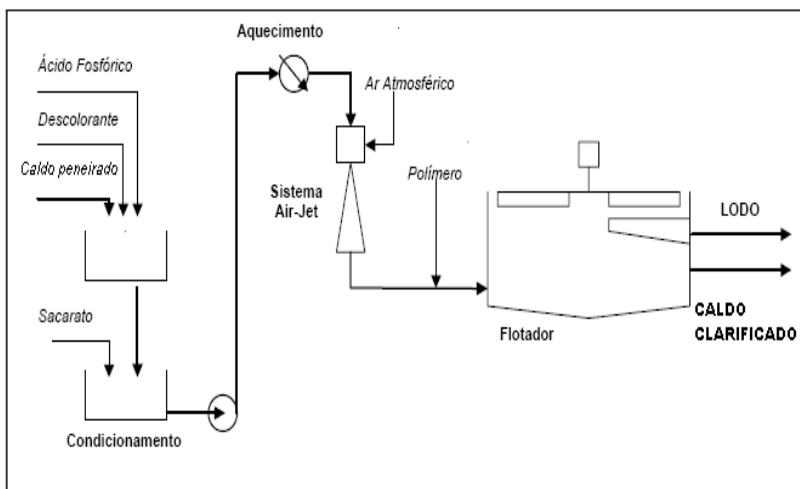


Figura 2.2. Desenho esquemático do processo de clarificação do caldo de cana.

#### 2.4.1 Calagem

Para que a coagulação ocorra é necessário que o meio esteja alcalino, conseguido pela adição de agentes alcalinizantes tais como: óxido de cálcio (cal virgem), hidróxido de cálcio (cal hidratada), hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. Tais agentes quando adicionados ao caldo modificam o seu pH, e aliados ao efeito da temperatura formam precipitados que arrastam as impurezas (KOBBLITZ apud PRATI, 2005).

Atualmente, ainda não se tem estabelecido um pH ótimo para o processo de clarificação, mas sabe-se que a simples adição de cal (num caldo fresco) até alcançar pH entre 7,5 e 8,5 produzirá uma clarificação satisfatória (SOUZA apud PRATI *et al.* 2005)

A dificuldade de obtenção da clarificação desejada, devido à demora nas reações de floculação e sedimentação levam a indústria a lançar mão de uma estratégia de aceleração desse processo, o uso de

sacarato. O sacarato corresponde a mistura de sacarose com a “leite de cal”, sendo introduzida no processo já em atividade, reduzindo o tempo de residência do caldo nos decantadores (VISITA TÉCNICA À CMNP, 2006).

O posterior aquecimento do caldo tem por objetivo acelerar a coagulação e floculação de colóides e elementos protéicos, emulsificar matérias graxas e ceras, ou seja, acelerar o processo de clarificação, aumentando a eficiência da decantação. A filtração, etapa posterior à decantação do caldo clarificado, é fundamental para a remoção não apenas de colóides, mas também de impurezas em suspensão (KOBELITZ apud PRATI, 2005).

O processo subsequente à clarificação do caldo é a evaporação do mesmo para eliminação da água e obtenção dos cristais de sacarose. Nesta etapa a eficiência é função da transferência de calor entre o vapor de aquecimento e do caldo e o maior problema encontrado nesta operação são as incrustações. As mesmas são compostas principalmente de sulfato de cálcio e sílica, produtos residuais da calagem do caldo (HYGOT, 1977).

#### 2.4.2 Aquecimento do caldo

Os objetivos do aquecimento do caldo são: eliminar microrganismos pela esterilização, completar as reações químicas com o agente alcalinizante, flocular as impurezas insolúveis e remover os gases. O aquecimento facilita a floculação, uma vez que aumenta a velocidade de reações químicas. Uma eliminação eficiente dos gases é obtida por “flasheamento” do caldo na entrada do decantador. A temperatura do caldo deve ser, portanto, elevada acima do ponto de ebulição à pressão atmosférica, o que, ao nível do mar, significa um mínimo de 103°C. Se o “flasheamento” não ocorre, as bolhas de gás que estão aderidas aos flocos reduzem a velocidade de decantação (HYGOT, 1977).

Um aquecimento prolongado nas soluções de sacarose e açúcares redutores a pH 9, por exemplo, vai resultar numa degradação dos açúcares para matérias corantes escuras (caramelo e composto de ferro polifenol). A decomposição dos açúcares em caramelo vai depender do pH do caldo, do tempo de contato dos açúcares com as paredes quentes (tubos aquecedores) e da temperatura. As temperaturas acima de 150°C, numa pressão manométrica de 3,8 kg/cm<sup>2</sup> darão a caramelização escura aos produtos desta operação, o que é altamente indesejado, visto que a forte cor escura fornecida ao grão de açúcar prejudica a cor do açúcar

final (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

### 2.4.3 Polieletrólitos

Polieletrólitos são uma classe de aditivos, além do agente alcalinizante, necessários para a clarificação de rotina. São usados para melhorar a floculação, ensejar decantação mais rápida e menor volume de lodo decantado, não alterando o pH. Os polieletrólitos padrão são poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas. O preparo da solução e o ponto de aplicação têm importância. Deve-se usar água de alta pureza e condensados para preparar a solução. Água com alto teor de sólidos dissolvidos ou com sólidos em suspensão dão uma solução com características inferiores de formação de flocos, prejudicando a floculação (HYGOT, 1977).

O ponto ideal de aplicação vem após o aquecimento do caldo, sendo um bom lugar para adicioná-lo o balão de “flash” do decantador, fazendo-se necessária para isso, uma bomba dosadora para o controle da adição. A quantidade adequada de polieletrólitos varia com a qualidade do caldo e o tipo de solo presente. Normalmente, 1 a 2 ppm são suficientes, tendo por limite um máximo de 5 ppm, pela legislação americana (HYGOT, 1977)

O uso de filtros do tipo belt press (prensa contínua), muito comuns hoje nas usinas, exige dosagem maior de polímeros que nos tambores à vácuo. A dosagem de polímeros nos filtros belt press é de 10 ppm, contra 3 ppm nos filtros comuns (ÁLCOOL: DEMANDA CRESCENTE EXIGE MAIS EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO, 2006).

### 2.4.4 Fosfatação

A clarificação dos caldos deficientes em fosfato natural, muitas vezes deve ser auxiliada pela adição de fosfatos. Em geral, caldos contendo menos que 0,03% (ou 300 mg/L de caldo) de fosfato são considerados deficientes. A adição de fosfatos até este nível assegura maior formação de flocos de cálcio e, normalmente, melhor claridade. Contudo, deve-se tomar precauções, devido ao aumento do volume de lodo e, usualmente, à velocidade mais baixa de decantação (HYGOT, 1977).

Caldos com excesso de fosfato natural (cerca de 0,09%) possuem baixa velocidade de decantação e produzem grande volume de lodo. A clarificação nestes casos é, às vezes, auxiliada pela redução do

pH da calagem. A melhor fonte de fosfato é o ácido fosfórico, um líquido caro e que apresenta problemas no manuseio. A prática normal consiste em usar a forma mais barata e disponível, o fosfato de amônia, usado como fertilizante (HYGOT, 1977)

#### 2.4.5 Coagulação, floculação e precipitação

Os agentes coagulantes, em geral, são sais de cátions trivalentes ( $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ) cujo poder complexante é muitas vezes maior que o de cátions bi e monovalentes. Os flocos por eles formados apresentam grande superfície de adsorção de colóides e de material em suspensão (KOBLOITZ em PRATI, 2005).

A decantação nada mais é do que a separação entre a borra e o caldo clarificado. Depende da flotação e sedimentação, que por sua vez dependem da densidade dos flocos. A Figura 2.3 apresenta esquema de um típico decantador.

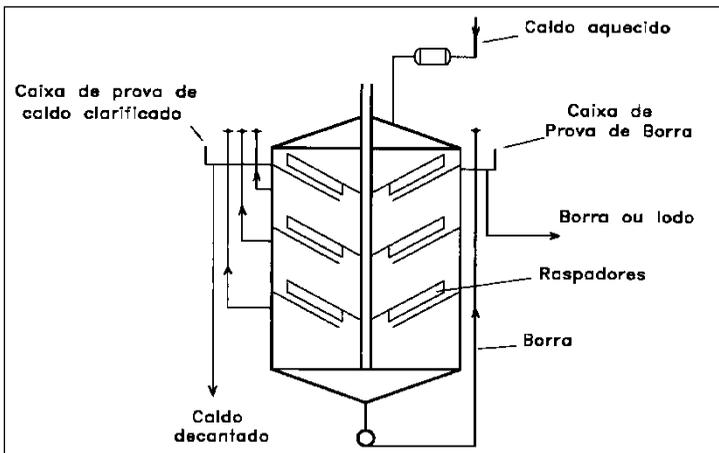


Figura 2.3. Decantador de caldo de cana-de-açúcar.

A borra obtida dos equipamentos clarificadores é posteriormente filtrada à vácuo (HYGOT, 1977).

#### 2.4.6 Sulfitação

A sulfitação é etapa requerida no processo de fabricação de açúcar cristal. O óxido sulfuroso, ou dióxido de enxofre, é obtido pela queima de enxofre em temperatura entre 800 a 1000°C, sob a reação: S

+ O<sub>2</sub> → SO<sub>2</sub>. O dióxido de enxofre reage sobre as cores do caldo, descolorindo-o. Porém, pode-se ter a formação de anidrido sulfúrico, produto perigoso, que pode ser formado pela reação: SO<sub>2</sub> + O → SO<sub>3</sub> (ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS, 1975).

O dióxido de enxofre é largamente usado na fabricação de açúcar de cana e de beterraba, para reduzir a cor do açúcar. Exerce também um efeito secundário na melhoria das características de cozimento das massas cozidas (HYGOT, 1977).

A ação do dióxido de enxofre na cor é complexa, envolvendo a conversão de compostos coloridos em incolores, impedindo a formação de cor pela oxidação e inibindo o desenvolvimento de cor pela reação entre os açúcares redutores e aminoácidos (HYGOT, 1977).

A adição de dióxido de enxofre gasoso é feita antes ou depois da calagem, com pouca diferença aparente na eficácia. A aplicação mais simples é controlar a quantidade que entra por tonelada de caldo misto e, em seguida, fazer o controle usual do pH da calagem. Para evitar corrosão pelo caldo misto sulfitado, pode ser usada uma pré-calagem. Dióxido de enxofre líquido pode ser introduzido diretamente na tubulação de caldo misto, sendo controlado por meio de um medidor de fluxo (HYGOT, 1977).

A quantidade de dióxido de enxofre usada para melhorar a cor do açúcar bruto está na faixa de 100 a 500 ppm. Para produção de açúcar branco direto, a quantidade chega a 1000 ppm (HYGOT, 1977).

#### 2.4.7 Concentração

O processo convencional de concentração do caldo clarificado baseia-se na evaporação por temperatura e vácuo, processo que requer muita energia devido às altas temperaturas e o vácuo necessário às múltiplas evaporações. O esquema é apresentado na Figura 2.4..

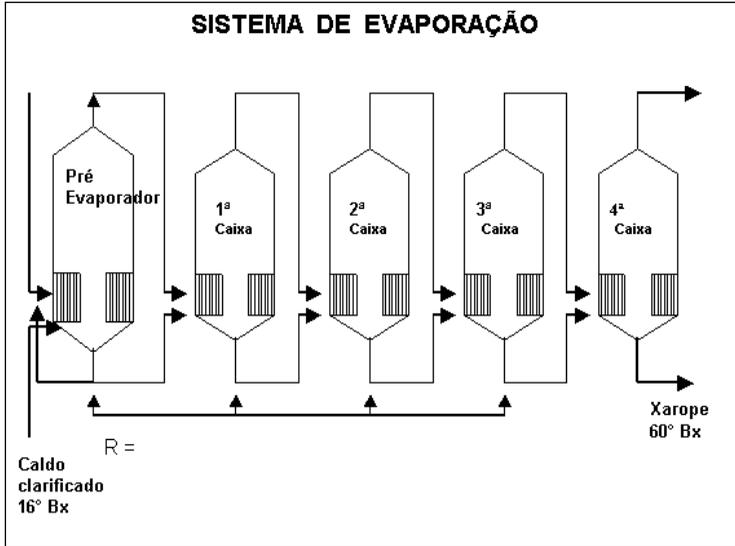


Figura 2.4. Desenho esquemático da concentração convencional de caldo clarificado.

Como observado na Figura 2.4 o caldo entra no sistema com 16 °BRIX aproximadamente e sai com 60 °BRIX. Para separação da água do caldo clarificado, uma alternativa seria trabalhar com baixas temperaturas, como no caso da filtração tangencial.

## 2.5 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

A partir do final de década de 1960, além dos processos clássicos de separação surgiu nova classe de processos que usa membranas como barreira seletiva. Do final da década de 1960, quando Loeb & Sourirajan demonstraram, pela primeira vez a viabilidade econômica de processos como a dessalinização de águas por osmose inversa, até os dias de hoje o mercado de separação por membranas passou de US\$ 2 milhões/ano para cerca de US\$ 4,4 bilhões/ano em 2000, e espera-se crescimento do mercado entre 8 e 10% ao ano (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005).

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas fases e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes entre essas fases. A membrana restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies presentes nas fases quando aplicado algum tipo de força externa. As forças externas que

impulsionam a filtração em membranas são pressão, sucção (pressão negativa) ou potencial elétrico. É importante ressaltar que membranas são sistemas físicos de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração. (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001; PESSOA JR, KILIKIAN, 2005)

A seletividade de membranas pode ser variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes da membrana, especialmente dos polímeros localizados na superfície. (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001)

### 2.5.1 Classificação das membranas

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos à suas propriedades. No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero usado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. Parâmetros como permeabilidade e capacidade seletiva são adotados como parâmetros característicos do processo, independentemente do tipo de membrana (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005).

As membranas de microfiltração (MF), com porosidade nominal de 0,2 a 0,1  $\mu\text{m}$  e as membranas de ultrafiltração (UF), com porosidade entre 100.000 a 1.000 Da são utilizadas para a separação de partículas. As membranas de separação molecular são as membranas de nanofiltração (NF), porosidade entre 1.000 e 200 Da, e as membranas de osmose reversa (RO), com porosidade menor que 200 Da. (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001). Essa descrição é apresentada na Figura 2.5

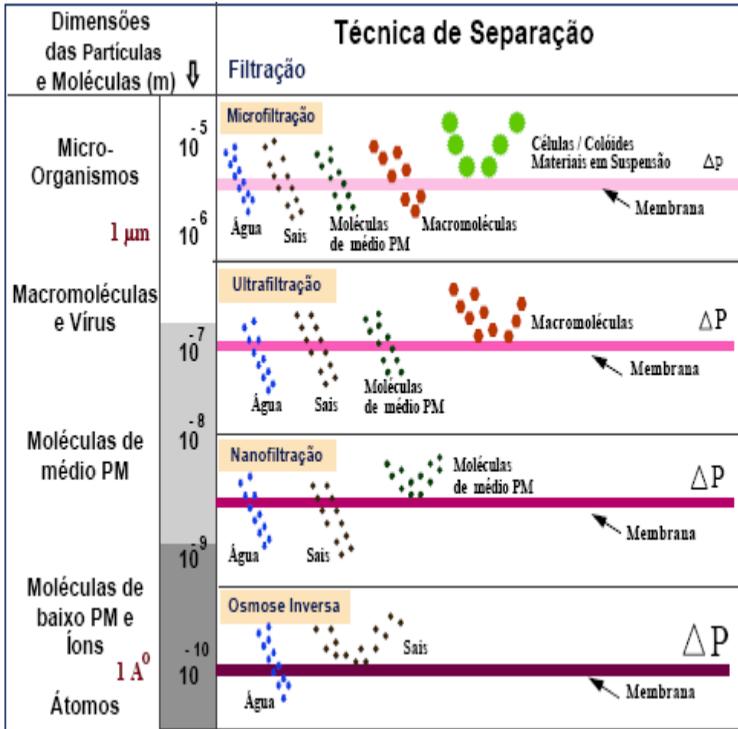


Figura 2.5. Espectro de separação de processos que usam gradiente de pressão (FONTE: PESSOA JR., KILIKIAN, 2005)

Nos processos de micro, ultra e nanofiltração a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Além disso, as espécies devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Nestes processos ainda, onde o gradiente de pressão é a força motriz, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005).

### 2.5.2 Estrutura e materiais de fabricação de membranas

Em princípio, qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada pode ser utilizado para a fabricação de membranas. A Tabela 2.5 traz um comparativo entre as membranas orgânicas e inorgânicas (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

Tabela 2.9. Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas

Propriedade	Membrana inorgânica	Membrana orgânica
Aplicação	MF, UF	MF, UF, NF, RO
Resistência térmica	Cerâmicas 250°C Carvão/grafite 180°C Aço < 400°C	< Celulose de acetato < 40°C < Polisulfona < 90°C < Aramida < 45°C < Poliacrilonitrila < 60°C < Polipropileno < 70°C
Faixa de pH	0 – 14	Maioria dos polímeros: 2 – 12 Acetato de celulose: 4,5 < pH < 6,5
Resistência mecânica	Boa	Média a ruim, necessitam de suporte
Tolerância a materiais oxidantes	Boa	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante (maioria dos polímeros não resiste a ação de oxidantes)
Compactação	Não	Sim
Vida útil	10 anos	5 anos

FONTE: CARDOT (1999) *apud* SCHNEIDER (2001)

O processo de construção de membranas passou por diversas etapas, sendo denominadas de primeira geração (simétricas), segunda geração (assimétricas) e terceira geração (assimétricas compostas). Nas membranas assimétricas, a resistência à filtração e a seletividade são determinadas inteiramente pela camada filtrante. A sua espessura varia entre 0,1 µm a 0,5 µm e corresponde a cerca de 1% da espessura do suporte poroso (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

Segundo Schneider; Tsutiya (2001) e Pessoa Jr, Kilikian (2005) membranas podem ser produzidas em larga escala em duas configurações geométricas básicas:

- Folhas planas do tipo placa e quadro ou espiral (membranas de osmose reversa e nanofiltração);
- Cilindros (principalmente membranas de microfiltração e ultrafiltração) as quais podem ser caracterizadas ainda em:
  - Membrana tubular (diâmetro maior que 3 mm);

- Membrana capilar (diâmetro menor que 3mm e maior que 0,5 mm)
- Membrana tipo fibra oca (diâmetro menor que 0,5 mm) (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001)

O módulo é o elemento básico de um sistema de membrana que congrega todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação da membrana como unidade de separação. O módulo contém a membrana em si; a estrutura de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica aplicados ao sistema e os canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Algumas características devem ser consideradas no projeto de um módulo de membrana, sendo a mais básica a possibilidade de evitar a contaminação do permeado com o material do concentrado. Outros requisitos importantes são o controle das condições de escoamento da mistura a ser processada e a maior relação possível entre a área filtrante da membrana e o volume de módulo. Devem ser avaliados ainda a simplicidade de manuseio, a possibilidade de realizar limpeza eficiente no sistema, um baixo volume morto e, quando possível, o uso de materiais de baixo custo (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; PESSOA JR, KILIKIAN, 2005).

Segundo Schneider, Tsutiya (2001) os principais módulos comercializados no mercado são: módulos com placas, tubulares, espirais, de fibras ocas e com discos rotatórios.

As membranas na forma de fibras ocas têm recebido grande atenção nos últimos anos por causa das vantagens oferecidas por esta geometria, como a relação entre a área de permeação e o volume do módulo, que é muito superior aos outros módulos. Apresentam como vantagem ainda o fato de não necessitar de suporte, o que reduz o custo de produção do módulo. A possibilidade de entupimento do orifício interno das fibras e a espessura da parede das fibras relativamente grande (para evitar colapso a altos gradientes de pressão) são as principais desvantagens dessa geometria de membranas (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005)

A Tabela 2.6 apresenta um resumo das principais características dos diferentes tipos de módulo com membrana.

Tabela 2.10. Principais características de diferentes tipos de módulos com membrana.

	Área/ volume ( $m^2/m^3$ )	Custos de construção	Condições de escoamento	Custos operacionais	Aplicações (processos)
Plana	400 – 600	Elevados	Satisfatórias	Baixos	Todos PSM
Espiral	800 – 1000	Baixos	Ruins	Baixos	OI, PV, PG
Tubular	20 – 30	Muito elevados	Boas	Elevados	MF, UF
Capilar	800 – 1200	Baixos	Boas	Baixos	UF, D, PV
Fibra oca	5000 – 10000	Muito baixos	Ruins	Baixos	OI, PG, PV

FONTE: PESSOA JR, KILIKIAN (2005)

## 2.6 MICROFILTRAÇÃO/ULTRAFILTRAÇÃO/NANOFILTRAÇÃO

Em escala industrial, diferentemente da utilizada em laboratórios, são processados grandes volumes de fluidos e o desempenho da membrana – volume processado por unidade de tempo – é importante para a viabilidade do processo. Portanto, membranas que apresentem altas taxas de fluxo, sem detrimento de suas propriedades seletivas, são desejáveis (PETRUS, 1997).

