

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**COMPARAÇÃO ENTRE BEBIDAS ELABORADAS COM CALDO DE
CANA CLARIFICADO POR DIFERENTES MÉTODOS E
ADICIONADO DE SUCO DE MARACUJÁ**

Rosa Maria Cripa Moreno

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sueli T. D. de Barros

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil
Janeiro de 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Rosa Maria Cripa Moreno perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 24 de Janeiro de 2007.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Sueli Teresa Davantel de Barros
Orientadora


Prof^a Dr^a Eliane Rodrigues dos Santos Gomes
Membro


Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro

MORENO, ROSA MARIA CRIPA

Comparação entre Bebidas Elaboradas com Caldo de Cana Clarificado por Diferentes Métodos e Adicionado de Suco de Maracujá. [Paraná] 2007

XVII, 98 p., 29,7 cm (PEQ/UEM, Dr.Sc., Engenharia Química, 2006)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ.

1. Elaboração de Bebida com Caldo de Cana e Suco de Maracujá.

PEQ/UEM II. Título (série)

Aos meus pais, Hélio e Ivone,

Aos meus irmãos, Francisco e Leticia,

À minha avó, Romilda,

Aos meus tios, Guiomar e Milton,

A todos que já passaram pela minha vida e deixaram
saudades,

Com muito carinho,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Á Deus.

À Minha família, tão especial, pela força, conselhos, carinho e amor.

À professora Sueli, pela orientação, pelo apoio, pelo incentivo, e pela amizade, que tanto contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores Elisabete e Nehemias, pelo apoio, amizade e preciosas discussões e sugestões.

Aos alunos de iniciação científica Thais, Gustavo, Thiago, Lais e Renata pela contribuição durante a execução da parte experimental.

Aos amigos conquistados ao longo desta caminhada e a todos os já me acompanhavam antes.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UEM.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa que foi de suma importância para a realização desta pesquisa.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho

UM DIA VOCÊ APRENDE QUE:

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma.

E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança.

E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas.

E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança.

E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão.

Depois de um tempo você aprende que o sol queima se ficar exposto por muito tempo.

E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam...

E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que falar pode aliviar dores emocionais.

Descobre que levam anos para construir confiança e apenas segundos para destruí-la e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida.

Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias.

E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida.

E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher.

Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendermos que os amigos mudam, percebe que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos.

Descobre que as pessoas com que você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa, por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pois pode ser a última vez que a vejamos.

Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos.

Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que se pode ser.

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que se quer ser e que o tempo é curto.

Aprende que não importa aonde já chegou, mas onde está indo. Mas se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve.

Aprende que, ou você controla seus atos, ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, entretanto as conseqüências... Aprende que paciência requer muita prática.

Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando você cai é uma das poucas que o ajudam a levantar-se.

Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou.

Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha.

Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens, poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso.

Aprende que quando se está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não te dá o direito de ser cruel.

Descobre que só por que alguém não o ama do jeito que você quer que ame, não significa que esse alguém não o ama com tudo o que pode, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar ou dizer isso.

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado.

Aprende que não importa em quantos pedaços o seu coração foi partido, o mundo não pára para que você o conserte.

Aprende que o tempo não é algo que possa voltar atrás. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores.

E você aprende que realmente pode suportar... Que realmente é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.

Que a vida realmente tem valor diante da vida. E que nossas dúvidas são traídas e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

COMPARAÇÃO ENTRE BEBIDAS ELABORADAS COM CALDO DE CANA CLARIFICADO POR DIFERENTES MÉTODOS E ADICIONADO DE SUCO DE MARACUJÁ

AUTOR: ROSA MARIA CRIPA MORENO

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. SUELI T. D. DE BARROS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E-46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 24 de janeiro de 2007. 98 p.

RESUMO

O caldo de cana, popularmente conhecido como garapa, é uma bebida de grande aceitação pelo consumidor brasileiro e é normalmente comercializado por vendedores ambulantes em misturas com sucos de frutas ácidas. Como a garapa é um produto perecível é necessário o desenvolvimento de tecnologias que promovam a estabilidade da bebida por maiores períodos de tempo.

O trabalho teve como objetivo comparar físico-química, microbiológica e sensorialmente dois métodos de clarificação do caldo de cana, o método convencional modificado por Prati e Moretti, 2004 e com membranas, com adição de suco de frutas ácidas.

Os ensaios de clarificação foram realizados utilizando-se membranas cerâmicas, em módulo tubular. Foi avaliado a influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo como o diâmetro médio de poros das membranas, a pressão transmembrana e a temperatura do caldo de cana.

A pressão transmembrana de 2 bar e a temperatura de 35°C mostraram ser as mais indicadas para a microfiltração do caldo de cana, com a membrana de diâmetro de poro de 0,4µm, para ser consumido como bebida, pois nessas condições a membrana apresentou melhor desempenho acompanhado de maior fluxo. O fluxo médio para a membrana de 0,4µm, obtido a 35°C e 2 bar foi de 133,26 Kg/h*m².

Os resultados das análises físico-químicas mostraram que ambos os métodos foram capazes de remover as partículas coloidais, produzindo um caldo límpido e com redução na cor. Microbiologicamente ambas bebidas apresentaram-se adequadas ao consumo.

Os resultados das análises sensoriais indicaram que a bebida preferida foi o caldo de cana clarificado pelo método convencional adicionado de suco de maracujá a 7,5%.