Segundo Petrus (1997) não são observadas diferenças significativas entre os processos de microfiltração e ultrafiltração, a não ser pelo menor diâmetro dos poros da membrana e da pressão maior, normalmente utilizada para se promover a separação de macromoléculas. Na Figura 2.4 percebe-se a faixa de tamanho de poros das membranas usadas nos processos de micro, ultra, nano e osmose inversa. Na indústria de alimentos, os processos de filtração por membranas já estão bastante consolidados por representarem uma filtração estéril, sendo usados na clarificação de vinhos (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005), na clarificação de sucos de frutas, como a ultrafiltração de suco de maçã (RODRÍGUEZ, 2001), clarificação por microfiltração e concentração por evaporação osmótica de suco de laranja (CISSE, 2005).

Nos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é dada pelo coeficiente de rejeição (R), definido pela fração entre a concentração da espécie no permeado e sua concentração na alimentação (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

O tamanho de poro define, em princípio, a capacidade seletiva da membrana. Enquanto as membranas de microfiltração são, comercialmente, caracterizadas pelo tamanho médio de seus poros, os fabricantes utilizam a chamada “massa molar limite” ou “ponto de corte” (*cut off*) para caracterizar uma membrana de ultrafiltração. O limite de retenção ou “ponto de corte” de uma membrana de ultrafiltração é definido como o valor da massa molar de uma macromolécula retida em 95% pela membrana (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005; RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

### 2.6.1 Resistências do processo

Para os processos que usam gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão existente entre os dois lados da membrana, ou seja, como dado pela equação (2.1).

$$\underline{J} \propto \underline{\nabla P} \quad (2.1)$$

Sendo  $\underline{\nabla P}$  o gradiente de pressão e  $\underline{J}$  o fluxo permeado.

Segundo Pessoa Jr. e Kilikian (2005) para membranas porosas, o fluxo permeado de solvente depende das características do meio poroso em questão. Assim, se a membrana porosa puder ser aproximada por uma matriz contendo poros cilíndricos passantes, o fluxo de solvente pode ser calculado com o auxílio da equação de Hagen-Poiseuille (escoamento em tubos) representada pela equação (2.2) e consequentemente por (2.4).

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (2.2)$$

Onde:

$$L_p = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau \cdot \Delta z} \quad (2.3)$$

Resultando:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (2.4)$$

Na equação (2.2),  $\varepsilon$  representa a porosidade superficial da membrana;  $r$ , o raio médio dos poros da membrana;  $\eta$ , a viscosidade do solvente ou da solução que permeia através dos poros da membrana;  $\tau$ , a tortuosidade dos poros e  $\Delta z$ , a espessura da membrana. A constante de proporcionalidade,  $L_p$ , é definida como a permeabilidade da membrana ao solvente ou à solução e incorpora as características tanto da

membrana (porosidade, raio de poro, tortuosidade e espessura) quanto do fluido que permeia a membrana (viscosidade) (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

A permeabilidade da membrana pode ser entendida como uma medida da facilidade que esta oferece à passagem de um dado solvente. O inverso da permeabilidade é uma medida da resistência ( $R_m$ ) que o meio (membrana) oferece ao transporte. Assim, no caso de solvente puro, a equação de fluxo também pode ser expressa por: (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

$$J = \frac{1}{R_m} \cdot \Delta P \quad (2.5)$$

Em que:

$$R_m = \frac{1}{L_p} \quad (2.6)$$

Independentemente do modelo usado para o fluxo de solvente, o fluxo permeado de soluto,  $J_i$ , pode, no caso mais geral, ser calculado utilizando-se a Lei de Fick, expressa, na sua forma mais geral, pela equação (2.7).

$$J_i = J \cdot \overline{C}_i - D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (2.7)$$

Em que  $C_i^m$  representa a concentração média do soluto entre os dois lados da membrana;  $D_i$ , o coeficiente de difusão do soluto na fase líquida, no interior dos poros, e  $C_i$ , a concentração do soluto, que varia ao longo da espessura da membrana. O primeiro termo da equação representa a contribuição convectiva e o segundo, a contribuição difusiva, sendo esta segunda, no caso de micro, ultra e nanofiltração, desprezível frente à primeira.

O avanço dos estudos na tecnologia de membranas filtrantes, permite a adoção de termos referentes aos métodos amplamente adotados para caracterização das mesmas. Um termo denominado PWP (Pure Water Permeability) é a permeabilidade da água pura, ou seja, a permeabilidade de água destilada através da membrana.

A resistência hidráulica é determinada pela medição da permeabilidade da água pura (água destilada) através da membrana antes e após cada experimento. A resistência hidráulica é sempre maior após o experimento comparado à resistência antes do experimento, isso devido à perda permanente na permeabilidade da membrana durante o curso da filtração (BHATTACHARYA, 2001). Isso ocorre pela presença de fenômenos como polarização de concentração e *fouling* - nome atribuído a um conjunto de fenômenos, como adsorção de solutos na superfície e nos poros da membrana e entupimento dos poros da membrana, entre outros – inerentes aos processos de separação por membranas (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005)

Cabe salientar que a polarização de concentração pode ser considerada reversível, ou seja, uma vez terminada a operação e efetuada a limpeza da membrana, a permeabilidade ao solvente puro deve ser recuperada; já o *fouling* deve ser considerado irreversível, pois os fenômenos que o constituem são total ou parcialmente irreversíveis (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

A adsorção de espécies na membrana, um dos fenômenos que constituem o *fouling*, ocorre por interações físico-químicas entre o material da membrana e os compostos presentes na corrente a ser processada (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005). O entupimento dos poros por macromoléculas, como proteínas e polissacarídeos ou partículas em suspensão ocorrem devido à ação mecânica de bloqueio de poros e os depósitos na superfície levam à formação de uma torta, podendo, em soluções concentradas, levar a gelificação da solução ou precipitação das macromoléculas na região próxima à superfície da membrana (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005; ROUVET, 1998 *apud* NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2007). Essa gelificação ou precipitação cria o que se denomina concentração de polarização, que se refere ao gradiente de concentração de materiais rejeitados pela membrana.

Adotando-se o modelo de resistências, de maneira análoga à equação (2.5), o fluxo permeado, no caso do processamento de caldo de cana, pode ser expresso pela equação (2.8), conhecendo-se (2.9) finalmente pode-se expressar pela equação (2.10).

$$J = \frac{\Delta P}{R_T} \quad (2.8)$$

E sabendo-se que:

$$R_T = R_m + R_{pc} + R_p + R_g \quad (2.9)$$

Temos que:

$$J = \frac{\Delta P}{(R_m + R_{pc} + R_p + R_g)} \quad (2.10)$$

Onde  $R_T$  é a resistência total;  $R_m$  a resistência intrínseca da membrana;  $R_{pc}$ , a resistência da polarização da concentração;  $R_p$ , a resistência decorrente do bloqueio de poros e  $R_g$ , a resistência resultante de efeitos de gelificação da solução (PESSOA JR, KILIKIAN, 2005; SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001)

### 2.6.2 Filtração tangencial

Os processos com membranas podem ser operados em escoamento tangencial (*cross flow filtration*) ou pela operação convencional (*dead end filtration*), ou seja, sem escoamento da alimentação. Na filtração convencional, uma solução ou suspensão é pressionada pela membrana e o solvente atravessa a mesma enquanto o soluto ou materiais em suspensão são retidos, acumulando-se próximo à superfície da membrana, no fenômeno chamado polarização de concentração. Na filtração tangencial, a solução de alimentação escoava em paralelo à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a esta. A polarização de concentração continua presente, mas é possível minimizar seu efeito, em particular alterando a velocidade de escoamento da corrente de alimentação (aumento do número de Reynolds) (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

Na Figura 2.6 são apresentados esquematicamente os dois modos de operação, bem como suas curvas típicas de fluxo permeado em função do tempo.

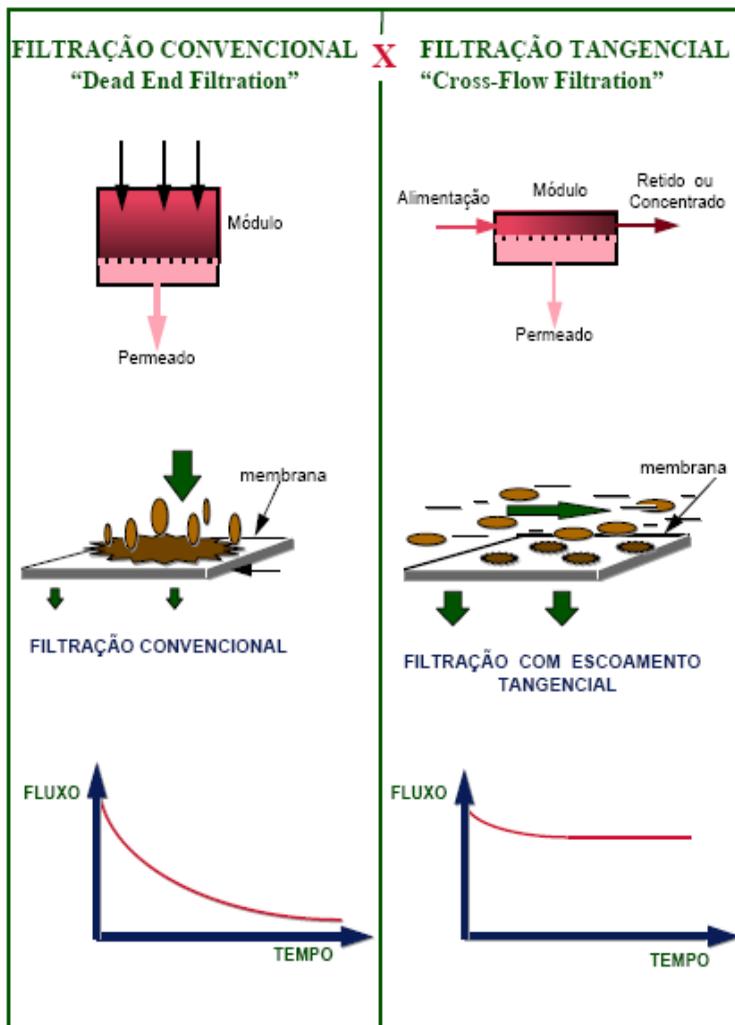


Figura 2.6. Filtração convencional (*dead end filtration*) e filtração tangencial (*cross flow filtration*) (FONTE: MOTTA, 2006)

Nas curvas da Figura 2.6 observa-se que ao processar uma solução ou suspensão, no fluxo convencional, o fluxo permeado decresce de modo contínuo com o tempo, em comportamento tipicamente transitente. Já na operação com escoamento tangencial o que se observa é uma queda inicial do fluxo permeado e um valor estável de

fluxo a seguir, comportamento típico de operação em regime permanente. A queda inicial de fluxo se deve à polarização da concentração, provocada pela retenção do soluto ou por material em suspensão. Este fenômeno, para fluxo cruzado, estabelece-se rapidamente no início da operação e, uma vez mantida a velocidade de escoamento, não se altera mais com o tempo (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

Conforme Pessoa Jr. e Kilikian (2005), no caso de filtração tangencial a diferença de pressão transmembrana,  $\Delta P$ , é a diferença entre a pressão média no lado da alimentação do módulo de membrana,  $\bar{P}_a$  e a pressão no lado do permeado,  $P_p$ . A pressão média no lado da alimentação é calculada levando-se em conta a pressão da corrente de alimentação, na entrada do módulo de membrana, e a pressão da corrente de concentrado, na saída do módulo.

## 2.7 MEMBRANAS APLICADAS À INDÚSTRIA AÇUCAREIRA

Os tópicos do presente capítulo visam apresentar os conceitos necessários às pesquisas de membranas aplicadas à obtenção de açúcar. O tema do presente trabalho está em fase inicial no Brasil, tendo sido encontradas as primeiras pesquisas nos últimos dois anos. Dessa forma, o trabalho vem preencher uma lacuna da literatura local, em especial no momento econômico do país, com forte produtividade e demanda crescente do setor sucroalcooleiro, visando contribuir com as futuras pesquisas de aplicações de processos com membranas na produção do açúcar comercial.

A indústria de açúcar é uma das poucas áreas na qual a “explosão” das membranas ainda não ocorreu. Isto é surpreendente, considerando que a primeira pesquisa publicada com aplicação de membranas na indústria de açúcar apareceu antes dos anos 70. R.F. Madsen examinou a ultrafiltração usando membranas de acetato de celulose para purificar o caldo de beterraba para açúcar, e membranas de osmose reversa para concentrar o caldo. Conseqüentemente, a idéia de substituir o processo convencional de clarificação do caldo pelo processo com membrana fascinou a indústria açucareira por muitos anos. Desde então, diversos esforços têm sido feitos para testar a aplicabilidade de novos processos (INTEGRATED MEMBRANE PROCESSES IN THE SUGAR INDUSTRY).

Variações nas propriedades do caldo e procedimentos analíticos dificultaram a conclusão se as membranas poderiam ou não substituir processos tradicionais. Dessa forma, sistemas de larga escala já foram instalados para ultrafiltração de caldo de cana clarificado. Um destes sistemas utiliza membrana cerâmica (INTEGRATED MEMBRANE PROCESSES IN THE SUGAR INDUSTRY), outros fazem uso de membranas poliméricas de poliétersulfona (PES) (GHOSH; BALAKRISHNAN, 2003) e ainda em membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração (NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2007).

A maioria das aplicações na indústria açucareira impõem premissas operacionais específicas nas características das membranas. Estas premissas são listadas:

- Altos fluxos (uma típica planta de açúcar produz 1.000 – 2.000 gpm de caldo);
- Temperaturas acima de 85°C são requeridas para prevenir o crescimento bacteriano;
- Presença de baixas quantidades de material abrasivo no caldo bruto;
- Requeridos altos fatores de concentração para minimizar perdas de açúcar.

As possíveis aplicações da tecnologia de membranas na indústria açucareira podem ser divididas em dois grupos: (1) substituição do processo de filtração convencional e (2) desenvolvimento de técnicas integradas. Cada potencial aplicação precisará atravessar um estágio de desenvolvimento e subsequente avaliação econômica. Substituição da filtração tradicional é ainda difícil de justificar, mas novos projetos podem tornar-se mais praticáveis, especialmente com o aumento de exigências quanto à segurança de manipulação dos insumos químicos. Em particular, o custo do equipamento necessário para lavagem dos filtros prensa em muitas aplicações pode ser comparado ao custo de um sistema de membranas. Estes fatores fazem a tecnologia de membranas ser vista de forma mais atrativa pela indústria açucareira. (INTEGRATED MEMBRANE PROCESSES IN THE SUGAR INDUSTRY)

Segundo Balakrishnan *et al.* (2000) investigações das últimas três décadas têm demonstrado que a ultrafiltração (UF) é uma opção promissora para a clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Segundo

Hygot (1977) um dos problemas do processo convencional de obtenção de açúcar são as incrustações na evaporação do caldo. As mesmas são compostas principalmente de sulfato de cálcio e sílica, provenientes da cal utilizada na calagem do caldo. Assim segundo Hervé *et al.* (1995) (*apud* NOGUEIRA e VENTURINI FILHO, 2007), pelo fato do caldo clarificado por membranas ser descalcificado, esse problema seria minimizado, reduzindo o tempo de limpeza dos evaporadores, resultando em significativa economia.

Visando otimização das aplicações industriais, blocos de membranas para clarificação do caldo podem ser formados a partir do acoplamento de módulos individuais em paralelo, alimentados por uma única bomba, obtendo-se uma vazão de cerca de 5.000 a 6.000 m<sup>3</sup>/dia, ou ainda vazões maiores com o acoplamento de vários blocos operados pela mesma bomba (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001)

Revisões dos primeiros estudos na aplicação de sistemas de membranas na indústria de açúcar foram compiladas por Nielsen (1982), Kishihara (1981), Gekas (1985) e Cartier (1996) (*apud* BHATTACHARYA, 2001). Diversas áreas de aplicação de membranas foram apresentadas nesses estudos, incluindo (a) tratamento do caldo pós calagem por ultrafiltração; (b) tratamento do caldo denso pós evaporação por ultrafiltração; (c) tratamento do melaço por eletrodialise ou microfiltração; (d) tratamento do caldo bruto por ultrafiltração. A coloração e a turbidez do açúcar tratado por membrana decaem para uma média de 53 e 87%, respectivamente, quando comparado com licor padrão de açúcar. O processo de ultrafiltração remove eficientemente precursores que geram cor durante a fervura. Também remove compostos corantes de alto peso molecular, os quais são preferencialmente aprisionados dentro de cristais. O rendimento de cristal aumenta de 42 para 49% devido a remoção parcial de polissacarídeos pela ultrafiltração. O primeiro dos tipos apresentados das quatro aplicações de membranas, têm sido preferido nos estudos, quando comparado aos outros. Os principais fatores que dificultam o tratamento das outras soluções são a alta viscosidade do caldo denso e as propriedades em mudança do melaço (BHATTACHARYA, 2001).

O permeado de ultrafiltração de caldo de cana é caracterizado pela maior claridade, menor viscosidade e cor, os quais comumente levam a maior rendimento de açúcar de qualidade superior. Na última década, diversos testes industriais têm sido conduzidos, entretanto, a aplicação é limitada por um significativo declínio de fluxo devido a

combinação da polarização da concentração e a compactação da membrana. Visando solucionar este problema, várias estratégias, como pré-tratamento de caldo, otimização das condições de operação e seleção de diferentes materiais das membranas têm sido avaliadas. Porém, a presença de diversos constituintes no caldo com potencial de interação com a membrana têm sido também estudado. (SAHA, 2006)

Quanto à concentração do caldo de cana, segundo Cisse *et al.*, (2005) hoje a evaporação à vácuo de multiestágios é a tecnologia clássica usada na indústria, entretanto esse processo sempre reduz a qualidade do caldo. Entretanto, processos de membrana integrados têm sido sugeridos para tratar diferentes sucos de frutas demonstrando minimizar reações químicas induzidas pelo calor, particularmente reações de Maillard (VAILLANT, 2001 apud CISSE, 2005), tendo surgido a idéia de pré-concentrar o caldo clarificado em membrana polimérica de nanofiltração.

Assim, de forma geral, a ultrafiltração e demais processos com membranas vêm emergindo como uma promissora alternativa ao processo convencional nas etapas de purificação/clarificação na indústria açucareira (SAHA, 2006)

### 2.7.1 Limitantes do processo

Os sistemas de membranas podem ser usados industrialmente, porém o acentuado declínio de fluxo é a principal limitação, a qual impede a difusão da aplicabilidade deste processo comercialmente. O declínio de fluxo deve-se a polarização da concentração o que leva ao *fouling* (colmatação) da membrana e um conseqüente tempo de vida curto da mesma. Diversas tentativas têm sido feitas para encontrar um apropriado ponto de corte de membrana que resulte em clarificação e redução de cor no permeado com máxima recuperação de sacarose. Entretanto, estudos dos fenômenos limitantes do fluxo ainda são necessários. Tais tentativas poderão ajudar no conhecimento dos efeitos dos parâmetros que influenciam na UF para eficiente desenho da unidade de operação de tratamento (SAHA, 2006).

Para conhecimento da causa do declínio de fluxo, Vercelotti (1999) estudaram os componentes macromoleculares isolados do melaço de cana-de-açúcar que interferem nos processos de membrana. Análises por cromatografia de exclusão molecular revelaram a presença de polissacarídeos e lipídeos, com alguns compostos de anéis aromáticos. Em outro estudo, Legaz (1995) isolaram polissacarídeos

solúveis da cana-de-açúcar por cromatografia de exclusão por tamanho. Duas principais frações, uma de polissacarídeos de alta massa molecular e uma de carboidratos de média massa molecular foram separadas, e observou-se que os polissacarídeos de alta massa molecular consistem de glicoproteínas de dois diferentes pesos moleculares (*apud* SAHA, 2006).

O caldo de cana-de-açúcar bruto é um forte causador de colmatação da membrana, devido a quantidade significativa de proteínas, polissacarídeos, graxas, gomas e outros não açúcares que constituem cerca de 2,5% do caldo (MATHUR, 1986 *apud* GHOSH, 2000). Dessa forma, nos estudos realizados percebe-se essa tendência à colmatação, como com Saha (2006) que observaram em seus estudos anteriores de UF para clarificação de caldo de cana, significante *fouling* com membranas de diferentes pontos de corte de polisulfona (PS) e polietersulfona (PES) e com Crees, (1987) *apud* Nogueira e Venturini Filho (2007) que para ultrafiltração do caldo cru e calado a 30°C, não obteve fluxos favoráveis devido ao *fouling*.

Diversas estratégias de pré-tratamento do caldo, visando aumento de fluxo permeado e redução do *fouling*, vêm sendo estudadas. Algumas delas, como calagem (adição de “leite de cal”), fervura, adição de flocculantes, centrifugação, adição de poliacrilato de sódio (flocculante da matéria coloidal), uso de  $\alpha$ -amilase (tipo de enzima) para hidrólise das graxas e algumas combinações destes processos foram investigados. Entretanto, destes métodos, a calagem sozinha, foi identificado ser o único método efetivo para auxiliar a ultrafiltração, e os demais métodos não tiveram efeito observado (BALAKRISHNAN, 2000).

Uma vez que a camada de depósitos externa é formada, ela se torna um elemento filtrante próprio. No decorrer da filtração, a taxa de *fouling* é função de ambos, pressão aplicada e velocidade tangencial, mas a evolução com o tempo claramente divide em dois períodos diferentes. O primeiro período corresponde à rápida formação e crescimento de torta para um estado estabelecido e é fortemente influenciado pela velocidade tangencial com a camada estabelecida decrescendo com o aumento da velocidade tangencial. Na segunda fase (estado pseudo estacionário) as propriedades da torta mudam (compressão ou consolidação), então levando a uma progressiva redução do fluxo devido à resistência aumentada da torta. Durante esta fase a taxa de *fouling* é significativamente dependente da pressão com a resistência específica da camada de torta aumentando com o aumento da

pressão aplicada. Então, o efeito desses parâmetros é interdependente e qualquer efeito positivo de aumento de velocidade poderia ser perturbado por um aumento na perda de pressão ao longo da membrana (BALAKRISHNAN, 2000).



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os trabalhos experimentais foram desenvolvidos através de uma parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a Universidade Regional de Blumenau (FURB). Nas dependências da FURB, as atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Pesquisa (LP) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT), que está localizado no Campus II. Na UFSC, as atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA).

No presente capítulo são apresentados os materiais e as técnicas utilizadas nos ensaios de microfiltração (MF) em membrana cerâmica e em membrana de fibra oca, além dos ensaios de nanofiltração, utilizando-se membrana polimérica.

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Caldo de cana

Um volume de 4 litros de caldo de cana-de-açúcar, extraído de moenda comercial, foi adquirido no Município de Blumenau, Estado de Santa Catarina, no mês de agosto de 2006. A cana era originada do Município de Gaspar, também Estado de Santa Catarina. A amostra foi mantida sob refrigeração à temperatura entre 4 e 10°C. Esta amostra foi utilizada somente para a ultrafiltração. O caldo era previamente pré-filtrado para redução do número de partículas em suspensão.

Um volume de 40 litros de caldo de cana-de-açúcar, de um único lote e extraído de moenda comercial, foi destinado aos ensaios de microfiltração. O caldo foi adquirido no Município de Florianópolis, em setembro de 2006. O caldo foi pré-filtrado, separado em recipientes de 7 L, congelados e armazenados à temperatura de -18°C.

Para realização dos ensaios de microfiltração, cada recipiente foi descongelado em banho-maria, imediatamente antes da sua utilização.

As amostras de concentrado e permeado foram congeladas e mantidas também a -18°C. Quando da realização das análises físico-químicas, as amostras eram descongeladas em banho-maria, até a temperatura ambiente.

### 3.1.2 Reagentes

A água utilizada nos ensaios de MF na UFSC foi previamente destilada e aquela utilizada nos ensaios na FURB, além de destilada, foi também deionizada.

Os reagentes utilizados no preparo de soluções para limpeza das membranas foram hidróxido de sódio (NaOH) para solução alcalina e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para solução ácida. Para a “calagem” do caldo foi utilizada cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), obtida a partir de cal virgem (CaO). Para leitura em polarímetro, o cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) foi utilizado para clarificar as amostras de caldo já pré-filtrado.

### 3.1.3 Membranas

Foram utilizados 3 tipos de membrana: membrana de microfiltração (MF) tubular cerâmica (Membrana 1 - M1) fabricada pela Andritz Separation; membrana de microfiltração polimérica na configuração de fibras-ocas (Membrana 2 - M2), fabricada pela Pam – Membranas Seletivas Ltda; membrana de ultrafiltração polimérica plana (Membrana 3 - M3) preparada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM) da UFSC e, finalmente, uma membrana de nanofiltração (NF) polimérica plana (Membrana 4 – M4), fabricada pela Osmonics (USA) e denominada de NF90.

A Tabela 3.1 apresenta as características das membranas utilizadas nos experimentos.

Tabela 3.1. Características das membranas empregadas.

Característica	M1	M2	M3	M4
Ponto de corte	0,2 µm	0,2 µm	~ 80 kDa	Retenção de 98% de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tipo de separação	MF	MF	UF	NF
Configuração	Tubular	Fibra-oca	Placa	Placa
Natureza	Cerâmica	Polimérica	Polimérica	Polimérica
Área de filtração (m <sup>2</sup> )	0,005	0,4	0,003	0,00102
Sentido do fluxo	Tangencial	Tangencial	Perpendicular	Perpendicular
Dimensões aproximadas				
Comprimento (mm)	250	350	68 x 22	-
Diâmetro membrana(mm)	10	1	-	36

A Figura 3.1 apresenta uma fotografia de microscopia eletrônica de membrana de fibra oca.



Figura 3.1. Fotografia de microscopia eletrônica de membrana do tipo fibra oca.  
(Fonte: Mattos)

#### 3.1.4 Equipamentos utilizados nos ensaios de MF/ UF/ NF

Nos experimentos de MF com as membranas M1 e M2, utilizaram-se unidades pilotos que estão esquematizadas nas Figuras 3.2 e 3.3. Os experimentos de NF com a membrana M3, utilizou-se célula de filtração de bancada, operando em fluxo perpendicular, conforme esquematizado na Figura 3.4.

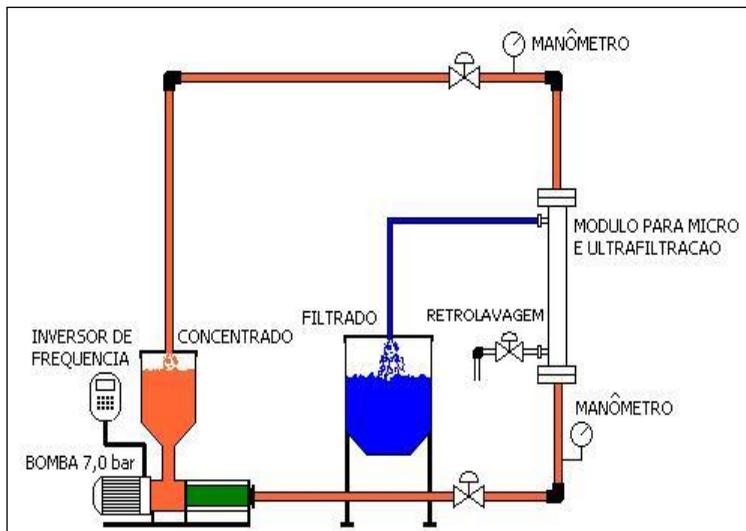


Figura 3.2. Desenho esquemático do sistema piloto de microfiltração com membrana cerâmica.

Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema piloto de microfiltração com fibra oca e ultrafiltração (Modificado de TREMARIN, 2007).

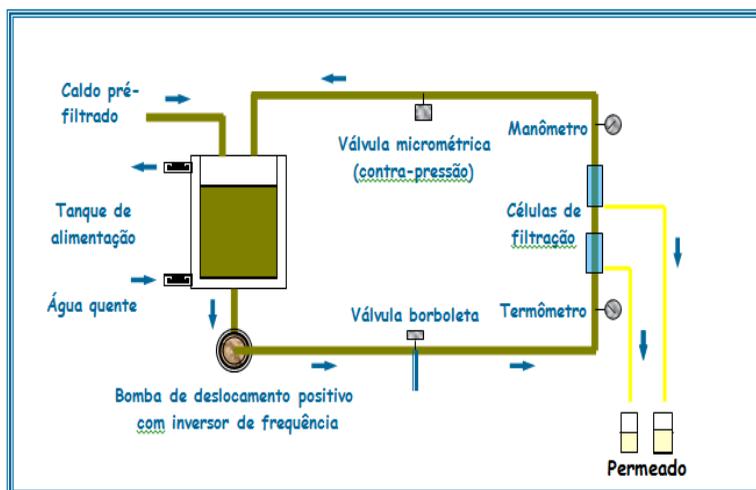


Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema piloto de microfiltração com fibra oca e ultrafiltração (Modificado de TREMARIN, 2007).

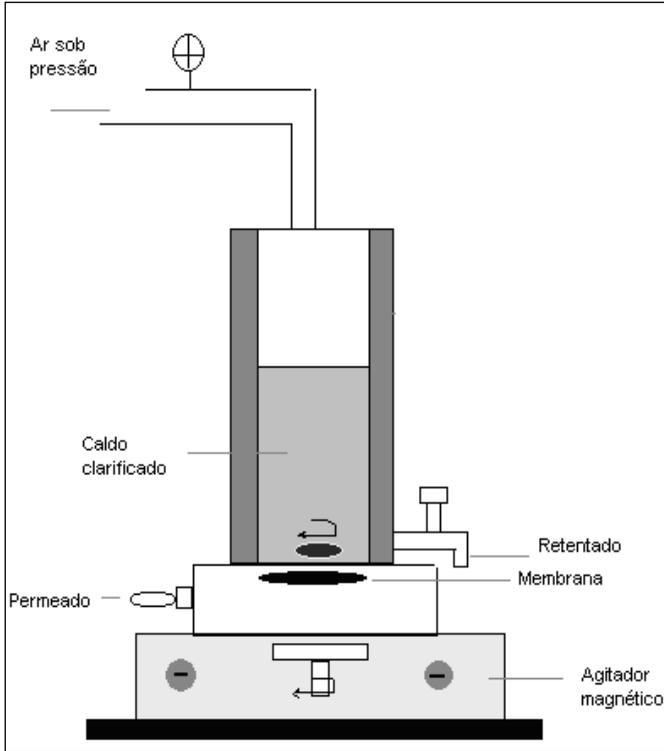


Figura 3.4. Desenho esquemático da célula de nanofiltração de bancada com fluxo perpendicular (Modificado de TREMARIN, 2007)

Todos os equipamentos mostrados nas Figuras 3.1 a 3.3 foram construídos em aço inoxidável ANSI 316, possuem tanque de alimentação encamisado, permitindo acoplamento de banho termostaticado com circulação de água quente/fria. As unidades piloto são dotadas de inversor de frequência, permitindo operar em pressão constante com distintas vazões e vazão constante a diferentes pressões.

Quanto aos aspectos que diferem nos sistemas, os mesmos são detalhados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Características dos sistemas utilizados.

Característica	M1	M2	M3	M4
Módulo empregado	Tubular	Fibra-oca	Placa	Placa (Disco)
Volume do tanque de alimentação (L)	6	4	4	0,2
Volume morto aproximado do sistema (L)	2	1	1	0
Material do módulo	Aço inox	PVC	Acrílico	Aço inox
Potência da bomba de deslocamento positivo (HP)	2	1	1	-
Válvula de controle de fluxo	Diafragma	Agulha	Agulha	-
Tipo de sistema	Contínuo	Contínuo	Contínuo	Batelada

Para a determinação do fluxo mássico de permeado utilizaram-se balanças digitais com precisão de 0,01g.

Para a preparação do “leite de cal” utilizou-se um misturador de 200 rpm.

### 3.1.5 Equipamentos utilizados nas análises físico-químicas

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a determinação dos parâmetros físico-químicos; cor, turbidez, °BRIX, pH e índice de sacarose:

- a) Espectrofotômetro UV/VIS Varian, modelo Cary 50, com cubetas de vidro para determinação da turbidez (720 nm) e da cor (580 nm);
- b) Refratômetro Abbe Tipo WYA – Modelo 2WA-J para determinação dos sólidos solúveis (°BRIX);
- c) pHmetro digital PG 2000 GEHAKA para determinação do pH;
- d) Polarímetro Polax WXG – 4, com tubo de 200mm para determinação do índice de sacarose (pol).

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Pré-filtração do caldo de cana

A pré-filtração foi conduzida na unidade piloto da FURB. Utilizou-se um filtro tipo lona número 259, fio de multifilamento/multifilamento e permeabilidade de 2 – 6 L/ (dm<sup>2</sup> . min) ou 2 micron, produzido pela Netzsch do Brasil.

A área efetiva de pré-filtração foi de 0,0038 m<sup>2</sup> (superfície filtrante de 6,9 cm de diâmetro) e a operação foi conduzida à temperatura ambiente, pressão de 2 bar e vazão variando de 0,09 a 0,17 L/s (rotação variando conforme se variava a frequência do motor da bomba de 15 a 33 Hz). Imediatamente após a pré-filtração, o lote foi homogeneizado e separado em recipientes com capacidade individual de 7 litros.

### 3.2.2 Preparo da membrana de ultrafiltração

No preparo da membrana M3 foi utilizada a técnica de inversão de fases pela coagulação do polímero em banho de não solvente (água). Utilizou-se como polímero base o Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) com massa molar de 160.000 g/mol (Fluka, Sigma-Aldrich Chemie S.A.). Utilizou-se o solvente N’N’ Dimetilformamida (DMF) (Nuclear, Casa da Química Ind. Com Ltda), cloreto de lítio (LiCl) (Vetec, Química Fina Ltda) e suporte de poliéster-polipropileno (FO 2413 – Viledon Filter, Carl Freudenberg – Alemanha). As condições de preparo desta membrana estão detalhadas na Figura 3.5.

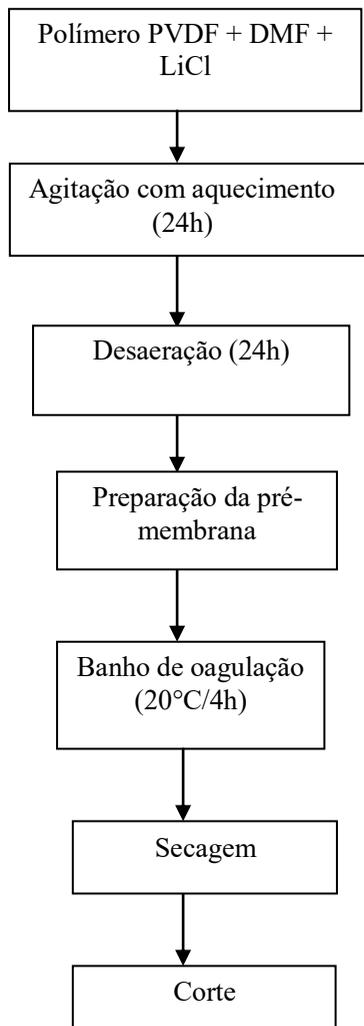


Figura 3.5. Etapas e condições de processo de preparo da membrana de ultrafiltração (M3).

O LiCl foi utilizado como aditivo inorgânico, com a função de melhorar as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana, como permeabilidade e seletividade e o poliéster-polipropileno, como suporte da membrana.

A membrana obtida em folha de 30 cm x 20 com, foi cortada em formato retangular com área filtrante de 15 cm<sup>2</sup> e utilizada no sistema piloto apresentado na Figura 3.3.

### 3.2.3 Ensaio para caracterização das membranas M1, M2 e M3

Foram realizados ensaios preliminares para caracterização da membrana M1, visando determinar a sua permeabilidade e identificar os pontos de controle e o fluxo esperado para o caldo de cana. Os ensaios foram realizados com água destilada e deionizada.

Dessa forma, foram realizados ensaios com a membrana M1 avaliando os três parâmetros: temperatura, pressão transmembrana (diferença de pressão entre as faces da membrana - média da pressão medida em manômetro anterior ao módulo e manômetro posterior ao módulo) e velocidade tangencial (velocidade de recirculação do líquido tangencialmente à superfície da membrana). Para tanto, foram realizados três ensaios, sendo que dois dos parâmetros eram fixados e variava-se o outro, conforme condições estabelecidas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Condições dos ensaios de caracterização dos sistemas.

Fator de Influência	T (°C)	P (bar)	V <sub>t</sub> (m/s)
Temperatura	20 a 40	3	5,5
Pressão	30	1,5 a 4	5,5
Velocidade tangencial	30	3	3 a 10

### 3.2.4 Ensaio de microfiltração – Membranas M1 e M2

Com base em trabalhos anteriormente realizados (BALAKRISHNAN *et al.*, 2000), os ensaios propostos neste trabalho foram conduzidos variando-se temperatura, pressão e velocidade tangencial para microfiltração em membrana cerâmica tubular e membrana polimérica na configuração de fibra oca.

Considerando-se que vários fatores são potencialmente importantes, a estratégia escolhida foi o planejamento experimental fatorial, desenho em que os fatores são variados conjuntamente, sendo visto como a maneira mais eficiente de estudar os efeitos de interações

entre os fatores, muito comuns em sistemas físicos e químicos (MONTGOMERY, 1999).

O desenho de experimento fatorial escolhido é denominado  $2^3$  com ponto central, referindo-se o mesmo aos dois níveis de estudo de cada um dos três fatores estudados e o ponto central ao nível médio de cada fator. Esse tipo de desenho experimental é representado geometricamente por um cubo, onde os oito vértices são os pontos de estudo e há um ponto central neste cubo. Os ensaios são dispostos na Tabela 3.4, chamada ordem padrão, sendo os níveis inferiores representados por (-1), os níveis superiores por (+1) e o nível médio por (0) (MONTGOMERY; RUNGER, 2003; BARROS NETO, 2001).

Portanto, os fatores (variáveis controladas) são a temperatura, a pressão e a velocidade tangencial e a resposta (resultado da atuação dos fatores sobre o sistema) é o fluxo permeado. Os fatores foram identificados como segue:

- Temperatura: 1;
- Pressão: 2;
- Velocidade tangencial: 3.

Tabela 3.4. Desenho do planejamento fatorial com ponto central.

Ensaio	Fator		
	1	2	3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0

Assim, os níveis do planejamento experimental foram estabelecidos conforme apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Ensaio do planejamento fatorial com ponto central.

Amostra	T (°C)	P (bar)	Vt (m/s)
1	20	2	1,5
2	20	2	4,5
3	20	4	1,5
4	20	4	4,5
5	40	2	1,5
6	40	2	4,5
7	40	4	1,5
8	40	4	4,5
9	30	3	3
10	30	3	3
11	30	3	3
12	30	3	3
13	30	3	3

A escolha dos níveis superiores e inferiores do estudo baseou-se em estudos anteriores onde membranas foram utilizadas. Bhattacharya (2001), trabalhando com membranas de “ponto de corte” de 10, 15 e 20 kDa, utilizaram pressões transmembrana de 4,76; 6,8 e 8,84 bar para ultrafiltração do caldo de cana.

Balakrishnan (2000) conduziram o processo de ultrafiltração para clarificação do caldo de cana com velocidade tangencial de 0,57 até 1,04 m/s. Em pesquisa semelhante de purificação do caldo de beterraba, usando membrana tubular Wafilin, manteve velocidade tangencial de 4 m/s (DORNIER, 1994 *apud* BALAKRISHNAN, 2000).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do software “Statistica” versão 7.0. Tendo em vista que a estatística não lida com erros sistemáticos ou grosseiros, apenas determina erros aleatórios, a avaliação da natureza destes erros é feita repetindo-se a

análise em réplicas (duplicata, triplicata, etc), sendo todas realizadas no ponto central (quintuplicata).

Os efeitos principais, secundários e terciários foram determinados. O efeito principal ou primário refere-se ao efeito de cada fator isoladamente, porém, no caso de não se determinar os efeitos secundários (efeitos de interação), poder-se-ia tirar conclusões errôneas dos efeitos primários, visto cada fator não poder ser aplicado ao sistema de filtração por membranas isoladamente sofrendo influência dos demais fatores.

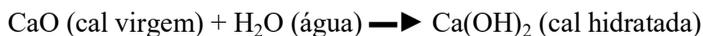
Para determinação das condições ótimas do sistema, e tendo em vista que todos os fatores são quantitativos, procedeu-se a análise dos experimentos pela técnica das Superfícies de Respostas usando planejamento composto central através do software “Statistica”, versão 7.0.