COMPARISON BETWEEN BEVERAGE ELABORATED WITH CLARIFIED SUGARCANE JUICE BY DIFFERENT METHODS AND ADDED OF PASSION FRUIT JUICE

AUTHOR: ROSA MARIA CRIPA MORENO

SUPERVISORS: PROF^a. DR^a. SUELI T. D. DE BARROS

Master Dissertation; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790, BL E56 – 9; CEP: 87020-900, Maringá – PR –Brazil, presented on 24th January 2007. 98 p.

ABSTRACT

Sugarcane juice, popularly known as *garapa*, is a beverage highly appreciated by the Brazilian population and the street vendors usually sell it in mixtures with acid fruit juices. As the *garapa* is highly a perishable product is necessary the development of technology that promote the stability of the beverage for larger periods of time.

The objective of this study was compared physical-chemical, microbiological and sensory two sugarcane juice clarification methods, the conventional method modified by Prati and Moretti, 2004 and with membranes, with addition of acid fruit juice.

The experiments for clarification of sugarcane juice were carried out tubular ceramic membranes. The influence of important parameters for the development of the process like the pore size of membranes, transmembrane pressure, and the temperature were evaluated.

The transmembrane pressure of 2 bar and the temperature of 35°C showed to be the more indicated for the sugar cane juice microfiltration, with ceramic membrane of 0,4µm, to be consumed as beverage, because in those conditions the membrane presented good performance with the large permeate fluxes. The average flux for the ceramic membrane of 0,4µm, obtained to 35°C and 2 bar was of 133,26 Kg/h*m².

The results of the physical-chemical analyses showed that both methods were capable to remove the colloidal particles, producing a limpid sugar cane juice and with reduction in the color. Microbiologically both beverage came appropriate to the consumption.

The results of the sensorial analyses indicated that the favorite beverage was the sugar cane juice clarified by conventional method with increased passion fruit juice to 7,5%.

ÍNDICE

I	INTRODUÇÃO	1
II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1	CANA-DE-AÇÚCAR	4
II.1.1	A cana-de-açúcar na antiguidade	4
II.1.2	A chegada ao Brasil	4
II.2	CALDO DE CANA	6
II.2.1	Constituição do caldo de cana	6
II.2.1.1	<i>Constituintes nitrogenados</i>	7
II.2.1.2	<i>Colóides</i>	8
II.2.1.3	<i>Minerais</i>	9
II.2.1.4	<i>Compostos que conferem cor</i>	10
II.2.1.5	<i>Outros constituintes</i>	11
II.2.2	Considerações gerais sobre o caldo de cana (garapa).....	11
II.3	MÉTODO CONVENCIONAL DE CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA 12	
II.3.1	Clarificação do caldo de cana para o consumo direto	18
II.4	PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANA	18
II.4.1	Morfologia	19
II.4.2	Caracterização	20
II.4.3	Processos	20
II.4.4	Processos onde o gradiente de pressão é a força motriz.....	22
II.4.4.1	<i>Microfiltração (MF)</i>	22
II.4.4.2	<i>Ultrafiltração (UF)</i>	23
II.4.4.3	<i>Nanofiltração (NF)</i>	24
II.4.4.4	<i>Osmose Inversa (OI)</i>	24
II.4.5	Módulos e operação de membranas.....	26
II.4.6	Operação nas membranas	27
II.4.7	Fenômenos que limitam o fluxo de permeado	28
II.4.8	Vantagens do uso dos processos com membranas	30
II.4.9	Aplicação dos processos com membranas na clarificação do caldo de cana 31	
II.5	IQP – ÍNDICE DE QUALIDADE DO PERMEADO.....	33
II.6	ESTABILIZAÇÃO – USO DE ADITIVOS	33
II.6.1	Aditivos	34
II.6.1.1	<i>Antioxidantes</i>	36
II.6.1.2	<i>Conservadores</i>	37
II.6.2	Sucos de frutas ácidas.....	39
II.6.2.1	<i>Suco de Limão</i>	39
II.6.2.2	<i>Suco de Abacaxi</i>	40
II.6.2.3	<i>Suco de Maracujá</i>	41
II.6.2.4	<i>Suco de acerola</i>	42
II.7	ANÁLISE SENSORIAL	42
II.8	REOLOGIA.....	44
II.9	PASTEURIZAÇÃO	45
III	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
III.1	MATÉRIA-PRIMA	49
III.1.1	Outros Materiais	50
III.2	CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA COM MEMBRANAS	50