Para simular operação contínua e avaliar as resistências estabelecidas, foi realizado ensaio de microfiltração com a membrana cerâmica (M1) na condição ótima identificada no experimento fatorial (40°C, 4 bar, 4,5 m/s) durante 2 horas e 20 minutos e o fluxo foi medido de 15 em 15 minutos. Este ensaio foi importante para determinação da queda de fluxo permeado, fator determinante na aplicabilidade industrial do sistema de membranas para caldo de cana. Algumas pesquisas já foram dedicadas ao estudo mais aprofundado do declínio do fluxo permeado, tendo alguns pesquisadores distinguido etapas na queda de fluxo, como Bhattacharya (2001). Este autores identificaram e caracterizaram duas fases distintas na curva de fluxo permeado para o caldo de cana, sendo eles identificados por “termo curto” e “termo longo”. Segundo aqueles autores, o “termo curto” é extremamente rápido e ocorre nos poucos segundos iniciais do processo, sendo controlado pela pressão osmótica e o “termo longo”, subsequente, ocorre pelo crescimento gradual da camada de polarização e esta cresce continuamente devido à ausência de qualquer restrição hidrodinâmica externa em um sistema não agitado.

### 3.2.5 Preparo do “leite de cal” e “calagem” do caldo

Visando melhorar a filtrabilidade do caldo de cana em baixo pH e entender o aumento desta em meio alcalino (pH 7,5) Balakrishnan (2000), submeteram o caldo à “calagem”. O processo consiste na adição de “leite de cal” (cal hidratada) ao caldo visando elevar o pH.

As amostras neste trabalho foram submetidas ao processo de “calagem”, similar ao realizado por Balakrishnan, (2001). Para o preparo do “leite de cal” ou cal hidratada fez-se uso de 500 g de óxido de cálcio ou cal virgem (CaO) e 1.500 g de água destilada, seguindo o padrão industrialmente adotado (1:3 ou 25° Bé), segundo a equação:



A mistura foi preparada em recipiente com agitação constante de 200 rpm por cerca de 2 horas.

O processo de calagem foi realizado adicionando-se 5 mL de “leite de cal” em 4,5 L de caldo de cana pré-filtrado, gerando assim uma solução a 0,1% de “leite de cal”, alcançando-se pH 7. Foram realizados ensaios de microfiltração na membrana M1 (cerâmica), na condição ótima identificada no experimento fatorial (40°C, 4 bar, 4,5 m/s) e coletado o fluxo permeado em triplicata. Após este ensaio, o mesmo volume de caldo foi adicionado a um novo volume de “leite de cal” até que o pH se elevasse a 8, e os ensaios foram repetidos. Para os ensaios na membrana M2 (fibra oca) dispunha-se somente do caldo “calado” em pH 8, tendo sido realizados os ensaios para caldo “calado” nesta membrana somente nesta condição.

As amostras de caldo “calado” foram identificadas conforme apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Identificação das amostras de caldo “calado”.

Amostra	Característica
Calado I	Caldo em pH 7
Calado II	Caldo em pH 8

### 3.2.6 Ensaio de microfiltração – Membrana M3

Os ensaios de microfiltração foram feitos para avaliar a ordem de grandeza do fluxo permeado obtido e os fatores que influenciariam a permeabilidade do caldo de cana. Foram realizados ensaios univariados - onde dois dos fatores são fixados e o outro é variado – com a membrana de ultrafiltração M3, avaliando-se os três parâmetros de estudo: temperatura (T), pressão transmembrana (P) e velocidade tangencial ( $V_t$ ). Para tanto, foram realizados três ensaios, sendo que dois

dos parâmetros eram fixados e variava-se o outro, seguindo as condições apresentadas na Tabela 3.7.

Os volumes para determinação do fluxo foram coletados durante 5 minutos. Em recipiente apropriado. A partir das análises físico-químicas foi possível obter resultados de pureza, aumento de pureza,

Tabela 3.7. Condições dos ensaios de microfiltração.

Fator de Influência	T (°C)	P (bar)	V <sub>t</sub> (m/s)
Temperatura	15 a 50	2	0,102
Pressão	30	0,5 a 3	0,102
Velocidade tangencial	30	2	0,068 a 0,102

### 3.2.7 Ensaio de nanofiltração

Os ensaios de nanofiltração perpendicular (fluxo não tangencial) foram realizados à temperatura ambiente e pressão de 7 bar. O fluxo permeado foi calculado conforme item 3.2.3 e para caracterização da retenção de sólidos solúveis pela membrana, procedeu-se análise de °BRIX nas amostras de permeado, coletadas durante 5 minutos, em intervalos de 15 minutos.

O objetivo dos ensaios de nanofiltração foi avaliar a possibilidade de aplicação deste tipo de tecnologia na pré-concentração do caldo de cana clarificado, economizando as diversas etapas de evaporação convencionais.

### 3.2.8 Determinação das resistências

A resistência hidráulica foi determinada através da medida da permeabilidade da água pura (PAP), que consiste na medição do fluxo permeado de água destilada conforme item 3.2.3, antes e após cada experimento. Com a membrana cerâmica M1 ainda nova (sem uso), determinou-se a PAP à 30°C, 3 bar e 5.3 m/s, antes e após a microfiltração do caldo de cana. Para os ensaios do planejamento experimental, a permeabilidade da membrana foi obtida na condição ótima (40°C, 4 bar e 4,5 m/s), tendo sido realizada antes e após a microfiltração do caldo.

O *fouling* ou colmatção da membrana foi expresso como a porcentagem de queda de permeabilidade da água pura na membrana

antes e após a filtração da solução de estudo conforme realizado em trabalhos anteriores (BALAKRISHNAN, 2000; SAHA, 2006; BATTACHARYA, 2001; GHOSH, 2000).

### 3.2.9 Limpeza das membranas

Após o uso, as membranas utilizadas industrialmente, precisam ser limpas. A limpeza elimina a camada de gel e a colmatagem, restaurando o fluxo original. Para a limpeza das membranas de microfiltração, cerâmica e polimérica, foram utilizadas soluções diluídas para remoção de sujidades de diferentes naturezas químicas. Os passos seguidos foram:

1. Enxágüe com água por 15 minutos;
2. Enxágüe com solução alcalina (hidróxido de sódio - pH entre 10 e 12) por 30 minutos;
3. Enxágüe com água por 15 minutos;
4. Enxágüe com solução ácida (ácido nítrico – pH entre 1 e 2) por 30 minutos;
5. Enxágüe com água até que o pH da água atingisse valor 7.

Nos procedimentos de limpeza, utilizou-se água destilada e deionizada, mantendo-se a temperatura de limpeza em 40°C através de banho termostatizado.

Antes e após o procedimento de limpeza da membrana, procedeu-se à uma determinação de permeabilidade da água pura (PAP) com água destilada para se verificar a eficiência da limpeza.

Nos intervalos entre os ensaios com as membranas, o sistema era preenchido e mantido com água destilada e deionizada.

As membranas de nanofiltração, por terem sido utilizadas em módulo de bancada (filtração frontal ou perpendicular), não foram limpas, tendo sido descartadas após os ensaios de filtração.

### 3.2.10 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas, foram baseadas naquelas disponíveis na literatura, tendo como foco principal a verificação da

remoção de cor e turbidez, sem remoção de açúcar (sacarose). Para tanto, fez-se necessárias análises de cor, turbidez, sólidos dissolvidos totais, índice de sacarose e pH.

As amostras de caldo destinadas às análises físico-químicas, foram identificadas conforme apresentado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Identificação das amostras de microfiltração.

Amostra	
A	Caldo pré-filtrado
B	Caldo microfiltrado (membrana M1)
C	Caldo microfiltrado (membrana M2)
D	Caldo pré-filtrado “calado”
E	Caldo “calado” microfiltrado (membrana M1)
F	Caldo “calado” microfiltrado (membrana M2)

Para determinação de turbidez e de cor utilizou-se a técnica espectrofotométrica, diluindo-se as amostras A e D (1:10). A turbidez foi determinada a 720nm. A cor, conforme Balakrishnan (2000), foi determinada em 580nm.

Como realizado por Balakrishnan (2000), os sólidos dissolvidos totais foram determinados pela leitura de °BRIX em refratômetro com correção automática de temperatura e o pH foi determinado pela leitura em pHmetro digital calibrado.

O brix é uma medida total de sólidos solúveis em soluções como sucos de frutas. Os sólidos solúveis constituem-se basicamente de açúcares (sacarose, frutose e glicose) e por isso o brix é considerado, muitas vezes como a percentagem de açúcar presente no suco. Para referência ao brix, usa-se o termo “graus brix”, que indica uma percentagem.

Nas unidades industriais de beneficiamento de açúcar, normalmente se dispõe de equipamentos denominados sacarímetros, cujo princípio de funcionamento é o mesmo do polarímetro, ou seja, a medição da luz polarizada. O índice de sacarose é determinado pelo equipamento polarímetro, instrumento óptico utilizado para determinar o grau de rotação ótica. Os açúcares, por serem substâncias quirais, ou seja, possuem molécula com um átomo de carbono assimétrico (ligado a quatro grupos diferentes), fazem girar o plano de polarização da luz

polarizada. A rotação específica é uma constante físico-química medida pelo polarímetro, sendo sua leitura representada pela expressão “pol”.

Dessa forma procedeu-se a leitura de “pol” em polarímetro calibrado, tendo sido as amostras pré-filtradas (A e D) clarificadas com cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) (8g/ 250 mL caldo). Devido à especificidade de leitura do equipamento e para as amostras microfiltradas a leitura foi realizada diretamente sem clarificação.

### 3.2.11 Cálculos

A determinação do fluxo permeado foi obtida pela divisão do volume filtrado (em L) e o produto da área de filtração da membrana (em  $\text{m}^2$ ) pelo tempo de filtração (em h), conforme apresentado pela Equação 3.1.

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{volume permeado}}{\text{área} \times \text{tempo}} \quad (3.1)$$

Os volumes para determinação do fluxo foram coletados durante 5 minutos em recipiente apropriado. A partir das análises físico-químicas foi possível obter resultados de pureza, aumento de pureza, rejeição de açúcares, rejeição de não-açúcares e rejeição de °BRIX pelas membranas. Estes valores foram obtidos de expressões simples, apresentadas nas equações (3.2) a (3.6) também utilizadas por Balakrishnan (2000); Ghosh (2006) e Battacharya (2001).

$$\text{Pureza}(\%) = \left( \frac{\text{pol}(\%)}{\text{brix}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Aumento de pureza} = (\text{pureza})_{\text{permeado}} - (\text{pureza})_{\text{alimentação}} \quad (3.3)$$

$$\textit{reten\c{c}ao a\c{c}ucares (\%)} = \left[ 1 - \frac{(\textit{pol})_{\textit{permeado}}}{(\textit{pol})_{\textit{alimenta\c{c}ao}}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

$$\textit{reten\c{c}ao n\c{a}o a\c{c}ucares (\%)} = \left\{ 1 - \left[ \frac{(\textit{brix} - \textit{pol})_{\textit{permeado}}}{(\textit{brix} - \textit{pol})_{\textit{alimenta\c{c}ao}}} \right] \right\} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\textit{reten\c{c}ao brix (\%)} = \left[ 1 - \frac{(\textit{brix})_{\textit{permeado}}}{(\textit{brix})_{\textit{alimenta\c{c}ao}}} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados neste capítulo resultados e discussões sobre a caracterização do caldo de cana-de-açúcar e também das membranas, além da otimização do processo de microfiltração do caldo, no sentido da obtenção do maior fluxo permeado para a membrana cerâmica (M1) e polimérica (M2). Apresentam-se, também, as resistências ao fluxo de massa durante a filtração, os resultados dos ensaios de ultrafiltração em membrana polimérica (M3) e da pré-concentração do caldo por nanofiltração. Finalmente, apresentam-se os resultados das análises físico-químicas realizadas nos permeados (filtrados).

Vale ressaltar que os objetivos dos processos de micro/ultrafiltração e de nanofiltração são diferentes. Os primeiros visam a clarificação do caldo de cana, pela remoção de cor e turbidez mantendo-se o teor de açúcar (sacarose). Por outro lado, o objetivo da nanofiltração é a remoção de água na forma líquida (sem mudança de fase), do caldo já clarificado, aumentando a sua concentração em açúcar.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO

O caldo de cana é caracterizado especialmente pelo seu valor de pH, °BRIX, e turbidez. Normalmente, o caldo de cana apresenta-se sob a forma de uma solução verde escura acinzentada com alta turbidez.

O caldo utilizado nos experimentos, apresentou-se com pH 5,51, °BRIX 17,5, cor de 9,82 e turbidez nefelométrica de 324,5 (NTU).

O valor de pH está dentro daquele normalmente encontrado no caldo de cana (GHOSH, 2000; BALAKRISHNAN, 2000). Quanto ao °BRIX, é natural uma variação entre 10 – 21, dependendo da época de colheita (BATTACHARYA, 2001). Nogueira e Venturini Filho (2007) clarificaram caldo de cana com um total de sólidos solúveis variando de 21,4 a 32,9 °BRIX, valores justificados porque eram provenientes de cana ressecada (conhecida no setor sucroalcooleiro como cana-passa). Os pHs encontrados variaram entre 5,33 e 5,45; a turbidez entre 807 a 3378 NTU e a cor (absorbância em 420 nm), se estabeleceu entre 8,11 e 38,94.

Por ser um produto vegetal, fatores climáticos, geográficos e sazonais interferem nas características do caldo de cana, ocasionando largas faixas em sua composição e características físico-químicas. A

indústria sucroalcooleira adapta-se a estas oscilações objetivando estender o período de beneficiamento e reduzir o período de parada da fábrica. Hoje, no Brasil é possível operar no período de março a novembro.

Por este motivo, no presente trabalho optou-se por operar com um lote único de caldo de cana, eliminando as possíveis interferências das variações de características do produto. Sendo os resultados apresentados principalmente sob a forma de reduções de cor e turbidez e não se atendo aos valores absolutos.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Os resultados obtidos na caracterização da membrana cerâmica (M1) são apresentados como curvas de fluxo permeado em função da variação dos parâmetros temperatura -  $T$ , pressão transmembrana -  $P$  e velocidade tangencial -  $V_t$ . A partir de alguns estudos já realizados, atentou-se para a necessidade da realização de ensaios preliminares. Ghosh *et al.* (2000), reportaram, por exemplo, os benefícios de se utilizar temperatura inicial alta e adequada para não se alterar o caldo durante a filtração, e, manter um bom fluxo permeado durante todo o processo. A Figura 4.1 apresenta resultados do efeito da temperatura sobre o fluxo permeado para água destilada, para a membrana M1.

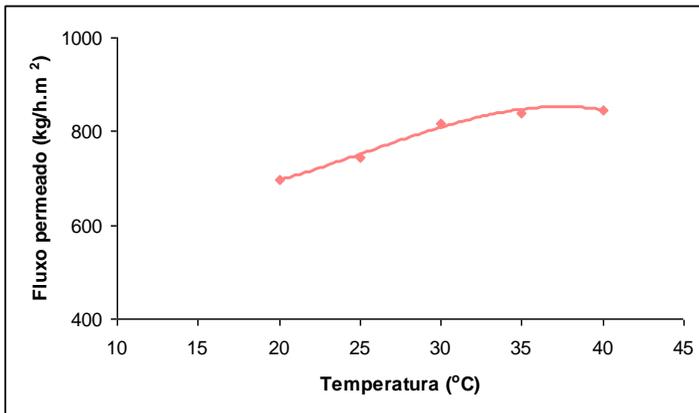


Figura 4.1. Caracterização do sistema de M1 frente a temperatura (3 bar; 5,5 m/s).

O aumento de temperatura de operação favorece o fluxo. Independente do sistema e da solução a ser filtrada, um aumento de temperatura leva a um aumento do fluxo permeado. Isto ocorre porque a viscosidade da solução diminui com o aumento da temperatura. Sendo a viscosidade inversamente proporcional ao fluxo permeado, uma redução da viscosidade promove um aumento do fluxo permeado. Mas este aumento não é diretamente proporcional e acontece até certos limites. Importante ressaltar que temperaturas muito elevadas podem, além de alterar as características físico-químicas e organolépticas do produto, afetar irreversivelmente a membrana, principalmente aquelas poliméricas. Com menor viscosidade a solução flui mais facilmente através dos poros da membrana. Além disto, à temperatura mais elevada aumenta-se a difusividade da solução.

A influência da pressão sobre o fluxo permeado de água destilada, é mostrada na Figura 4.2, segundo condições estabelecidas no item 3.2.3 deste trabalho.

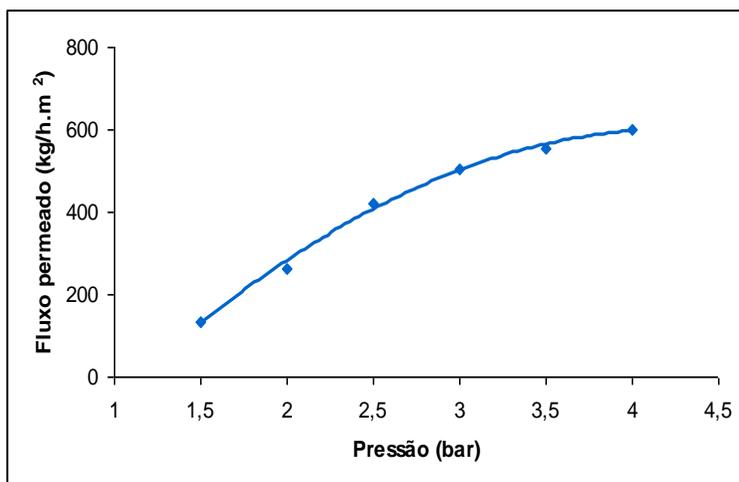


Figura 4.2. Caracterização do sistema de M1 frente a pressão transmembrana (30°C; 5,5 m/s).

De forma ainda mais significativa, o aumento de pressão favoreceu o fluxo permeado para a membrana M1. Observou-se fluxo permeado de 132,1 kg/h.m<sup>2</sup> em pressão de 1,5 bar e aumento para 600,2 kg/h.m<sup>2</sup> quando a pressão transmembrana atingiu 4 bar. Este comportamento é esperado para sistemas de filtração, em razão do

aumento da força motriz que promove a separação/escoamento através da membrana.

O efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado de água destilada é mostrado na Figura 4.3, segundo condições apresentadas no item 3.2.3.

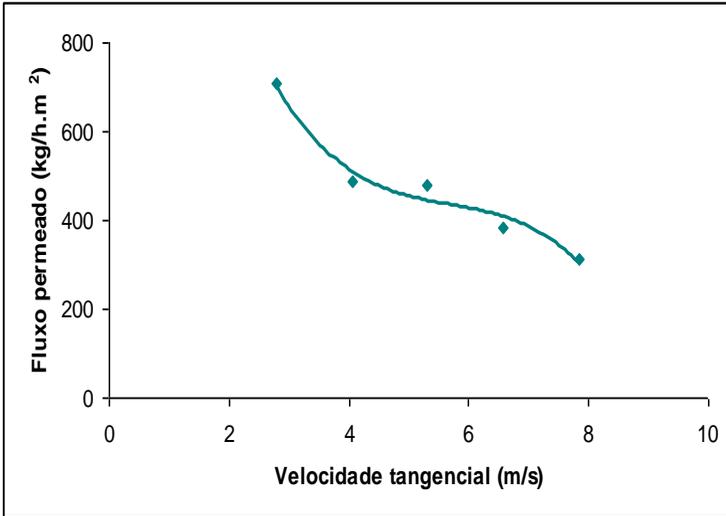


Figura 4.3. Caracterização do sistema de M1 frente a velocidade tangencial (30°C; 3 bar).

Ao contrário dos fatores anteriores, e neste caso em especial, a velocidade tangencial desfavoreceu o fluxo permeado na faixa de estudo. Em velocidades tangenciais mais baixas, 2,79 m/s, a membrana M1 apresentou fluxo de 708,3 kg/h.m<sup>2</sup> decaindo a 312,1 kg/h.m<sup>2</sup> quando a velocidade tangencial foi ajustada para 7,83 m/s. Normalmente não se utilizam velocidades tangenciais superiores a 3 m/s devido à possibilidade de ocorrência do efeito denominado “tubo de venturi”, onde a solução passa com alta velocidade sobre os poros produzindo uma pressão menor no poro, succionando o permeado.

Com base nos resultados obtidos na caracterização do sistema de filtração, tendo sido confirmadas as influências dos parâmetros operacionais: temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial, no fluxo permeado, o planejamento experimental foi

desenhado e executado para avaliar-se a influência destes fatores agora durante a filtração do caldo de cana.

### 4.3 MICROFILTRAÇÃO DO CALDO DE CANA

Foram realizados ensaios de microfiltração aprofundados, seguindo o planejamento experimental proposto com o caldo de cana puro e ensaios para termos de comparação com o caldo de cana calado.

#### 4.3.1 Microfiltração do caldo puro

Com base nos resultados de fluxo permeado para os ensaios de ultrafiltração, prosseguiram-se os estudos utilizando-se membranas de microfiltração para a clarificação do caldo de cana. Isto porque os fluxos permeados na microfiltração são normalmente superiores àqueles obtidos na ultrafiltração.

Quanto ao procedimento estatístico univariado a ser aplicado, a desvantagem é que a melhor condição pode não ser atingida, porque as interações entre os fatores são negligenciadas e não existe a certeza do conjunto das outras variáveis que foram mantidas constantes, ou seja, caso fossem fixadas previamente em outros valores, os resultados iriam levar à mesma otimização do sistema. Além disso, o número total de experimentos a serem realizados no procedimento univariado é muito maior, quando comparado com o planejamento estatístico de experimentos. Assim, os ensaios de microfiltração foram realizados visando a otimização desse processo, já que a influência dos fatores de estudo (temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial) ocorre em relação ao fluxo permeado que é um dos parâmetros mais importantes na avaliação do desempenho de um sistema de filtração.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos de fluxo permeado para o desenho fatorial central composto, realizado nas membranas de microfiltração cerâmica (M1) e polimérica de fibra oca (M2).

Tabela 4.1. Dados de MF no planejamento 2<sup>3</sup> com ponto central.

Amostra	T (°C)	P (bar)	V <sub>t</sub> (m/s)	Fluxo M1 (kg/h.m <sup>2</sup> )	Fluxo M2 (kg/h.m <sup>2</sup> )
1	20	2	1,5	29,72	90,3
2	20	2	4,5	38,24	94,9
3	20	4	1,5	37,44	117,2
4	20	4	4,5	57,84	129,5
5	40	2	1,5	65,08	97,7
6	40	2	4,5	93,52	109,8
7	40	4	1,5	69,28	121,1
8	40	4	4,5	123,72	136,6
9	30	3	3	92,68	99,5
10	30	3	3	90,44	107,8
11	30	3	3	76,28	105,4
12	30	3	3	81,32	104,5
13	30	3	3	77,76	106,4

O fluxo médio global observado para a membrana cerâmica tubular (M1) foi de 71,79 kg/h.m<sup>2</sup>, enquanto para a membrana polimérica de fibra oca (M2) foi de 109,28 kg/h.m<sup>2</sup>. Ressalte-se que para temperaturas mais baixas os fluxos permeados da membrana M2 foram muito mais elevados em relação à membrana M1.

Além disto, deve considerar a compactação da membrana M2 frente à pressão, o que não ocorre com a membrana cerâmica M1. Isto pode explicar, em parte, uma redução de fluxo permeado da membrana M2 à pressões mais elevadas. Desta forma, a membrana M2, com configuração fibra oca, apresentou melhor desempenho quanto ao fluxo

permeado durante a filtração do caldo de cana, nestas condições de estudo.

Em estudo semelhante Nogueira e Venturini Filho (2007), obtiveram na temperatura ótima de operação (60°C para membranas cerâmicas de MF – 0,14 µm e 70°C para membranas cerâmicas UF – 15 kDa), fluxo de permeado de caldo de cana clarificado de 50,21 L/h.m<sup>2</sup> para microfiltração (2 bar e 3 m/s) e 33,16 L/h.m<sup>2</sup> (2 bar e 2 m/s) para ultrafiltração. Ghosh *et al.* (2000), obtiveram um fluxo médio de 40,9 L/h.m<sup>2</sup> (a 58°C e 5,1 bar), na ultrafiltração de caldo de cana com membranas de Polissulfona e Polietersulfona. Portanto, valores de fluxos inferiores aos obtidos no presente trabalho, em condições similares.

Como observado na Tabela 4.2, os resultados indicam uma tendência diretamente proporcional do fluxo de permeado com relação aos três parâmetros de operação – temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial - utilizados neste estudo. Os resultados obtidos foram submetidos separadamente (para M1 e M2) à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do software “Statistica” versão 7.0., sendo os resultados para M1 apresentados na Tabela 4.2, juntamente com a quantificação de cada fator, através do efeito apresentado, bem como o ajuste do modelo gerado aos dados experimentais.

Tabela 4.2. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para membrana M1

Effect Estimates; Var.:F; R-sqr=,97171; Adj.:,93211 (Spreadsheet17 in Workbook2) 3 factors, 1 Blocks, 13 Runs; MS Residual=47,67658 DV: F						
	<b>Efeito</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>T(S)</b>	<b>P</b>	<b>-95,%</b>	<b>+95,%</b>
<b>Mean/Interc.</b>	83,8160	3,087931	27,14310	0,000001	75,8782	91,7538
<b>(1)T (L)</b>	47,0900	4,882447	9,64475	0,000203	34,5393	59,6407
<b>T (Q)</b>	-38,9220	7,872710	-4,94391	0,004307	-59,1594	-18,6846
<b>(2)P (L)</b>	15,4300	4,882447	3,16030	0,025087	2,8793	27,9807
<b>(3)V (L)</b>	27,9500	4,882447	5,72459	0,002276	15,3993	40,5007
<b>1L by 2L</b>	1,7700	4,882447	0,36252	0,731781	-10,7807	14,3207
<b>1L by 3L</b>	13,4900	4,882447	2,76296	0,039695	0,9393	26,0407
<b>2L by 3L</b>	9,4700	4,882447	1,93960	0,110127	-3,0807	22,0207

Fonte: Modificado de software Statistica, versão 7.0

A Tabela 4.2 apresenta informações sobre a resposta obtida pela ANOVA. Mostra que os efeitos estimados, tendo como variável dependente (resposta) o fluxo, o valor de R-sqr para comparação à linearidade; resultados provenientes de desenho experimental com 3 fatores (T, P, Vt), 1 único bloco de corridas de experimentos e 13 experimentos. No subtítulo é apresentado o valor de p (indica a significância) e os limites inferior e superior de confiabilidade dos efeitos.

Os fatores apresentados na Tabela 4.2, sob a cor vermelha, são os que apresentaram influência significativa sobre o fluxo permeado. Baseiam-se em um nível de significância estabelecido, sendo no caso do presente trabalho igual a 95%, ou seja, os fatores cujos valores de  $p < 0,05$ . O fator temperatura é representado pelo software por (1)T, o fator pressão transmembrana por (2)P e o fator velocidade tangencial por (3)V. O termo L após a identificação dos fatores indica a natureza do efeito, sendo usado (L) para efeitos lineares e (Q) para efeitos quadráticos. As interações, ou efeitos de segunda ordem, como exemplo de temperatura e pressão transmembrana, são representados por 1L by 2L, e assim sucessivamente, tendo sido avaliadas apenas as interações dos efeitos lineares.

O valor de  $R-sqr = 0,9717$ , próximo de 1, demonstra a representatividade do modelo quanto à resposta de fluxo permeado de caldo de cana em M1 para temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial. Acerca dos efeitos primários ou de primeira ordem, a pressão e a velocidade tangencial apresentaram somente efeitos lineares, porém a temperatura apresentou também efeito quadrático (negativo). A avaliação visual da significância dos efeitos, é melhor realizada através do Gráfico de Pareto para os ensaios na membrana M1, apresentado na Figura 4.4.

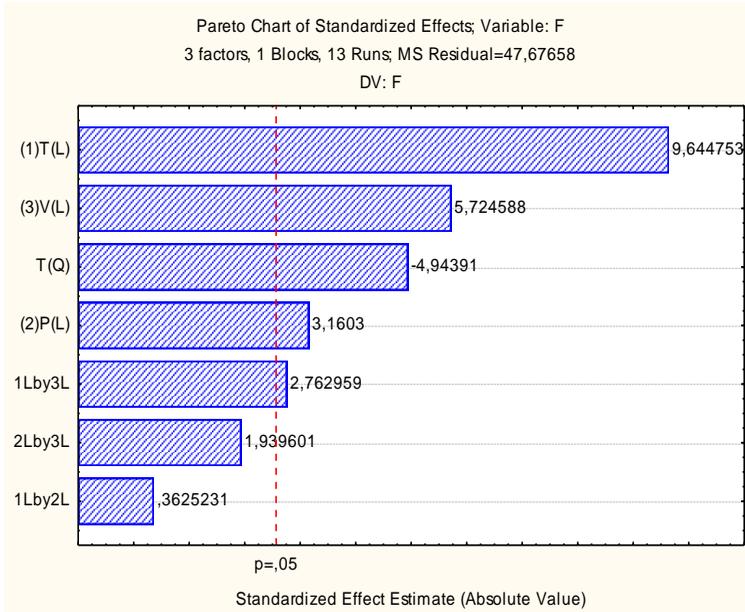


Figura 4.4. Gráfico de Pareto para efeitos padronizados em  $p = 0,05$  (membrana M1). Variável: fluxo, desenho experimental de 3 fatores, 1 bloco e 13 pontos. 1 = T = temperatura, 2 = P = pressão transmembrana e 3 = V = velocidade tangencial. (L) indica efeito linear e (Q) indica efeito quadrático.

Todos os efeitos padronizados estão em valores absolutos e os efeitos significativos se localizam à direita da linha tracejada. Os valores absolutos padronizados dos efeitos de cada fator e das interações aparecem à direita de cada barra. O valor numérico dos referidos efeitos são proporcionais à influência do fator no fluxo permeado, assim pode ser inferido que o efeito de maior significância observado foi o efeito linear da temperatura (47,09). Em seqüência, viria o efeito quadrático da temperatura (-38,92), porém, os efeitos quadráticos apresentam erros maiores (7,87 contra os 4,88 dos efeitos lineares), tornando o efeito da velocidade tangencial (27,95) mais significativo. E por sua vez, o efeito menos significativo é aquele exercido pela pressão (15,43), para as condições de estudo na membrana M1. Quanto aos efeitos secundários ou de segunda ordem, somente a interação entre temperatura e velocidade tangencial, mostrou-se relevante (efeito de 13,49).

Da mesma forma, os resultados dos ensaios realizados com a membrana de PVDF de fibra oca foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do software “Statistica” versão 7.0., sendo os resultados apresentados na Tabela 4.3. É mostrada também, a quantificação de cada fator, através do efeito apresentado, bem como o ajuste do modelo gerado aos dados experimentais.

Tabela 4.3. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para membrana M2

Effect Estimates; Var.:F; R-sqr=.98076; Adj.:95383 (Spreadsheet3) 3 factors, 1 Blocks, 13 Runs; MS Residual=8,47585 DV: F						
<b>Efeito</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>T(S)</b>	<b>P</b>	<b>-95,%</b>	<b>+95,%</b>	
<b>Mean/Interc.</b>	1,301987	80,43091	0,000000	101,3731	108,0669	
<b>(1)T (L)</b>	2,058622	4,04397	0,009884	3,0331	13,6169	
<b>T (Q)</b>	3,319428	4,46914	0,006584	6,3021	23,3679	
<b>(2)P (L)</b>	2,058622	13,56490	0,000039	22,6331	33,2169	
<b>(3)V (L)</b>	2,058622	5,40410	0,002933	5,8331	16,4169	
<b>1L by 2L</b>	2,058622	-1,37228	0,228339	-8,1169	2,4669	
<b>1L by 3L</b>	2,058622	1,29941	0,250487	-2,6169	7,9669	
<b>2L by 3L</b>	2,058622	1,34799	0,235510	-2,5169	8,0669	

Fonte: Modificado de software Statistica, versão 7.0

Da mesma forma, os fatores apresentados na Tabela 4.3 sob a cor vermelha, são os que mostraram influência significativa sobre o fluxo permeado. Baseiam-se no mesmo nível de significância (95%), ou seja, os fatores cujos valores de  $p < 0,05$ . O valor de  $R\text{-sqr} = 0,9808$ , ainda mais próximo de 1, demonstra a representatividade do modelo quanto à resposta de fluxo permeado de caldo de cana em M2 para temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial. Acerca dos efeitos primários ou de primeira ordem, comportamento semelhante à membrana M1 foi observado, onde a pressão e a velocidade tangencial apresentaram somente efeitos lineares, mas a temperatura apresentou também efeito quadrático (positivo).

Quanto aos efeitos secundários ou de segunda ordem, nenhum dos efeitos mostrou-se significativo, demonstrando-se, assim, não haver interação relevante entre os fatores de estudo para a membrana M2. A avaliação visual da significância dos efeitos é melhor realizada através do Gráfico de Pareto para os ensaios na membrana M2, apresentado na Figura 4.5.

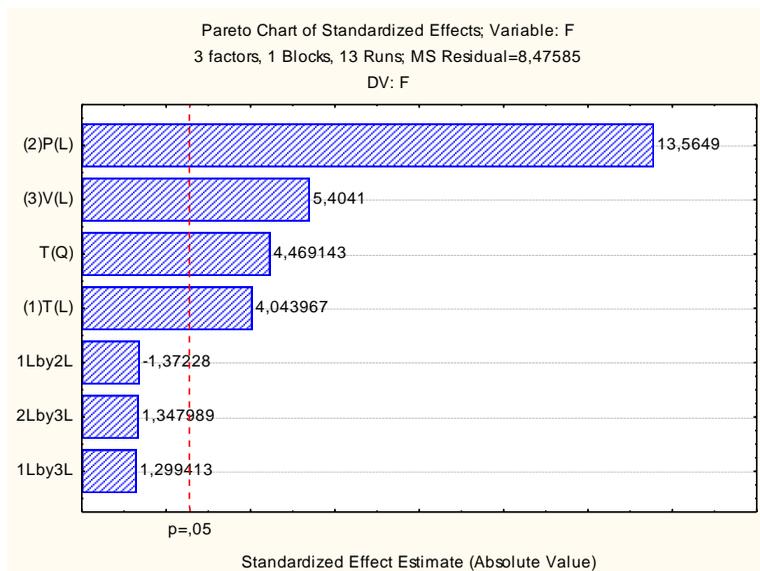


Figura 4.5. Gráfico de Pareto para efeitos padronizados em  $p = 0,05$  (membrana M2) Variável: fluxo, desenho experimental de 3 fatores, 1 bloco e 13 pontos. 1 = T = temperatura, 2 = P = pressão transmembrana e 3 = V = velocidade tangencial. (L) indica efeito linear e (Q) indica efeito quadrático.

Todos os efeitos padronizados estão em valores absolutos e os efeitos significativos se localizam à direita da linha tracejada. Os valores absolutos padronizados dos efeitos de cada fator e das interações estão à direita de cada barra. O valor numérico dos referidos efeitos são proporcionais à influência do fator no fluxo permeado, assim o efeito de maior significância observado foi da pressão (27,92). Numericamente seria seguido pelo efeito quadrático da temperatura (14,83), porém, os efeitos quadráticos, por apresentarem erros maiores (neste caso, 3,32 frente a 3,06 do linear), acabam tendo menos efeitos como neste caso, o efeito da velocidade tangencial (11,12); que por sua vez é maior que o efeito linear da temperatura (8,32), para as condições de estudo com a membrana M2.

Faz-se necessária uma avaliação e análise de cada fator isoladamente para melhor elucidação dos resultados obtidos. Os fatores efeitos dos fatores temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial são, portanto, apresentados separadamente.

#### 4.3.2 Temperatura (T)

O aumento de fluxo permeado com o aumento de temperatura pode ser justificado pela menor viscosidade do caldo em temperaturas mais altas, como na determinação da permeabilidade para água (PWP). A redução de viscosidade acaba favorecendo o transporte do fluido através da membrana, pois, permeia mais facilmente pelos poros da mesma, além de reduzir a polarização na superfície da membrana. Além disto, maiores temperaturas resultam em maior difusividade dos fluidos através de um meio poroso.

O resultado é positivo, visto que temperaturas mais elevadas serem desejadas nos processos industriais de clarificação de caldo de cana em função da conservação do caldo (impedir crescimento microbiano) e da remoção dos gases. Além disso, a etapa subsequente ao processo de clarificação é a evaporação para obtenção do melaço, processo este que ocorre em temperaturas superiores a 103°C (Visita técnica à CMNP, 2006). Assim, quanto maior a temperatura de saída do caldo do processo de clarificação, menores são os gastos energéticos (uso de vapor, consumo de energia elétrica, etc) para elevação da temperatura na etapa subsequente de evaporação.

Em testes piloto conduzidos em membrana espiral de polifluoreto de vinilideno (PVDF) de 50 kDa, produzida pela Koch Membrane

Systems, Saska, obtiveram fluxos permeados de 60-80 L/h.m<sup>2</sup> em temperaturas de operação variando de 95-98°C.

#### 4.3.3 Pressão transmembrana (P)

O aumento de fluxo permeado com o aumento de pressão transmembrana, se confirmou, como esperado. Com o aumento de pressão, aumenta-se a força motriz responsável pelo transporte de massa através da membrana. Assim, quanto maior a diferença de pressão entre as faces da membrana, maior é o gradiente de separação e mais fácil ao permeado atravessar a membrana. Ressalte-se que este fenômeno ocorre dentro de certos limites de pressão. Pressões elevadas aplicadas em membranas poliméricas podem reduzir o fluxo permeado devido ao efeito de compactação, que reduz artificialmente os poros da membrana.

Comportamento similar foi observado por Bhattacharya (2001), operando com membranas de UF, onde houve uma relação direta entre aumento de pressão - 4,76 a 8,84 bar - e aumento de fluxo permeado

Em contrapartida, existem estudos que demonstram este comportamento não ser típico de processos de MF/UF de caldo de cana-de-açúcar. Balakrishnan (2000) obtiveram um declínio de fluxo com aumento da pressão transmembrana (P variando de 0,7 a 1,9 bar) para UF de caldo em membranas de PS e PES, tendo o grupo atribuído esse declínio de fluxo às resistências estabelecidas no processo, ou seja, formação de camada de polarização, seguida de colmatação da membrana.

#### 4.3.4 Velocidade tangencial (Vt)

Um aumento da velocidade tangencial frequentemente leva a um aumento no fluxo permeado. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de arraste que evita ou controla a formação de uma camada de gel (torta) sobre a superfície da membrana.

Este resultado está de acordo com a tendência esperada para UF de caldo de cana, mencionada em trabalhos anteriores como os de Balakrishnan (2000) e de Ghosh (2000).

Segundo Balakrishnan (2000), em geral, para controlar a colmatação da membrana, é essencial manter alta velocidade tangencial na superfície da membrana. Assim, dentro do universo de estudo (1,5 a 4,5 m/s) para as referidas membranas, o fator velocidade deve ser levado

em conta, visando a manutenção de um fluxo permeado que seja compatível com a realidade industrial.

A alta velocidade tangencial, muito provavelmente, foi o que levou à obtenção de bons fluxos permeados, pelo fato de reduzir a intensidade da camada de polarização e formação de gel, sempre observadas quando se aplicam pressões mais elevadas.

#### 4.3.5 Superfícies de Resposta

Fazendo uso da análise dos experimentos pela técnica das Superfícies de Respostas no software “Statistica”, os dados permitiram a geração de três diferentes superfícies de resposta:

- $T \times P$ , tendo como resposta o fluxo permeado;
- $T \times V_t$ , tendo como resposta o fluxo permeado;
- $P \times V_t$ , tendo como resposta o fluxo permeado.

As superfícies foram geradas com o terceiro fator (não variável na análise) sempre no ponto médio do planejamento, ou seja, temperatura em 30°C, pressão em 3 bar e velocidade tangencial em 3 m/s.

Para os ensaios conduzidos na membrana cerâmica (M1), quanto à combinação de temperatura e pressão transmembrana, foram geradas a superfície de resposta apresentada na Figura 4.6 e a curva de contorno de resposta apresentada na Figura 4.7.

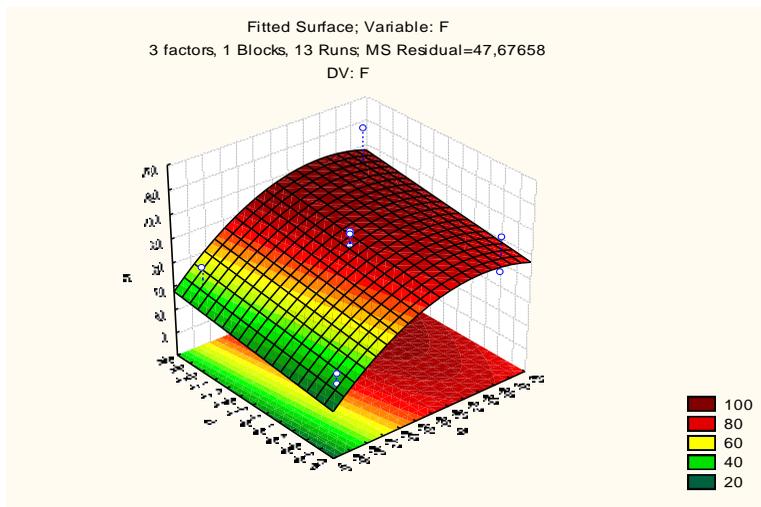


Figura 4.6. Superfície de resposta de Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (3 m/s).