III.2.1	Unidade Experimental	50
III.2.2	Ensaio de Clarificação do Caldo de Cana-de-açúcar	51
III.2.2.1	<i>Procedimento experimental</i>	52
III.2.3	Limpeza das Membranas	55
III.2.4	Pasteurização do retido	56
III.2.5	Reconstituição do permeado.....	56
III.3	MÉTODO CONVENCIONAL MODIFICADO POR PRATI E MORETTI (2002) 56	
III.4	MÉTODOS ANALÍTICOS	57
III.4.1	°Brix	57
III.4.2	Pol	57
III.4.3	Cor ICUMSA.....	58
III.4.4	pH	59
III.4.5	Açúcares redutores	59
III.4.6	Turbidez.....	59
III.4.7	Viscosidade.....	59
III.5	ANÁLISE SENSORIAL	60
III.6	ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS.....	61
III.7	ESTUDO VIDA DE PRATELEIRA.....	61
IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
IV.1	GRUPO 1 – ANÁLISE SENSORIAL.....	63
IV.2	GRUPO 2 – MICROFILTRAÇÃO DO CALDO DE CANA.....	67
IV.2.1	Desempenho do fluxo de permeado na microfiltração	68
IV.2.2	Efeito do diâmetro médio de poros das membranas sobre o fluxo de permeado	70
IV.2.3	Efeito da pressão transmembrana	71
IV.2.4	Caracterização do caldo e cálculo do IQP	72
IV.2.5	Efeito da Temperatura sobre o Fluxo de Permeado	74
IV.2.6	Cálculo do IQP	76
IV.2.7	Estudo Reológico.....	77
IV.3	GRUPO 3 – COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, MICROBIOLÓGICA E SENSORIAL ENTRE OS DOIS MÉTODOS DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA	80
IV.3.1	Análise sensorial.....	82
IV.4	GRUPO 4 – ESTUDO DA VIDA DE PRATELEIRA	85
V	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	87
VI	BIBLIOGRAFIA.....	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Composição média da cana-de-açúcar.....	5
Tabela II.2 – Principais constituintes da cana-de-açúcar	5
Tabela II.3 – Composição centesimal do caldo de cana.....	6
Tabela II.4 – Distribuição dos compostos nitrogenados constituintes da garapa.....	8
Tabela II.5 – Concentrações (%) dos minerais presente no caldo de cana.....	9
Tabela II.6 – Processos comerciais de separação por membranas (HABERT et al., 1997)	21
Tabela II.7 – Diferentes tipos de módulos atualmente utilizados em escala industrial.....	27
Tabela III.1 – Condições operacionais para avaliação da influência da pressão transmembrana e do diâmetro de poro na clarificação do caldo de cana com membranas, na temperatura de 20°C.	52
Tabela III.2 – Condições operacionais para avaliação da influência da temperatura na clarificação do caldo de cana com a membrana 0,4 µm.....	54
Tabela III.3 – Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas nas amostras.....	62
Tabela III.4 – Total de análises realizadas	62
Tabela IV.1 – Número de consumidores por nota para o caldo com o suco de limão	64
Tabela IV.2 – Número de consumidores por nota para o caldo de cana com o suco de acerola.....	64
Tabela IV.3 – Números de consumidores por notas para o caldo de cana com o suco de maracujá.....	64
Tabela IV.4 – Números de consumidores por notas para o caldo de cana com o suco de abacaxi.....	65
Tabela IV.5: Fluxo médio de água deionizada permeada com a membrana limpa na microfiltração.....	68
Tabela IV.6 – Fluxos médios do permeado (Kg/h*m ²) na temperatura de 20°C	70
Tabela IV.7 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,2 µm e 20°C.....	72
Tabela IV.8 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,4 µm e 20°C.....	73
Tabela IV.9 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,6 µm e 20°C.....	73
Tabela IV.10 – Avaliação dos parâmetros para o calculo do IQP das membranas na microfiltração do caldo de cana.....	74
Tabela IV.11 – Índice de qualidade do permeado, a 20°C.....	74
Tabela IV.12 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana de 0,4 µm e 2 bar de pressão transmembrana nas diferentes temperaturas.....	76
Tabela IV.13 – Desempenho da membrana 0,4µm e 2 bar de pressão nos ensaios com diferentes temperaturas.....	76
Tabela IV.14 – Valores de IQP para a membrana 0,4µm e 2 bar de pressão para as diferentes condições de temperaturas	77
Tabela IV.15- Características físico-químicas do caldo de cana obtido da clarificação pelos dois métodos.....	81
Tabela IV.16 – Estudo microbiológico da bebida obtida pelos dois métodos	81
Tabela IV.17- Número de provadores por nota para o atributo sabor.....	82
Tabela IV.18 – Número de provadores por nota para o atributo cor.....	82
Tabela IV.19 – Números de provadores por notas para o atributo impressão global.....	83
Tabela IV.20 – Características físico-químicas da bebida obtida, utilizando-se o método de microfiltração.....	85

Tabela IV.21 – Características físico-químicas da bebida obtida, utilizando-se o método convencional de PRATI (2004) para a clarificação.....	85
Tabela IV.22 – Resultado da análise microbiológica da bebida durante a vida de prateleira	86

INDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Esquema geral do tratamento de caldo misto (GONÇALVES, 2006).	13
Figura II.2 – Transporte de diferentes espécies através de uma membrana (HABERT et al, 1997).	19
Figura II.3 – Classificação das membranas quanto à morfologia (HABERT <i>et al.</i> , 1997). 19	
Figura II.4 – Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI (HABERT <i>et al.</i> , 1997).	25
Figura II.5 – Esquema de filtração tangencial (HABERT et al., 1997)	28
Figura II.6 – Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT <i>et al.</i> , 1997).	29
Figura II.7 – Esquema de duas lâminas a uma distância y sob uma tensão de cisalhamento constante	44
Figura III. 1 – Fluxograma I para a escolha do suco de fruta e sua concentração.....	48
Figura III.2 – Fluxograma II – descrição das etapas 2 a 7 do trabalho.	49
Figura III.3 – Esquema representativo do módulo de micro/ultrafiltração – NETZCH.....	51
Figura IV.1 – Aceitabilidade favorável, % dos provadores que deram notas de 9 a 6, do caldo de cana com os sucos de maracujá, limão, acerola e abacaxi.	66
Figura IV.2 – Aceitabilidade do caldo de cana com os sucos de maracujá, limão, abacaxi e acerola.....	66
Figura IV.3 – Aceitabilidade do caldo de cana com as três concentrações de suco.....	67
Figura IV.4 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,2 µm a 20°C, para diferentes pressões.....	68
Figura IV.5 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,4 µm a 20°C para diferentes pressões.....	69
Figura IV.6 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,6 µm a 20°C para diferentes pressões.....	69
Figura IV.7 – Fluxos médios de permeado na MF do caldo de cana, para as membranas com diferentes diâmetros de poro, a 20°C.....	71
Figura IV.8 – Fluxos médios de permeado, na MF do caldo de cana, para as membranas com diferentes pressões, a 20°C.	72
Figura IV.9 – Fluxos de permeado na MF do caldo de cana, da membrana 0,4 µm a 2 bar, nas temperaturas de 20 e 35°C.	75
Figura IV.10 – Fluxos médios da membrana 0,4 µm a 2 bar, nas temperaturas de 20 e 35°C	75
Figura VI.11 - Reograma do caldo in natura	78
Figura IV.12 – Reograma do caldo retido na microfiltração.....	79
Figura IV.13 – Reograma do permeado na microfiltração	80
Figura IV.14 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo sabor.	83
Figura IV.15 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo cor	84
Figura IV.16 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo impressão global.....	84