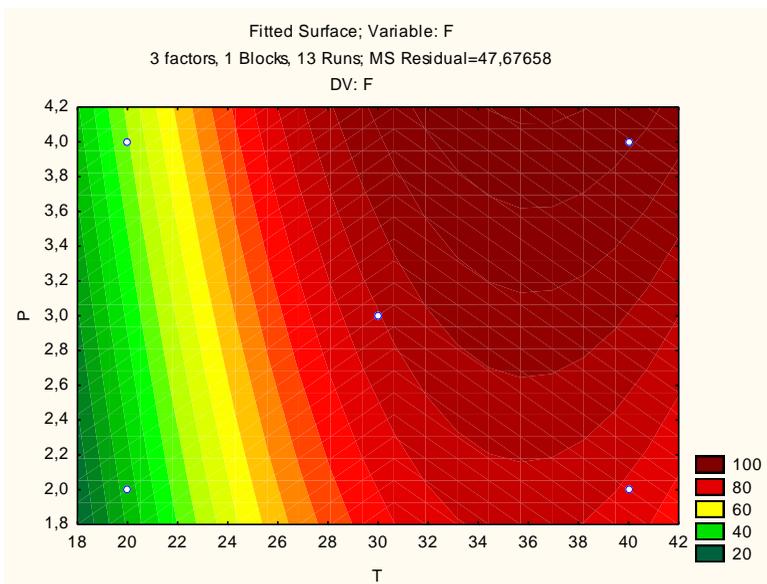


Figura 4.7. Superfície de resposta planificada para Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (3 m/s).

A leitura das superfícies deve ser feita sob a forma das cores e áreas limitadas por estas. A resposta de fluxo permeado é tanto menor quanto mais verde for a região de estudo e tanto maior quanto mais vermelha for a região.

Dessa forma, observa-se o efeito diretamente proporcional tanto da temperatura quanto da pressão transmembrana sobre o fluxo permeado de caldo, ou seja, ambos os fatores levam a maiores fluxos permeados quando aumentados, já que a região mais vermelha é aquela onde os parâmetros estão sob seus maiores valores (temperatura em 40°C e pressão em 4 bar).

Pode-se observar a curvatura na resposta de temperatura provocada pelo efeito quadrático, evidenciado na análise de variância (ANOVA). Esse efeito faz com que a linearidade não se apresente, podendo ser evidenciada pelas regiões simétricas não apresentarem respostas idênticas, como exemplo, a altas temperatura (acima de 40°C) e baixas pressões (até 2 bar), tem-se valores de fluxo permeado de até 80 kg/h.m<sup>2</sup> como fluxo máximo obtido; o que não se observa em baixas temperaturas (até 20°C) e altas pressões (acima de 4 bar), onde os valores de fluxo atingiram um máximo de 40 kg/h.m<sup>2</sup>.

Para maior elucidação do efeito quadrático da temperatura, que apresenta sinal negativo, pode-se prever a resposta de fluxo permeado em 36°C e 2,2 bar, se estabelecendo entre 85 e 90 kg/h.m<sup>2</sup> e, devido ao referido efeito, se fosse aumentada a temperatura a 42°C e fosse mantida a pressão em 2,2 bar, o fluxo permeado seria menor, em torno de 75 a 80 kg/h.m<sup>2</sup>, o que não aconteceria caso os fatores fossem somente lineares.

A superfície de resposta (Figura 4.8) e a curva de contorno (Figura 4.9) foram geradas para a combinação temperatura e velocidade tangencial, originados dos ensaios com a membrana cerâmica M1.

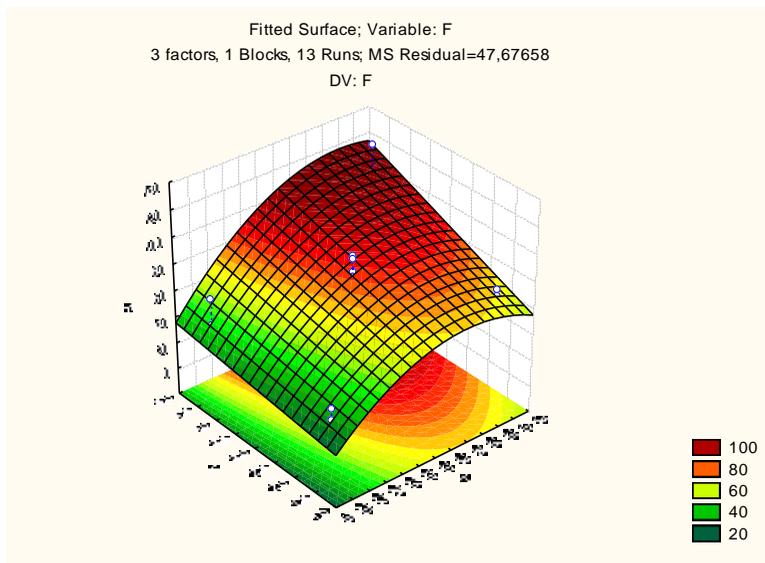


Figura 4.8. Superfície de resposta de Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (3 bar).

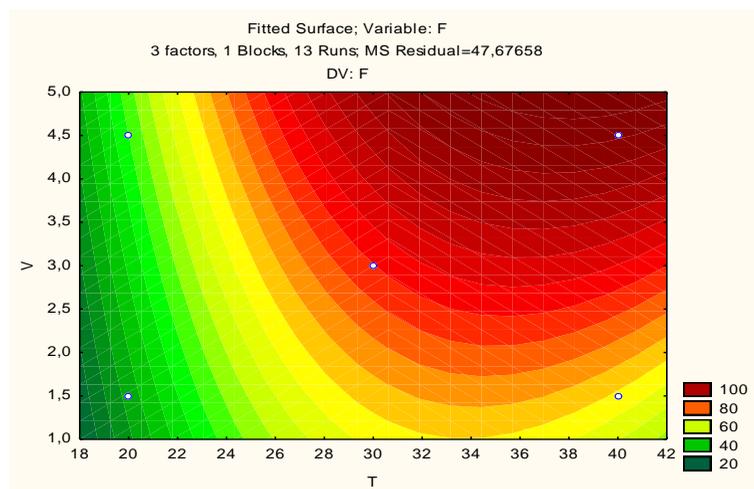


Figura 4.9. Superfície de resposta planejada para Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (3 bar).

De forma análoga à análise anteriormente feita, observa-se o efeito diretamente proporcional tanto da temperatura quanto da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado do caldo. Isto indica que um aumento do fator, leva a um aumento da resposta, ou seja, do fluxo permeado.

Podemos observar pela curvatura na resposta de temperatura, a comprovação do efeito quadrático apresentado pela análise de variância (ANOVA). Entretanto, este efeito é amenizado pela presença de interação nesta combinação. A interação significativa apresentada para o binômio temperatura/velocidade tangencial é evidenciada pela maior velocidade em atingir o ponto máximo (mais vermelho) atenuando as fortes curvaturas observadas na superfície anterior. Portanto, tende a uma maior linearidade que a combinação anterior (temperatura/pressão transmembrana). Ainda assim, a linearidade não se apresenta nas superfícies, podendo ser comprovada pelo fato de regiões simétricas não apresentarem respostas idênticas, como exemplo, se tomarmos um ponto axial, a máxima temperatura (42°C) e média velocidade tangencial (3 m/s), teremos valores de fluxo permeado em torno de 80 kg/h.m<sup>2</sup>; sendo que em média temperatura (30°C) e máxima velocidade tangencial (5 m/s) o fluxo atinge valor superior a 90 kg/h.m<sup>2</sup>.

Enfim, geraram-se a superfície de resposta (Figuras 4.10) e a curva de contorno (Figura 4.11) para a combinação pressão transmembrana e velocidade tangencial, provenientes dos ensaios realizados com a membrana cerâmica M1.

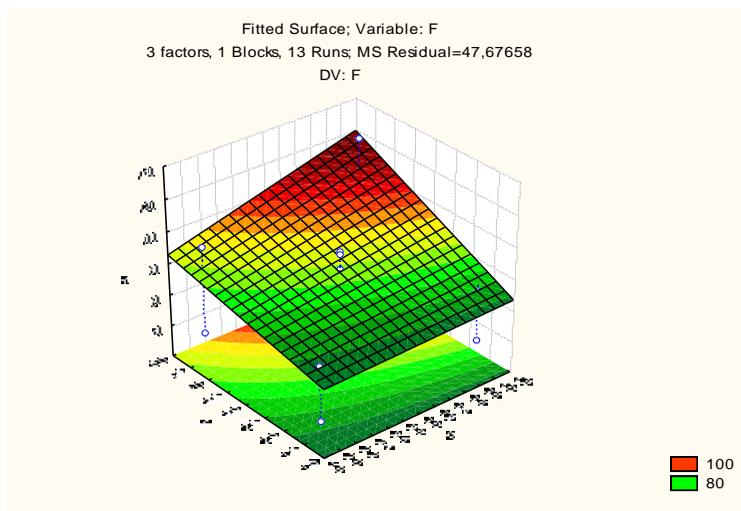


Figura 4.10. Superfície de resposta de Pressão transmembrana/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M1 (30°C).

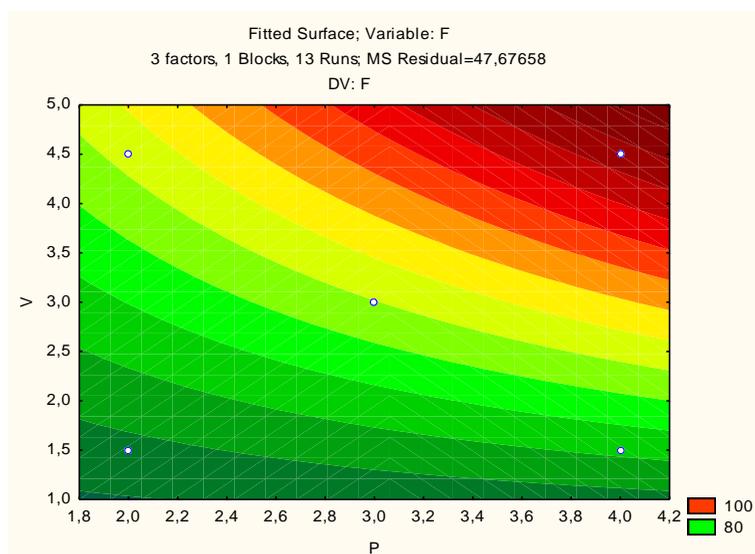


Figura 4.11. Superfície de resposta planificada para Pressão transmembrana/Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (30°C).

Ainda, devido à maior linearidade (efeitos quadráticos não significativos), as curvas amenizam-se significativamente. Pelo fato da

temperatura estar sob sua condição média de estudo (30°C) e por ser o fator de maior influência, percebe-se um estreitamento da faixa em que os demais fatores podem atuar. Assim, verifica-se que é possível obter valores de fluxo permeado superiores a 100 kg/h.m<sup>2</sup> se a microfiltração for conduzida, por exemplo, em 4 bar e 4,5 m/s, sob condições médias de temperatura, como por exemplo, 30°C.

Da mesma forma, procedeu-se à análise de resultados pelo método de superfícies de resposta para os ensaios conduzidos com a membrana polimérica de fibra oca (M2) e, quanto ao binômio temperatura e pressão transmembrana, foram geradas a superfície de resposta apresentada na Figura 4.12 e a curva de contorno de resposta apresentada na Figura 4.13.

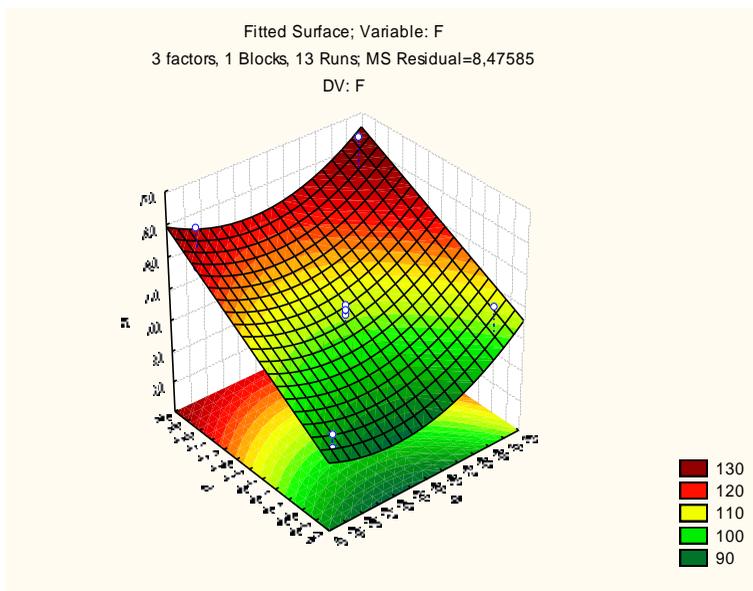


Figura 4.12. Superfície de resposta de Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (3 m/s).

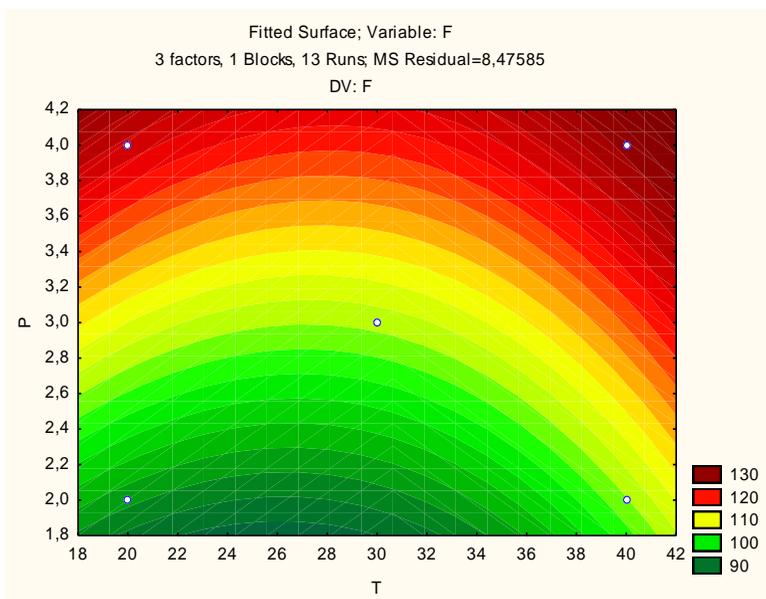


Figura 4.13. Superfície de resposta planejada para Temperatura/Pressão transmembrana x Fluxo permeado - MF em membrana M2 (3 m/s).

Neste caso, realiza-se a leitura das superfícies de resposta da mesma forma, porém cabe ressaltar que os valores iniciam-se em 90  $\text{kg/h.m}^2$ , tendo em vista que o menor fluxo obtido para a membrana de fibra oca M2 foi de 90,3  $\text{kg/h.m}^2$ . Através das referidas superfícies apresentadas, observa-se uma maior influência da pressão no sistema, com base no deslocamento da região de maior fluxo permeado (vermelha) para a região de altas pressões, praticamente não se observando influência da temperatura. Percebe-se, ainda, pela curva, o efeito quadrático da temperatura, desta vez, um efeito positivo, embora discreto.

Para a escolha de uma condição para realização da microfiltração com a membrana polimérica de fibra oca, obter-se-iam melhores respostas de fluxo permeado em altas pressões e baixas temperaturas (4 bar e 20°C) do que em baixas pressões e altas temperaturas (2 bar e 40°C), sendo os fluxos permeados maiores que 120  $\text{kg/h.m}^2$  e menores que 110  $\text{kg/h.m}^2$ , respectivamente.

A superfície de resposta (Figura 4.14) e a curva de contorno (Figura 4.15) foram geradas para a combinação da temperatura com a velocidade tangencial, resultados dos ensaios realizados na membrana polimérica M2.

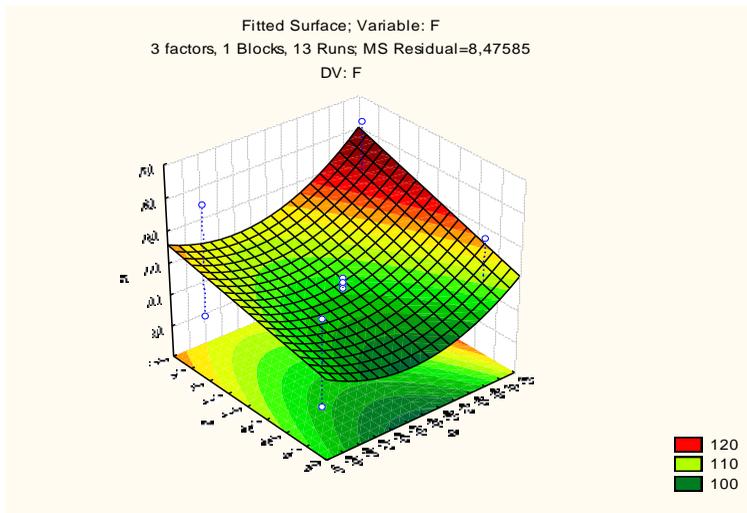


Figura 4.14. Superfície de resposta de Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (3 bar).

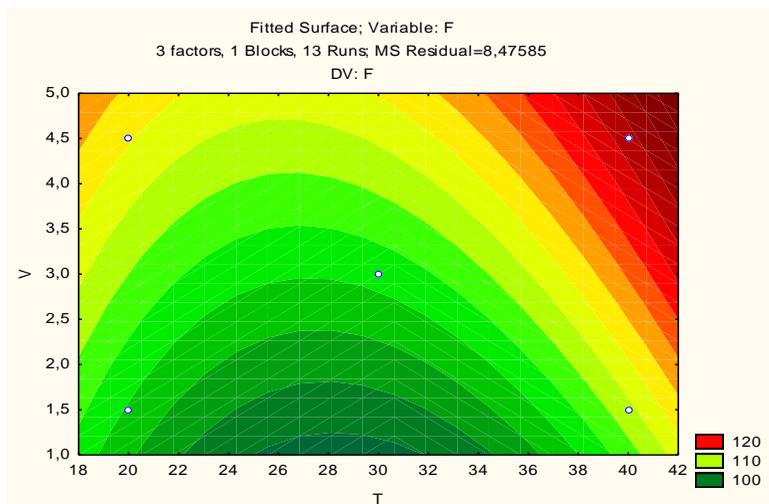


Figura 4.15. Superfície de resposta planificada para Temperatura/Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M2 (3 bar).

Observa-se o efeito diretamente proporcional tanto da temperatura quanto da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado do caldo, entretanto pelo fato do efeito mais significativo (pressão) estar fixado em seu valor médio (3 bar), não se alcança o fluxo máximo obtido (acima de  $130 \text{ kg/h.m}^2$ ). Ainda devido ao fato da pressão estar no valor médio, e sendo o fator de maior influência, pode-se observar que a faixa de atuação da temperatura e da velocidade tangencial se estreita, ou seja, não se obtém valor de fluxos nem máximos ( $136 \text{ kg/h.m}^2$ ) e nem mínimos ( $90,3 \text{ kg/h.m}^2$ ) com a pressão no ponto médio, comprovando sua forte influência sob o sistema de microfiltração com a membrana M2. Pode-se ainda perceber, pela curvatura apresentada, o efeito quadrático da temperatura atuando sob o sistema.

Por fim, gerou-se a superfície de resposta (Figuras 4.16) e a curva de contorno (Figura 4.17) para o binômio - pressão transmembrana e velocidade tangencial, originados dos ensaios realizados na membrana polimérica M2.

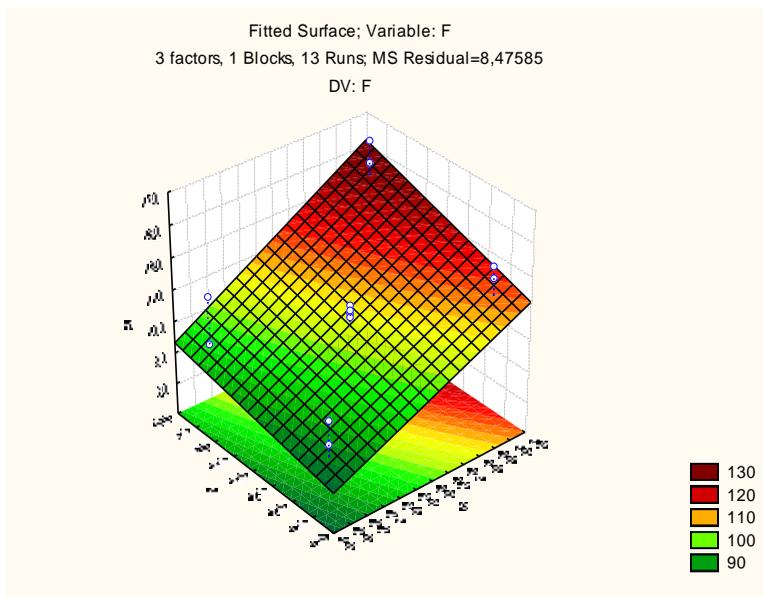


Figura 4.16. Superfície de resposta de Pressão transmembrana/Velocidade tangencial x Fluxo permeado – MF em membrana M2 (30°C).

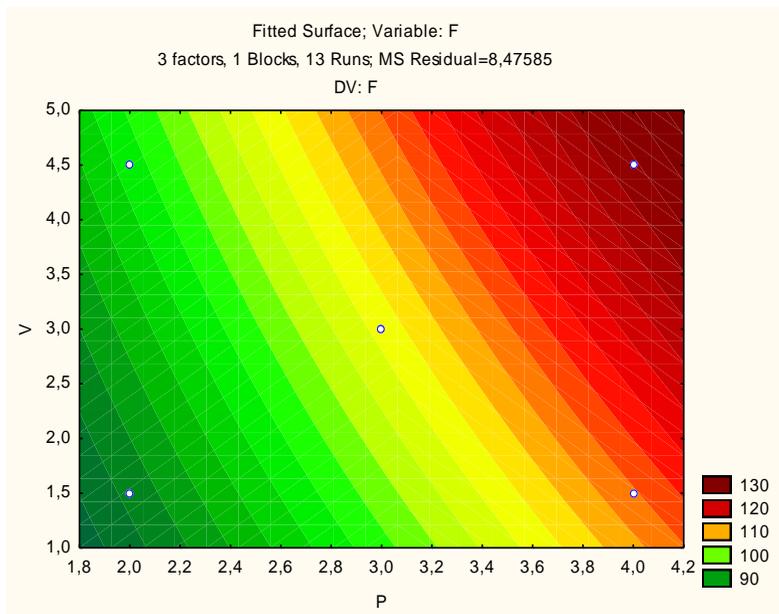


Figura 4.17 Superfície de resposta planejada para Pressão transmembrana/  
Velocidade tangencial x Fluxo permeado - MF em membrana M1 (30°C).

As superfícies apresentadas demonstram forte proximidade com a linearidade, sendo reduzidas às curvaturas geradas pelos efeitos quadráticos. As superfícies vêm comprovar os resultados apresentados pela análise de variância, onde não se obteve efeito quadrático significativo para os fatores pressão transmembrana e velocidade tangencial.

Pode-se comprovar ainda, a influência maior do efeito da pressão transmembrana, já que as curvas apresentam inclinação de forma que, se uma microfiltração for conduzida em máxima pressão transmembrana (4,2 bar) e velocidade tangencial média (3 m/s), a resposta de fluxo será maior que  $120 \text{ kg/h.m}^2$ . Se analogamente, a microfiltração for conduzida em média pressão (3 bar) e máxima velocidade tangencial (5 m/s) o valor de fluxo permeado obtido ficará em torno de  $115 \text{ kg/h.m}^2$ .

#### Estudo do Declínio de Fluxo

Neste estudo, procedeu-se à uma avaliação do declínio do fluxo permeado durante a microfiltração do caldo de cana. Foi utilizada a

condição ótima, anteriormente identificada para a membrana cerâmica M1, a fim de simular um processo contínuo, sendo os resultados de fluxo permeado apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Fluxo permeado de microfiltração de caldo de cana-de-açúcar na condição ótima (membrana M1 - 40°C, 4bar e 4,5m/s).

Tempo (min)	Massa (g)	Fluxo (kg/h.m <sup>2</sup> )
0 – 5	83,35	106,12
20 – 25	8,033	98,87
40 – 45	81,43	101,51
60 – 65	80,79	99,98
80 – 85	81	100,48
100 – 105	79,92	97,89
120 – 125	79,72	97,41
140 - 145	79,97	98,01
Fluxo médio		100,03

O fluxo médio da microfiltração do caldo de cana na membrana M1 foi de 100,03 kg/h.m<sup>2</sup>. Esse valor de fluxo permeado é bastante superior aos fluxos médios apresentados em pesquisas semelhantes. Nogueira e Venturini Filho (2007) operando com membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração obtiveram fluxos permeado de 50,21 L/h.m<sup>2</sup> e 33,16 L/h.m<sup>2</sup> para micro e ultrafiltração, respectivamente (MF em 60°C, 2 bar e 3 m/s e UF em 70°C, 3 bar e 4 m/s). Kishihara (1981). Em outros estudos de ultrafiltração de caldo de cana em membrana Amicon PM10 (10 kDa), obtiveram fluxo permeado em torno de 54 L/h.m<sup>2</sup>, após 6 horas de processamento (BALAKRISHNAN, 2000).

A queda de fluxo apresentada, do início ao final do ensaio de UF, foi de apenas 7,64%. Em ensaio similar, Ghosh (2000), também visando simular processo contínuo, realizaram ultrafiltração em condições fixas durante 2 horas e obtiveram queda de fluxo de cerca de 36%. Em

trabalho realizado por Nogueira e Venturini Filho (2007), foi observada uma queda no fluxo permeado da ordem de 30% (o fluxo reduziu de 60 L/h.m<sup>2</sup> para 40 L/h.m<sup>2</sup>) para a microfiltração e cerca de 50% (de 30 L/h.m<sup>2</sup> para 15 L/h.m<sup>2</sup>), após 130 minutos de operação do sistema.

O comportamento do fluxo permeado obtido neste trabalho é apresentado na Figura 4.18.

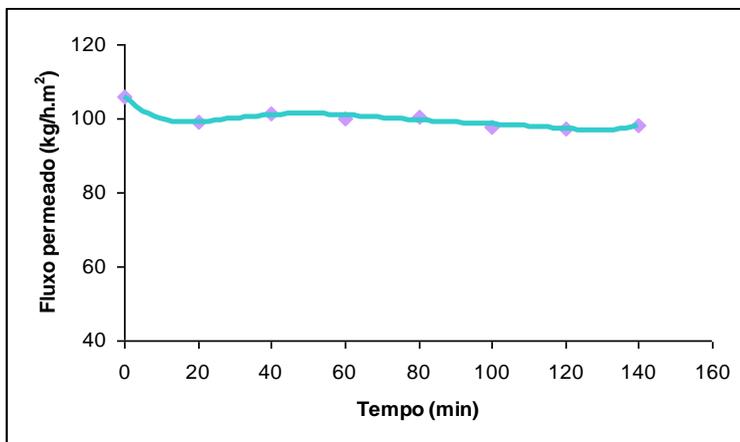


Figura 4.18. Curva de microfiltração do caldo de cana em membrana cerâmica (M1) na condição ótima (40°C, 4bar e 4,5m/s)

A queda de fluxo observada na Figura 4.18 foi pequena quando se compara com outros trabalhos encontrados na literatura, citados anteriormente. As resistências ao fluxo de massa que se estabelecem normalmente em todos os processos de filtração, foram observadas apenas discretamente no presente trabalho. Isto indica o bom desempenho da membrana e a escolha correta das condições operacionais – temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial.

Em trabalho, já citado anteriormente, realizado por Ghosh (2000), estes autores conseguiram fluxo de permeado para o caldo da ordem de 22-23 L/h.m<sup>2</sup>, que reduziu para 5 L/h.m<sup>2</sup> após 7 horas de operação, utilizando membranas de ultrafiltração de polissulfona e polietersulfona em pH ~7 e 50°C. No trabalho destes autores, a queda de fluxo permeado teve comportamento exponencial desde o início da ultrafiltração até 2 horas de processo. A partir daí o módulo foi esvaziado e alimentado com caldo fresco, onde a queda exponencial do fluxo permeado se repetiu. Estes autores mencionam, ainda, que,

especialmente em altas pressões, observa-se com o aumento do tempo de operação, um aumento do material rejeitado na superfície da membrana devido, provavelmente, à formação de uma camada secundária de filtração, seguida da queda do fluxo permeado inicial.

De acordo com o definido por Battacharya *et al.* (2001), acerca dos períodos identificados de queda de fluxo permeado, definidos como “termo curto” e “termo longo”, o termo curto seria o período inicial onde se observa, na curva da Figura 4.18, a brusca redução de fluxo permeado, redução esta de cerca de 5%. Após este período, a camada polarizada formada na superfície da membrana tende a se estabilizar, cessando a queda de fluxo permeado, mantendo-se praticamente constante por 2 horas e 20 minutos (140 minutos). Este período é denominado o “termo longo” de queda de fluxo onde pode se observar queda, porém bastante discreta.

De forma geral, a redução de fluxo apresentada no presente estudo, é muito inferior quando comparada às típicas quedas de fluxo permeado para micro e ultrafiltração de caldo de cana, apresentadas em outros trabalhos encontrados na literatura.

#### Análises físico-químicas

As análises físico-químicas indicam a qualidade do caldo clarificado através das membranas. Assim, a Tabela 4.5 apresenta os resultados das análises físico-químicas para as amostras de caldo pré-filtrado (A), amostras de caldo clarificado na membrana M1 (B) e caldo clarificado na membrana M2 (C).

Tabela 4.5. Resultado das análises físico-químicas do caldo de cana-de-açúcar.

Parâmetro	A	B	C
pH	5,42	5,54	5,24
°BRIX	12,3	11,2	21,5
pol	12	11	19
cor	6,778	0,0465	0,1269
turbidez	4,918	0,0153	0,0520
pureza	0,89	0,98	0,84

Pela análise de °Brix percebe-se a discrepância entre o valor do caldo microfiltrado na membrana M2 (amostra C) das demais amostras (microfiltrada em M1 – amostra B e pré-filtrado – amostra A). Dessa forma, deduz-se que o volume de caldo utilizado nos ensaios de microfiltração na membrana M2 não foi o mesmo utilizado nos ensaios de microfiltração com a membrana M1. Assim, os parâmetros decorrentes destes serão obtidos somente para a membrana M1. Quanto aos valores de índice de sacarose, a manutenção destes é importante durante a clarificação. Do contrário se estabelece uma perda econômica no processo. A pureza nos dá idéia de quanto do caldo é verdadeiramente sacarose, assim, indica pureza em termos de sacarose, tendo sido os valores obtidos (todos acima de 80%) bastante favoráveis.

A Figura 4.19 apresenta uma fotografia feita do caldo pré-filtrado e do caldo microfiltrado através da membrana cerâmica M1.



Figura 4.19. Fotografia retirada das amostras de caldo pré-filtrado (esquerda) e caldo clarificado na membrana cerâmica M1 (direita).

Como pode ser observado, o permeado obtido é claro e límpido, livre de matéria suspensa visível. A efetiva remoção de turbidez do caldo é confirmada através da redução de 98,9% neste parâmetro para a membrana M1 (comparação entre as amostras C e A); e em especial, para a MF em membrana cerâmica, sendo esta de 99,7% (comparação entre as amostras B e A).

Os resultados de redução de turbidez são discretamente menores que os valores obtidos por Nogueira e Venturini Filho (2007), sendo estes de 99,98% para MF 99,99% para UF em membranas cerâmicas. Entretanto, os valores de remoção de turbidez são bastante superiores aos encontrados para o processo convencional de clarificação (93%) e superiores aos apresentados por Balakrishnan *et al.* (2000) para os processos de UF em membrana polimérica (96%).

Da mesma forma, a efetiva remoção de cor é confirmada para a MF em membrana polimérica, sendo esta de 98,13% (comparação entre as amostras C e A); e para a MF em membrana cerâmica, de 99,31% (comparação entre as amostras B e A). Estes valores de remoção de cor foram significativamente maiores do que aqueles obtidos por Nogueira e Venturini Filho (2007), que conseguiram uma remoção de 97,25% de cor na microfiltração e 98,57% na ultrafiltração.

Vale ressaltar que o processo de inversão da sacarose ocorre preferencialmente sob condições de elevadas temperaturas e baixos valores de pH, e não sofre qualquer influência durante o processo de clarificação através de membranas, desde que sejam mantidas as condições adequadas de pH e temperatura. Dos valores de °BRIX e pol, obtidos nas análises físico-químicas, e da pureza determinada pela equação (3.2), derivam os termos aumento de pureza, retenção de açúcares, de não açúcares e de °BRIX, sendo os mesmos obtidos pelas Equações (3.3) a (3.6) e apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Indicadores do processo de MF do caldo puro.

Indicador	Membrana M1
Aumento de pureza	1
Retenção de açúcares (%)	0
Retenção de não-açúcares (%)	85
Retenção de °BRIX (%)	8,94

O aumento de pureza indica quanto foi possível aumentar a pureza do caldo, em termos de sacarose, com o processo proposto e neste caso, obteve-se um aumento de 1 ponto de pureza, valor satisfatório, já que, segundo Ghosh (2000), pelo processo convencional

de clarificação obtém-se valor de aumento de pureza entre 0,5 e 1. Quanto à retenção de açúcares, esse parâmetro é indesejado, visto indicar a retenção de soluto na membrana. Como a intenção é que a sacarose esteja no permeado, o valor nulo encontrado é apropriado. A rejeição de não açúcares permite quantificar a retenção da membrana, tendo sido bastante satisfatória (85% de rejeição de compostos que não açúcar) e a rejeição de °BRIX indica quanto de sólidos dissolvidos totais foram perdidos no processo de microfiltração, tendo sido igualmente o valor de 8,94%, satisfatório.

#### 4.3.2 Microfiltração do caldo calado

Foram realizados ensaios de microfiltração do caldo “calado” sob as condições de pH 7 (Calado I) e pH 8 (Calado II) utilizando-se a membrana cerâmica (M1), onde os fluxos permeados foram obtidos em triplicata. Os resultados destes ensaios, para o caldo adicionado de “leite de cal” antes da MF, são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Fluxo permeado para o caldo adicionado de “leite de cal”.

Amostra	Fluxo M1 (kg/h.m <sup>2</sup> )
Calado I	88,80
Calado I	92,88
Calado I	93,92
Calado II	95,16
Calado II	94,32
Calado II	93,40
Fluxo médio	93,08

Os valores médios dos fluxos permeados, inferiores aos daqueles obtidos nos ensaios conduzidos em pH entre 5 e 6, demonstram a calagem não ter apresentado influência significativa sobre o fluxo permeado para a membrana utilizada no presente estudo, uma vez que o fluxo médio para o caldo calado (na condição ótima) foi de 93,08

kg/h.m<sup>2</sup> e para o caldo puro, na mesma condição foi de 100,03 kg/h.m<sup>2</sup>, mesmo após 2 horas de operação.

Para o processo de clarificação convencional, recomenda-se a adição de “leite de cal” até que o caldo de cana atinja pH 11 para remover a máxima quantidade de não açúcares e precursores de cor (MATHUR; BALAKRISHNAN 2000).

Balakrishnan (2000) obteve respostas diferentes durante a ultrafiltração de caldo de cana puro (pH 5,3 - 5,7) e de caldo calado (pH 7,5 e 8,5) utilizando-se membranas poliméricas. O fluxo permeado nos valores de pH mais altos foi significativamente maior que aqueles em pHs mais baixos. Os autores mencionam uma maior qualidade do caldo clarificado em pHs baixos, porém observaram uma acentuada queda de fluxo permeado, reduzindo-se a 7,2 L/h.m<sup>2</sup>, após 2 horas de processo.

Estudos disponíveis na literatura confirmam uma baixa filtrabilidade do caldo em pH ácido, porém ela aumenta significamente a pH 7,5. Atribui-se esse aumento de fluxo permeado (20 a 50%) à carga induzida na conformação de purezas protéicas que pode ter efeito na filtrabilidade.

Neste estudo, pode-se concluir que o processo de calagem, bastante utilizado para elevação do pH na indústria açucareira, torna-se desnecessário se a clarificação for realizada com as membranas utilizadas neste estudo, o que tem um importante significado econômico. Ainda, segundo Balakrishnan (2000) e Ghosh (2000), o caldo clarificado deve ser mantido em pH entre 6,95 e 7,05 para a etapa subsequente de obtenção do açúcar (evaporação), demonstrando ser industrialmente desejável que a clarificação ocorra em pH próximo ao natural do caldo.

#### 4.3.3 Análises físico-químicas

As mesmas análises físico-químicas realizadas para o caldo não adicionado de “leite de cal” foram realizadas para o caldo “calado”, apresentadas na Tabela 4.8. A amostra D refere-se ao caldo pré-filtrado “calado”, a amostra E ao caldo “calado” microfiltrado na membrana M1 e a amostra F ao caldo “calado” microfiltrado na membrana M2.

Tabela 4.8. Resultado das análises físico-químicas do caldo “calado”.

Parâmetro	D	E	F
pH	7,36	6,92	6,82
°BRIX	15	14	13,3
pol	13	13	13
Cor	5,258	0,0645	0,1275
Turbidez	3,4800	0,0220	0,0382
Pureza	0,87	0,93	0,98

O permeado obtido da microfiltração de caldo “calado” é também bastante claro e limpo, livre de matéria suspensa visível. A confirmação de remoção de turbidez é dada pelos percentuais de redução para a MF em membrana polimérica de 98,9% (comparação entre as amostras F e D); e em especial, para a MF em membrana cerâmica, de 99,37% (comparação entre as amostras E e C). Comparando-os ainda aos resultados obtidos por Nogueria e Venturini Filho (2007), (99,98% para MF 99,99% para UF), com os obtidos no processo convencional de clarificação (93%) e com os obtidos por Balakrishnan (2000) (96%), são ainda satisfatórios.

Da mesma forma, a efetiva remoção de cor, é confirmada para a MF em membrana polimérica, sendo esta de 97,57% (comparação entre as amostras F e D); e mais fortemente para a MF em membrana cerâmica, de 98,77% (comparação entre as amostras E e D). São, portanto, comparáveis aos valores obtidos por Nogueira e Venturini Filho (2007), (97,25% de remoção de cor na microfiltração e 98,57% na ultrafiltração).

Percebe-se uma leve queda de sólidos solúveis totais (°BRIX de 15 par 13), de pH e manutenção dos índice de sacarose (pol) para as amostras de microfiltração na membrana M1 e M2, o que é desejável.

Da mesma forma que foi realizado para as análises de caldo puro, obteve-se os indicadores de qualidade do processo através das equações (3.3) a (3.6), sendo apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Indicadores do processo de MF de caldo calado.

Indicador	Membrana M1	Membrana M2
Aumento de pureza	6	11
Rejeição de açúcares (%)	0	0
Rejeição de não-açúcares (%)	50	85
Rejeição de °BRIX (%)	6,67	11,33

O aumento de pureza demonstra uma maior eficiência do processo conduzido com a membrana M2 (11 pontos, contra 6 obtidos pelo processo com a membrana M1). A rejeição de açúcares foi a mesma apresentada para o caldo puro, sendo nula. A rejeição de não açúcares foi um tanto baixa para o processo de microfiltração na membrana M1, revelando retenção de apenas 50% dos não açúcares presentes no caldo. A rejeição de °BRIX, em concordância com os demais parâmetros obtidos, mostrou-se maior para a membrana M2 (11,33%) e menor para a membrana M1 (6,67%), sendo estes valores satisfatórios.

#### 4.4 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Os resultados dos ensaios de ultrafiltração realizados utilizando-se a membrana polimérica de PVDF, são apresentados sob a forma de curvas de fluxo permeado versus o parâmetro (fator) avaliado - temperatura, pressão transmembrana e velocidade tangencial. A Figura 4.20 mostra o comportamento do fluxo permeado da membrana M4 frente à temperatura de operação.

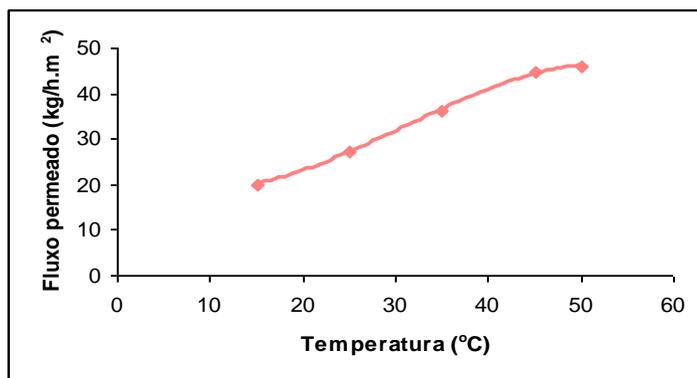


Figura 4.20. Ultrafiltração do caldo frente a temperatura (2 bar; 0,102 m/s).