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar, de nome científico *Saccharum officinarum*, é uma das seis espécies do gênero *Saccharum*, gramíneas altas provenientes do Sudeste Asiático. (WIKIPÉDIA, 2006). É constituída por caldo de cana e fibras, sendo o caldo a matéria prima real. Por um processo de esmagamento do caule da cana-de-açúcar retira-se o caldo de cana, que é uma bebida popularmente conhecida como garapa.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar seguido por Cuba, Índia, México, China, Filipina, Austrália, África do Sul, Estados Unidos da América, República Dominicana e Formosa (LUCCHESI, 2001). A safra de 2005/2006 foi de 431,4 milhões de toneladas. (JORNAL CANA, 2006)

A produção nacional da safra de cana-de-açúcar em 2006/2007 está estimada em 469,8 milhões de toneladas. É a maior da história, superando em 8,9% a safra do biênio anterior (Tribuna do Mato Grosso, 2006).

A garapa é uma bebida rica em minerais como potássio, fósforo, ferro, magnésio, sódio, cloro e cálcio, que pode ser consumida pura ou com adição de suco de frutas para se ter uma melhor qualidade sensorial. A única contra-indicação dessa bebida é para diabéticos devido a grande quantidade de açúcar em sua constituição.

O caldo de cana desperta o interesse de pesquisadores nos dias atuais, por ser uma bebida popular muito apreciada e possuir a propriedade de repor rapidamente a energia, por causa dos seus açúcares - sacarose, glucose e frutose. Cada copo de 240 ml de caldo de cana simples, sem aditivos, tem 202 calorias, segundo dados da UNESP (2006). Nutricionistas afirmam que é um ótimo hidratante, rico em carboidratos, ferro e vitaminas, bom para ser consumido após a prática de esportes para reposição de minerais e água. É especialmente indicado para anêmicos e hipertensos e alguns pesquisadores dizem que o caldo de cana é um ótimo afrodisíaco (PRATTI, 2004).

A industrialização da garapa tem se revelado um negócio lucrativo tanto para comercialização no mercado interno como para a exportação. Para que isso ocorra há necessidade de se obter um processo visando sua estabilização por um maior período de

tempo, pois é um produto extremamente perecível, seja por sua elevada concentração de açúcar, ou pelas más condições higiênico-sanitárias na sua obtenção. Minutos após a sua extração, o caldo de cana adquire coloração bastante escura devido à oxidação de seus componentes (especialmente, clorofila e polifenóis), tornando o produto com aspecto desagradável aos possíveis consumidores.

Um dos processos indicados para viabilizar a industrialização do caldo de cana é a clarificação, e esta pode ser obtida através de dois métodos: o método convencional adaptado para o consumo e o método de separação com membranas.

Do ponto de vista da clarificação, é necessário remover os constituintes que são responsáveis pela opacidade e cor do caldo. São eles: proteínas (albumina), colóides (polissacarídeos como dextrana), sais (cinzas), pigmentos naturais (clorofila), pectina e compostos resultantes de reações químicas no caldo de cana (sacaretina) (JENKINS, 1966).

No método convencional, a clarificação do caldo por simples decantação é impossível, pois tal produto constitui-se num sistema coloidal complexo, no qual os colóides apresentam diferentes pontos isoelétricos (LEME JR. e BORGES, 1965). Esse processo de clarificação ocorre, então, através da coagulação, floculação e precipitação dos colóides e substâncias corantes, eliminadas por posterior decantação e filtração, ou seja, forma-se um precipitado insolúvel que absorve e arrasta tais constituintes do caldo de cana. A floculação pode ser obtida por uma mudança de pH do meio, utilizando-se reagentes químicos, e pelo aquecimento (STUPIELLO, 1987; KOBLITZ e MORETTI, 1999).

Já a metodologia utilizada no processo de clarificação por membranas é a microfiltração, que está sendo muito usada na indústria alimentícia para a clarificação e esterilização, substituindo as técnicas convencionais. A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica, sendo o processo indicado para retenção de materiais em suspensão e emulsão, além de esterilizar o produto à temperatura ambiente. Apresenta uma série de vantagens tais como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e de “scale-up” e redução do consumo de produtos químicos. A vantagem da microfiltração do caldo de cana é a obtenção de um caldo natural, sem a adição de produtos químicos, pois a membrana em processo físico.

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho foi a comparação entre os dois métodos de clarificação do caldo de cana: utilizando membranas e o método convencional modificado por PRATI e MORETTI, 2002.

Os objetivos específicos foram: Definir, através da análise sensorial, qual o suco de fruta (abacaxi, acerola, limão ou maracujá) e sua concentração (5, 7,5 ou 10%) será usado para compor a mistura com o caldo de cana clarificado. Definir a melhor condição de trabalho para a microfiltração, ou seja, qual o diâmetro de poro das membranas (0,2; 0,4 ou 0,6 μ m), qual pressão (1, 2 ou 3 bar) e qual a temperatura (20 ou 35°C) dará maior fluxo com melhor qualidade. Após definida a melhor condição de trabalho da microfiltração, comparar físico-química, microbiológica e sensorialmente com o método convencional (procedimento descrito por PRATI e MORETTI, 2002). E estudar a vida de prateleira dos produtos obtidos por ambos os métodos por um período de um 1 mês.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 CANA-DE-AÇÚCAR

II.1.1 A cana-de-açúcar na antiguidade

O primeiro contato com uma planta que seria associada intimamente com a essência da doçura, a cana-de-açúcar, foi na Nova Guiné. De lá foi levada para a Índia, à região do Golfo de Bengala, de onde se tem os mais antigos registros sobre a sua existência.

Desconhecida no Ocidente, a cana-de-açúcar foi observada por alguns generais de Alexandre “O Grande” em 327 a.C e mais tarde, no séc. XI, durante as Cruzadas. Os árabes em sua trajetória de conquistas introduziram seu cultivo no Egito no séc. X e pelo Mar Mediterrâneo, em Chipre, na Sicília e na Espanha. Credita-se aos egípcios, dedicados que eram à química, o desenvolvimento do processo de clarificação do caldo de cana, pelo uso de cinzas e compostos de origem vegetal e animal e o desenvolvimento dos métodos de cozimento, que resultavam em um açúcar de alta qualidade para a época. As informações e evidências dessas técnicas são quase inexistentes, pois a produção de açúcar era um grande segredo. Nessa época o açúcar era consumido exclusivamente por reis e nobres na Europa, que a adquiriam de mercadores venezianos e genoveses que detinham o monopólio de seu comércio, pois mantinham relações comerciais desde a época do Império Romano com o oriente, que era a fonte de abastecimento do açúcar (JORNAL CANA, 2006).

II.1.2 A chegada ao Brasil

Oficialmente, foi Martim Affonso de Souza que em 1532 trouxe a primeira muda de cana ao Brasil e iniciou seu cultivo na Capitania de São Vicente. Lá ele próprio construiu o primeiro engenho de açúcar, denominado de "Governador" e depois "São Jorge dos Erasmos". Mas foi efetivamente no Nordeste do Brasil, principalmente nas Capitánias

de Pernambuco e da Bahia que os engenhos de açúcar se multiplicaram, expandindo-se para a região Sudeste onde sua produção se concentraria, inicialmente, nas imediações do Rio de Janeiro e em São Vicente. A cana-de-açúcar desempenhou notória função na evolução histórica do Brasil sob o aspecto infra-estrutural e socioeconômico. A condição climática tropical do país era favorável, e permitiu a formação de grandes latifúndios monocultores que se conservaram por séculos, fundamentando a economia nacional até o século XX. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo destaque em produção os estados de São Paulo, Alagoas e Paraná. (JORNAL CANA, 2006).

Do ponto de vista industrial, a cana é constituída de fibra e caldo (água, açúcares e sólidos solúveis), sendo este último a matéria prima real (principal). A fibra é todo o material insolúvel em água e o caldo é o conjunto da água, açúcares e de todos os sólidos solúveis. Na Tabela II.1, temos a composição média da cana e na Tabela II.2, os principais constituintes da cana de açúcar.

Tabela II.1 – Composição média da cana-de-açúcar

Composição	Teor (%)
Água	65 – 75
Açúcares	11 – 18
Fibras	8 – 4
Sólidos solúveis	12 – 23

Fonte: COPERSUCAR, 2006

Tabela II.2 – Principais constituintes da cana-de-açúcar

Constituintes	Sólidos solúveis (%)
Açúcares	75 a 93
Sacarose	70 a 91
Glicose	2 a 4
Frutose	2 a 4
Sais	3,0 a 5,0
De ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
De ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Canas	0,3 a 0,6
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes	3 a 5

Fonte: COPERSUCAR, 2006.

II.2 CALDO DE CANA

O caldo extraído da cana, conhecido popularmente como garapa, apresenta-se como uma suspensão coloidal cuja cor varia de verde escuro a marrom. Essa coloração resulta da presença de substâncias como clorofila, antocianinas, xantofilas e carotenos. A opacidade é causada por colóides, proteínas, pentosanas e sais inorgânicos. Encontramos ainda, no caldo, gomas, albuminas e partículas insolúveis, como terra e bagacilho (MARAFANTE, 1993).

O caldo de cana desperta o interesse de pesquisadores nos dias atuais, por ser uma bebida bastante apreciada, rica em minerais, especialmente indicada para anêmicos, hipertensos e praticantes assíduos de atividades físicas, pois possui a propriedade de repor rapidamente a energia, pelo fato de possuir grande quantidade de açúcar na sua composição.

II.2.1 Constituição do caldo de cana

A garapa é constituída basicamente por água e sólidos totais dissolvidos, destacando-se entre estes, os açúcares tais como a sacarose (em maior proporção), glucose e frutose. Na tabela II.3 está descrita a composição centesimal do caldo de cana.

Tabela II.3 – Composição centesimal do caldo de cana

Constituintes	Teor (%)
Água	75 – 82 (média 78)
Sólidos totais dissolvidos	18 – 25 (média 22)
Açúcares	15 – 24 (média 20)
Sacarose	14,5 – 23,5 (média 20)
Glicose	0,2 – 1,0 (média 0,4)
Frutose	0,0 – 0,5 (média 0,1)
Não-açúcares	1,0 – 2,5
Orgânicos (matéria nitrogenada, gorduras e ceras, pectina, ácidos, matérias corantes)	0,8 – 1,5 (média 1,2)
Inorgânicos (cinzas, sílica, K, P, Ca, Mg, Na, S, Fe, Al, Cl)	0,2 – 0,7 (média 0,3)

Fonte: DELGADO, 1975b.