Pelas mesmas razões quando se utilizou a membrana de microfiltração, o aumento de temperatura favoreceu o fluxo permeado do caldo de cana utilizando-se a membrana M3. Por exemplo, à temperatura de 15°C a membrana polimérica (PVDF) apresentou fluxo de 20 kg/h.m<sup>2</sup>, aumentando para 46 kg/h.m<sup>2</sup> quando a temperatura foi ajustada para 50°C.

Um aumento de fluxo permeado de caldo de cana, com aumento de temperatura, foi também observado por Ghosh (2000), quando estes autores obtiveram um fluxo permeado de 22,1 e 24,4 L/h.m<sup>2</sup> operando em 42 e 63°C, respectivamente, com membranas de PS e PES de 40kDa operando a 3 bar.

Na Figura 4.21 é mostrado o efeito da pressão transmembrana sobre o fluxo permeado, para a membrana de ultrafiltração.

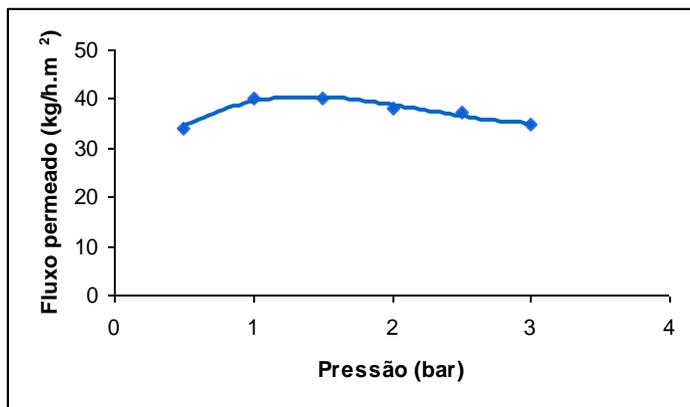


Figura 4.21. Ultrafiltração do caldo frente a pressão (30°C; 0,102 m/s).

Neste caso, a resposta do fluxo permeado de caldo de cana para a membrana M3, ao aumento da pressão transmembrana, não foi proporcional. Observou-se um fluxo permeado de 34,0 kg/h.m<sup>2</sup> em pressão de 0,5 bar, aumento deste a 40 kg/h.m<sup>2</sup> em pressão de 1 e 1,5 bar e seqüencial queda, retornando quase ao fluxo inicial (34,7 kg/h.m<sup>2</sup>) quando a pressão foi ajustada para 3 bar. Este comportamento pode ser devido a pressões muito baixas para sistemas de ultrafiltração, onde normalmente se opera com pressões transmembrana entre 3 e 8 bar. O aumento de pressão muitas vezes acaba por aumentar a colmatção, e em baixas velocidades de operação – como no caso deste estudo de

0,102 m/s – não há força suficiente para remoção dos depósitos formando a camada secundária de filtração.

Segundo Ghosh (2000) pesquisas já demonstraram a presença de fino material particulado, denominado bagacilho, na superfície das membranas utilizadas em ensaios de micro e ultrafiltração de caldo de cana-de-açúcar, formando uma camada que passa a ser comprimida a maiores pressões aplicadas. Este fenômeno foi igualmente observado por Kishihara (1989) (apud Ghosh (2000)), quando operaram com membranas cerâmicas de  $0,05\mu\text{m}$  em pressões de 2 - 23 bar e velocidade tangencial de 5,5 m/s.

A Figura 4.22, mostra o efeito da velocidade tangencial sobre o fluxo permeado.

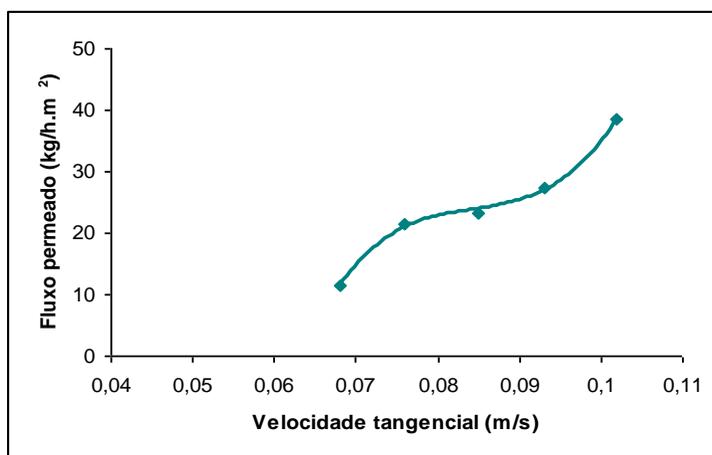


Figura 4.22. Ultrafiltração do caldo frente a velocidade tangencial (30°C; 2bar).

Como esperado, a velocidade tangencial favorece o fluxo permeado. Em velocidades tangenciais mais baixas, 0,068 m/s, a membrana polimérica M3 apresentou fluxo de  $11,33 \text{ kg/h.m}^2$  sendo elevado a  $38,67 \text{ kg/h.m}^2$  quando a velocidade tangencial foi ajustada para 0,102 m/s. Essa comportamento pode ser atribuído à redução da camada de polarização e da colmatação em velocidades tangenciais mais altas.

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Ghosh (2000) que mostraram um aumento de fluxo permeado (de  $30 \text{ L/h.m}^2$  para  $60 \text{ L/h.m}^2$ ) quando da redução do canal de filtração de membranas

tubulares, já que ao promoverem a redução do canal, promoviam, na verdade, o aumento da velocidade tangencial (de 0,1 para 0,2 m/s).

Entretanto, Balakrishnan (2000) em seus ensaios de ultrafiltração de caldo de cana em membranas poliméricas de polisulfona e poliétersulfona, observaram que um aumento da velocidade tangencial (de 0,57 m/s até 1,04 m/s) levou a uma redução discreta no fluxo permeado. Os autores trabalharam com pressões de 0,38 a 1,95 bar e temperatura de 45°C, durante 6 horas de operação. Desta forma, verifica-se que, podem estar envolvidos outros fenômenos que afetam o fluxo permeado, como a natureza do suco de cana e das características da própria membrana utilizada.

#### 4.5 ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO

Alguns ensaios foram conduzidos no sentido de se verificar a possibilidade da pré-concentração do caldo de cana clarificado, utilizando-se uma membrana de nanofiltração. Os resultados de fluxo permeado em função do tempo de filtração são apresentados na Figura 4.23.

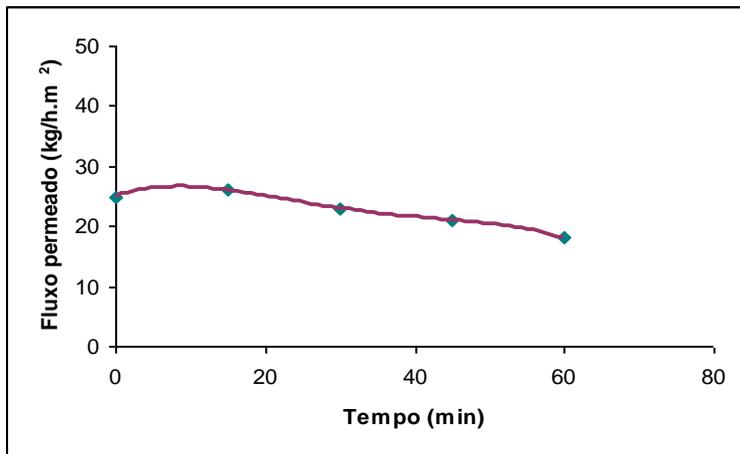


Figura 4.23. Curva de nanofiltração do caldo de cana clarificado, em membrana polimérica de PVDF (M4) (25°C, 7 bar)

Verifica-se que os valores de fluxo permeado são inferiores àqueles obtidos nos processos de micro e ultrafiltração em razão do menor diâmetro de poros da membrana de nanofiltração. Além disto, este menor fluxo justifica-se pela utilização de uma célula de filtração operando com fluxo perpendicular, que mesmo dotada de agitação, leva à formação de uma torta que oferece uma resistência adicional ao fluxo de massa. Finalmente, por limitação da célula de nanofiltração, a máxima pressão transmembrana foi de 7 bar. À pressões maiores, da ordem de 10 a 15 bar, provavelmente o fluxo permeado seria maior.

O comportamento da curva de fluxo permeado é característica de uma curva de filtração, com uma queda de fluxo no decorrer do processo. Para confirmação da retenção dos sólidos solúveis pela membrana (grande parte constituída de sacarose), foram realizadas análises de °BRIX nas amostras de permeado. A primeira das amostras (tempo = 0) apresentou °BRIX = 1,5 e todas as demais amostras apresentaram °BRIX = 0,5. Estes resultados são bastante favoráveis quanto à retenção de açúcares pela membrana, indicando uma retenção de pelo menos 96% de sacarose. Entretanto, para viabilidade industrial, seria desejável que o fluxo permeado fosse maior e que a retenção fosse muito próxima de 100%, evitando-se perdas de sacarose no permeado. Certamente estas condições estariam mais perto de serem atendidas utilizando-se uma nanofiltração tangencial e com parâmetros operacionais otimizados – pressão transmembrana, temperatura e velocidade tangencial.

#### 4.6 ÍNDICE DE COLMATAÇÃO

Para a microfiltração conduzida sob a condição identificada como ótima para o caldo de cana de açúcar, o índice de colmatação foi de 14,25%, sendo este valor bastante inferior aos encontrados em trabalhos semelhantes, já que o tipicamente encontrado é em torno de 50% para ultrafiltração de caldo de cana (BALAKRISHNAN, 2000). Balakrishnan (2000) em ensaios de UF com membranas de polietersulfona e polissulfona, obteve índices de colmatação da ordem de até 80 – 90%. Ghosh (2000) também obteve valores de índice de colmatação de 73,4% para UF de caldo em módulo espiral de membrana de polissulfona e polietersulfona.

A limpeza promovida na membrana cerâmica de ultrafiltração mostrou-se efetiva, visto os fluxos iniciais terem sido restabelecidos, como pode ser observado na Figura 4.24.

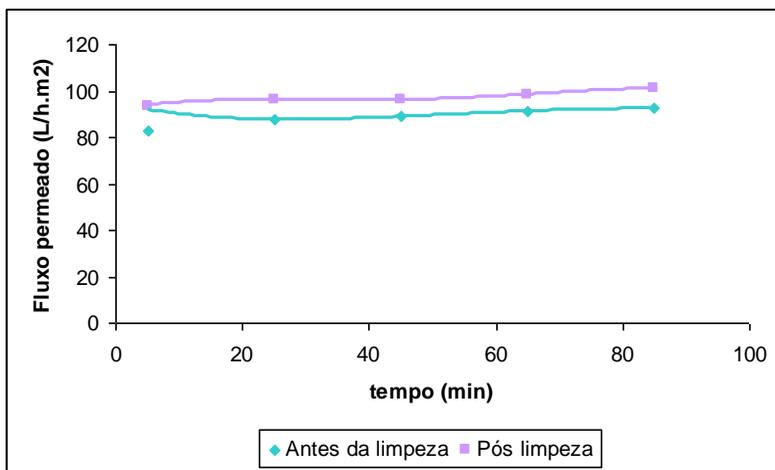


Figura 4.24. Curvas de permeabilidade de água pura antes a após a limpeza (membrana cerâmica de ultrafiltração).

O fluxo após a limpeza mostrou-se superior ao fluxo antes da mesma. Dessa forma, o processo de limpeza adotado mostra-se viável, porém requer estudos mais aprofundados para avaliação dos fatores que levaram a um aumento de permeabilidade à água, podendo ter ocorrido alterações na superfície da membrana, alterações estas que podem ser desejáveis ou não, já que podem permitir a passagem de compostos indesejados. A efetividade da limpeza da membrana cerâmica de ultrafiltração indica a possibilidade de aplicação do processo adotado na membrana cerâmica de microfiltração.

#### 4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De forma geral, os processos com membranas propostos teriam um custo de instalação de cerca de R\$ 500,00/m<sup>2</sup>. O custo é elevado, porém no processo convencional são requeridos diversos equipamentos, como misturadores de cal, aquecedores do caldo, dosadores (fosfato, leite de cal, dióxido de enxofre e polieletrólitos), decantadores, e

evaporadores. Assim, provavelmente o custo de instalação do sistema de membranas fique bastante próximo do custo de instalação do processo convencional. De qualquer forma, os custos de operação dos processos com membranas são bastante baixos, já que são processos físicos, não requerendo a grande quantidade de aditivos para clarificação do caldo (cal, fosfato, dióxido de enxofre e os polieletrólitos), todos representando custos significativos no processo produtivo.

Para instalação de um sistema de microfiltração industrial utiliza-se uma aproximação econômica conhecida no mercado de membranas seletivas, como sendo de R\$ 500.00/m<sup>2</sup> de membranas de microfiltração instaladas.

Os resultados obtidos para a microfiltração realizada após a “calagem” do caldo são importantes do ponto de vista econômico. Os resultados de fluxo não apresentam diferença significativa, parecendo desnecessária a calagem do caldo, entretanto, os resultados de qualidade do permeado, são mais expressivos para o caldo microfiltrado “calado”. Estudos posteriores com testes estatísticos são indicados para tal conclusão.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram ser possível clarificar caldo de cana-de-açúcar por microfiltração nas membranas de estudo, cerâmica e polimérica de fibra oca e por ultrafiltração em membrana polimérica;

As membranas de microfiltração e a de ultrafiltração foram capazes de reter compostos de cor e de turbidez do caldo de cana pré-filtrado em níveis superiores aos apresentados pelo processo convencional de clarificação;

Os fluxos de permeado apresentados são satisfatórios frente aos anteriormente declarados na literatura;

Todos os parâmetros de operação estudados apresentam efeitos significativos e diretamente proporcional ao fluxo permeado para ambas as membranas de microfiltração;

O principal efeito sobre a membrana cerâmica foi a temperatura e sobre a membrana polimérica foi a pressão transmembrana;

Pelas superfícies de resposta obtidas é possível localizar o nível de cada binômio (entre os fatores  $T$ ,  $P$ ,  $V_t$ ) que apresenta o fluxo permeado desejado;

Os efeitos dos parâmetros de estudo ( $T$ ,  $P$ ,  $V_t$ ) foram diretamente proporcionais também para a microfiltração em membrana polimérica;

Os resultados prévios de nanofiltração demonstram ser possível pré-concentrar o caldo clarificado por nanofiltração em membrana polimérica;



## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar com profundidade as resistências estabelecidas no processo;
- Realizar ensaios de microfiltração de longa duração, aproximando-se do processo contínuo;
- Avaliar a influência do processo de retrolavagem na membrana cerâmica;
- Comparar os custos de instalação e operação da clarificação com membranas e o processo convencional
- Avaliar a influência do congelamento do caldo de cana-de-açúcar na reologia do mesmo



## 7. REFERÊNCIAS

ÁLCOOL: demanda crescente exige mais eficiência na produção. **Química e derivados**, fev/2006.

BALAKRISHNAN, M.; DUA, M.; BHAGAT J.J. Effect of operating parameters on sugarcane juice ultrafiltration: results of a field experience. **Separation and Purification Technology**, v.19, p. 209-220, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BATTACHARYA, P.K.; SHILPI AGARWAL, S. De; RAMA GOPAL, U.V.S. Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 247-259, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Boletim da ABNT**, Projeto de Normas de Açúcar - NB – 84, 4, 27 (1956) 30-42.

CARTIER, S.; THEOLEYRE, M.A.; LANCRENON, X.; DECLoux, M., Membranes technology in the sugar industry, In: Workshop on Separation Processes in the Sugar Industry, 1996, Louisiana, **Proceedings of the S.P.S.I.** Louisiana: M.A. CLARKE, 1996.

CISSE, M.; VAILLANT, F.; PEREZ, A.; DORNIER, M.; REYNES, M. The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. **International Journal of Science and Technology**, v. 40, p. 105-116, 2005.

CREES, O.L. Pilot scale ultrafiltration of clarified juice. **Sugar Journal**, New Orleans, v. 49, n. 8, p. 17-19, 1987.

DIEESE – Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos, 2007.

ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE ALAGOAS. **Manual de Técnicas de Laboratório e Fabricação de açúcar de cana**. Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1975.

GEKAS, V.; HALLSTROM, B.; TRAGARDH, G.; Food and diary applications: the state of art. **Desalination**, v. 53, p. 95-95, 1985.

GHOSH, A.M.; BALAKRISHNAN, M. Pilot demonstration of sugarcane juice ultrafiltration in an Indian sugar factory. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 143-150, 2003.

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

GONÇALVES, E.M. **Análise da MF tangencial do xarope de açúcar cristal e aplicação do seu modelo matemático para a suspensão de sólidos em água**. Botucatu, 1999. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Campus de Botucatu, 1999.

GUIMARÃES, N. Anotações de Visita Técnica à Companhia Melhoramentos do Norte do Paraná, CMNP, Jacarezinho, Novembro de 2006. Comunicação verbal.

HERVÉ, D.; LANCRENON, X.; ROUSSET, F. Production of refined sugar at the cane sugar mill. **Sugar y Azucar**, New Cork, v. 90, n. 5, p. 40-45, 1995.

HYGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Tradução de Irmtrud Miocque, São Paulo: Mestre Jou, 1977.

JIMENES, P. **Setor sucroalcooleiro e a segurança no trabalho**, CIPA: Caderno Informativo de Prevenção de Acidentes, 334, 2007.

KISHIHARA, S.; FUJII, S.; KOMOTO, M. **Ultrafiltration of cane juice: influence of flux and quality of permeate**, International Sugar Journal, v. 83, p. 35-35, 1981.

KREITH, F.; BOHN, M. S. **Princípios de transferência de calor**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

LEGAZ, M.E.; PEDROSA, M.M.; DE ARMAS, R.; MARTINEZ, M.M.; VICENTE, C. Soluble glycoproteins from sugar cane juice analyzed by high-performance liquid chromatography and fluorescence emission, **Journal of Chromatography: A**, v. 697, p. 329-335, 1995.

MATHUR, R.B. **Handbook of Cane Sugar Technology**, New Delhi: Oxford and IBH Publishing Co, 1986.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2003.

- MOTTA, M. **Introdução aos processos de separação por membrana**, Apostila, Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química, 2006.
- NIELSEN, W.K.; KRIESTEN, S.; MADSEN, R.F. Prospects and possibilities in the application of membrane filtration systems within the beet and sugar industry. **Sugar Technology**, v. 9, p. 52-52, 1982.
- NOGUEIRA, A.M.P.; VENTURINI FILHO, W.G. Clarificação de caldo de cana por micro e ultrafiltração: comprovação de viabilidade técnica em experimentos preliminares. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 1, p. 57-62, 2007.
- NOGUEIRA, A.M.P.; VENTURINI FILHO, W.G. Ultra e microfiltração de licor de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p. 305-311, 2005.
- PESSOA JR, A.; KILIKIAN, B. V. **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. Barueri: Manole, 2005.
- PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- PRATI, P.; MORETTI, R.H.; CARDELLO, H.M.A.B. Elaboração de bebida composta por mistura de garapa parcialmente clarificada estabilizada e sucos de frutas ácidas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 147-152, 2005.
- RODRIGUÉZ, E.Z.; RIVAS, E.O.; CÁNOVAS, G.V.B. Effect of membrane pore size on quality of ultrafiltered apple juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 663-667, 2001.
- ROUVET, F.; FIATY, K.; LAURENT, P.; LIOU, J.K. Modelling and simulation of membrane fouling in batch ultrafiltration on pilot plant. **In: Computers & Chemical Engineering**, v. 22, S901-S904, 1998.
- SAHA, N.K.; BALAKRISHNAN, M.; ULBRICHT, M. Polymeric membrane fouling in sugarcane juice ultrafiltration: role and juice polysaccharides. **Desalination**, v. 189, p. 59-70, 2006.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

NEPA – UNICAMP, **Tabela brasileira de composição de alimentos**, Versão II – 2 ed. Campinas: NEPA – Universidade Estadual de Campinas, 2006.

REMARIN, A. **Condições operacionais na hidrólise enzimática da lactose em reator a membrana**, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLoux, M.; REYNES, M. Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 83-90, 2001.

VERCELLOTTI, J.R.; CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A. Sugarcane components that affect efficiency of membrane filtration: identification and removal. In: INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGARCANE TECHNOLOGISTS. **Proceedings** New Delhi, 1999.

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