Esta bebida é caracterizada como um líquido opaco, viscoso, de cor parda ao verde escuro, apresentando uma proporção de sólidos solúveis, compreendida entre 15 e 25° Brix. Isso ocorre em função de fatores ambientais (solo e condições climáticas, tais como, temperatura e precipitação pluviométrica), planejamento agrícola (maturação, colheita, manuseio, transporte e armazenamento), pragas e doenças e a composição que varia dentro de largos limites de acordo com a variedade, idade e sanidade da cana. O pH do caldo é pouco ácido, variando entre 5 e 6, sendo mais comum o intervalo 5,2 – 5,4 (LEME JR e BORGES, 1965; DELGADO, 1975b; MARTUCCI, 1983; TOKOYA, 1995).

Estes valores de pH associados à presença de altas concentrações de açúcares tornam o caldo de cana um produto altamente perecível em termos microbiológicos.

Tal produto se constitui num sistema coloidal muito complexo, no qual o meio de dispersão é a água. Neste sistema alguns constituintes como os açúcares, as amidas e os aminoácidos, estão em dispersão molecular de difícil separação; os ácidos orgânicos e os sais minerais apresentam-se dissociados; as matérias corantes, sílica, gomas, pectinas, proteínas e partículas de cera estão em estado de dispersão coloidal. Também, pode-se encontrar em suspensão, partículas de bagaço e outras impurezas (LEME JR. e BORGES, 1965; BAYMA, 1974; DELGADO e CÉSAR, 1989; COPERSUCAR, 1994).

Geralmente, nas soluções coloidais naturais as partículas coloidais estão carregadas por íons negativos adsorvidos em sua superfície, o que é vantajoso para a clarificação do produto, pois os colóides mais facilmente complexados são os negativamente carregados (COPERSUCAR, 1994; KOBLITZ e MORETTI, 1999).

Os constituintes mais importantes para a clarificação são aqueles responsáveis pela opacidade e cor do caldo de cana (JENKINS, 1966). A maioria desses elementos pode ser removida do caldo de cana durante o processo de clarificação, com exceção dos colóides e alguns minerais como o potássio (HOING, 1973; BAYMA, 1974; DELGADO, 1975a, KOBLITZ e MORETTI, 1999).

II.2.1.1 Constituintes nitrogenados

O nitrogênio é encontrado no caldo de cana, principalmente na forma de aminoácidos e amidas (Tabela II.4), existindo relativamente menores quantidades de proteínas e outros compostos, como nitratos (DELGADO, 1975a).

Tabela II.4 – Distribuição dos compostos nitrogenados constituintes da garapa

Elemento	% do caldo	% do total de nitrogênio
Nitrogênio em albumina	0,0039	9,5
Nitrogênio em corpos nucleicos	0,0025	6,3
Nitrogênio em albuminoses	0,0021	5,3
Nitrogênio em amino-ácidos	0,0122	30,5
Nitrogênio em amidas	0,0098	24,1
Nitrogênio em amônia	0,0024	6,2
Nitrogênio em nitrato	0,0071	17,8

Fonte: HOING, 1973.

Albumina (em maiores proporções), nucleínas, albuminoses e peptoses são as proteínas encontradas no caldo. Os aminoácidos existentes em maiores proporções são: ácido aspártico, ácido glutâmico, alanina, valina, lisina, glicina e leucina. As principais amidas são asparaginas e glutamina, decompostas nos tratamentos de aquecimento e acidificação do caldo de cana (HOING, 1973; MEADE e CHEN, 1977).

Durante a clarificação ocorre eliminação quase total das proteínas e, praticamente, nenhuma dos aminoácidos livres e das amidas. A permanência das proteínas no caldo de cana, após a clarificação é prejudicial, pois tais compostos atuam como protetores dos colóides e tendem a estabilizar a matéria orgânica em suspensão (DELGADO 1975a).

As albuminas constituem os compostos nitrogenados do caldo de cana mais facilmente eliminados durante o processo de clarificação, pois pela ação simples do calor podem ser desnaturadas e então precipitadas; além disso, seu comportamento químico é influenciado pelo pH sendo que coagulam em pH= 5,5 (ponto isoeletrico) (DELGADO e CÉSAR, 1989).

Os aminoácidos e as amidas por sua vez, não são removidos pela clarificação; conseqüentemente, durante o processamento do caldo de cana pode ocorrer reação dos aminoácidos (particularmente glicina) com os açúcares redutores (*reação de Maillard*) resultando em escurecimento do produto (DELGADO, 1975a).

II.2.1.2 Colóides

Na clarificação convencional, a permanência dos colóides (gomas, polissacarídeos) no caldo de cana retarda a sedimentação das impurezas, dificultando a clarificação. O teor desses elementos é dependente da quantidade e tipo de tornos de moagem, pressão

hidráulica e quantidade de água de embebição sendo estimado em 0,02 – 0,29% (DELGADO, 1975a).

As gomas existentes são compostas por açúcares como: arabinose, xilose, galactose, glucose, manose e ramnose, com predominância da arabinose e galactose; há também as pentosanas, que estão presentes no caldo de cana na faixa de 0,02 – 0,05% do total dos constituintes. A dextrana também entra no grupo das gomas, sendo produzida pela bactéria *Leuconostoc mesenteroides* (HOING, 1973).

O caldo de cana possui colóides com pontos isoelétricos diferentes, o que dificulta sua precipitação; à temperatura ambiente a maior parte flocula em pH 7,0 – 7, 2, e a deposição do floculado elimina, por arraste, a maior parte das impurezas não dissolvidas (MARTUCCI, 1983).

II.2.1.3 Minerais

Pelo conteúdo total de cinzas observa-se que a cana é uma gramínea que absorve pouca substância mineral do solo. Os constituintes inorgânicos consistem de água e elementos dissolvidos nela, sendo que, o potássio e a sílica são os minerais mais abundantes no suco, como pode ser observado na Tabela II.5, segundo BAYMA (1974).

Tabela II.5 – Concentrações (%) dos minerais presente no caldo de cana

Constituinte	Teor (%)
Sílica	0,351
Potássio	0,158
Ácido fosfórico	0,098
Cálcio	0,018
Ácido sulfúrico	0,016
Magnésio	0,014
Sódio	0,010
Óxido de ferro	0,003
Cloro	0,002
Total	0,665

Fonte: BAYMA, 1974.

Quanto maior a proporção de cinzas no caldo de cana, maior será o consumo de enxofre (sulfitação), para se conseguir uma purificação eficiente, rápida e perfeita. Assim sendo, quanto menor o teor de cinzas de um caldo de cana, tanto melhor e mais rápida será a sua clarificação (MADOM, 1942; DELGADO, 1975a).

Em relação ao comportamento dos minerais durante a clarificação, observa-se que os fosfatos, a sílica, o magnésio e o cálcio são parcialmente removidos pelo processo. O magnésio, por exemplo, pode ser removido em grandes proporções em valores de pH 8,5 – 9,0, ou seja, acima do que é normalmente empregado no processo (MEADE e CHEN, 1977).

O cálcio pode em parte ser removido, na forma de fosfato e sulfato, ou então precipitados como silicatos, oxalatos etc.; a sílica em suspensão tende a ser removida em grande parte pela clarificação, no entanto, na forma coloidal e dissolvida, tal fato só ocorre pelo processo de carbonatação (DELGADO e CÉSAR, 1989). O potássio, o cloreto, o sódio e baixas concentrações de sulfato são pouco afetados pela clarificação, tendendo a se concentrar com o processamento em questão.

Portanto, é possível afirmar que, o teor de cinzas no caldo de cana sofre apenas uma pequena variação pelos processos usuais de clarificação, na faixa entre pH 5,5 e 8,5, sendo que, o único método eficaz neste caso é a utilização de resina intercambiadora de íons, cujo emprego pode ser limitado pelo possível entupimento das tubulações causado pelos sais (MEADE e CHEN, 1977; DELGADO e CESAR, 1989).

II.2.1.4 Compostos que conferem cor

A clorofila, xantofila, carotenos e antocianinas são pigmentos encontrados naturalmente no caldo de cana. À exceção das antocianinas, que são solúveis e separadas somente por carbonatação (tratamento do caldo de cana com ácido carbônico, adotado com pouca frequência nas usinas de cana), os demais compostos são insolúveis e facilmente removidos pelo uso de cal e aquecimento (defecação simples), seguido de filtração criteriosa (BAYMA, 1974; KOBLITZ e MORETTI, 1999).

Já, os polifenóis (taninos, sacaretina) e os compostos amino são os não-açúcares que podem vir a desenvolver coloração. Particularmente os polifenóis são muito importantes, pois podem reagir com ferro e oxigênio, formando compostos coloridos escuros (especialmente em soluções alcalinas) dificilmente removidos durante todo o processamento do caldo de cana. Também por decomposição enzimática (polifenoloxidase) dos compostos fenólicos podem ser geradas as melaninas (compostos escuros e negros). Já, os aminocompostos de coloração marrom (melanoidinas) são

formados pela reação entre aminoácidos e açúcares redutores (*reação de Maillard*). A formação do caramelo e a ocorrência de produtos de decomposição de algumas hexoses (frutose e glucose), podem também contribuir para o aumento de cor do caldo em processamento (HOING, 1973; BAYMA, 1974; DELGADO, 1975a).

O caramelo, as melanoidinas e as melaninas formadas são substâncias de alto peso molecular que se apresentam em solução coloidal no caldo de cana, portanto estão sujeitas à remoção por floculação de colóides (KOBLOITZ e MORETTI, 1999).

II.2.1.5 Outros constituintes

O teor de pectina é estimado em 0,1%, e o de pectato de cálcio na faixa de 0,01% a 0,015%, em relação ao total dos constituintes do caldo de cana. As pectinas são parcialmente separadas pela clarificação, e também, em condições de calagem (pH 8,0) a maioria delas pode ser removida como pectato de cálcio (HOING, 1973; BAYMA, 1974; DELGADO e CÉSAR, 1989).

Há probabilidade de ocorrência da enzima pectinesterase no caldo de cana, apesar de não existir nenhum estudo realizado sobre o assunto. Sua inativação é desejada, pois ao desdobrar as pectinas em ácidos pécticos e pectínicos ocorre alteração da viscosidade e separação das fases do líquido em questão.

II.2.2 Considerações gerais sobre o caldo de cana (garapa)

O caldo de cana é uma bebida muito apreciada no Brasil, sendo consumida na forma pura ou em mistura com sucos de frutas ácidas como limão, abacaxi, maracujá, entre outras. É comercializada na rua por vendedores ambulantes denominados de “garapeiros” em condições higiênico-sanitárias muitas vezes não satisfatórias.

As más condições higiênico-sanitárias de obtenção do caldo de cana e sua elevada concentração de açúcar são fatores que tornam o produto altamente perecível devendo ser consumido imediatamente após sua extração.

Devido á oxidação dos constituintes do caldo de cana durante a extração, a bebida escurece e conseqüentemente, tem sua qualidade depreciada, sendo então rejeitada pelo

consumidor. Portanto, uma alternativa para se obter um consumo por um período de tempo mais prolongado, é a clarificação parcial do caldo mantendo sua turbidez característica. Esta pode ser obtida através de dois métodos: o método convencional e o método de separação com membranas, que são abordados a seguir.

II.3 MÉTODO CONVENCIONAL DE CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA

Como o caldo de cana se apresenta como um sistema coloidal complexo, no qual os colóides apresentam diferentes pontos isoelétricos, portanto a clarificação por simples decantação não é possível de ser realizada (LEME JR. e BORGES, 1965).

A coagulação, floculação e precipitação dos colóides e substâncias corantes são as reações que promovem a clarificação do caldo, 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 (STUPIELLO, 1987; KOBLITZ e MORETTI, 1999).

A defecação simples (usa-se apenas cal e aquecimento para obtenção de açúcar bruto), e a sulfo-defecação (antes do tratamento com cal e aquecimento, ocorre adição de anidrido sulfuroso (SO_2) ao caldo para a fabricação de açúcar cristal branco) são os dois modelos de clarificação que predominam no Brasil (KOBLITZ, 1998).

O processo convencional de clarificação do caldo de cana para obtenção de açúcar, conforme mostrado na Figura II.1, segue uma seqüência de etapas que visam à eliminação da maior quantidade de impurezas. Os objetivos da clarificação do caldo são:

- Remover impurezas em suspensão;
- Evitar a inversão da sacarose;
- Evitar a destruição dos açúcares redutores;
- Diminuir o teores de não-açúcares;
- Aumentar a pureza do caldo;
- Produzir caldo limpo e transparente (baixa turbidez e cor);
- Obter o mínimo de lodo;

- Obter o mínimo de cálcio no caldo.

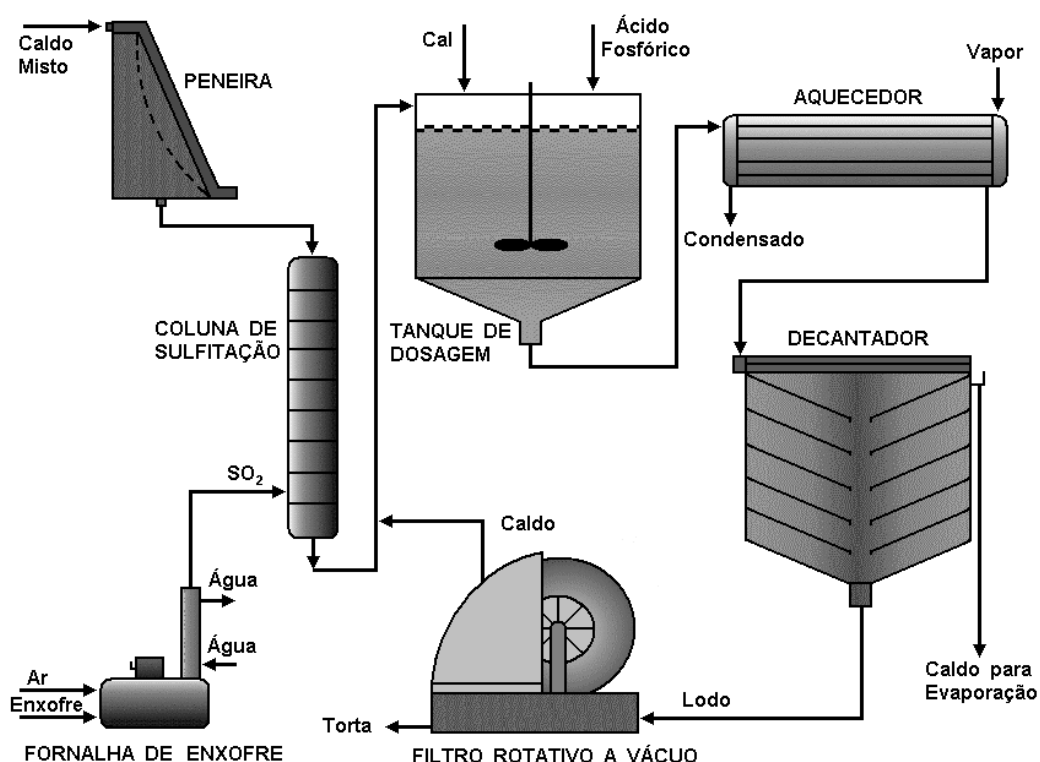


Figura II.1 – Esquema geral do tratamento de caldo misto (GONÇALVES, 2006).

O caldo de cana obtido no processo de extração apresenta uma quantidade e qualidade variável de impurezas, que podem ser solúveis ou insolúveis. O tratamento primário objetiva a máxima eliminação das impurezas insolúveis (areia, argila, bagacilho, etc.), cujos teores variam de 0,1% a 1%. A eliminação deste material beneficia o processo e aumenta a eficiência e a vida útil dos equipamentos instalados, contribuindo também para a obtenção de produtos finais de melhor qualidade. O equipamento básico utilizado neste tratamento é formado por:

— Cush-cush

O cush-cush é constituído por peneiras fixas com aberturas de 0,5 mm a 2 mm, localizado bem próximo da moenda, e tem por objetivo eliminar o material mais grosseiro em suspensão (bagacilho). O material retido, constituído principalmente de caldo e bagacilho, retorna por meio de rasps entre o primeiro e o segundo terço da moenda, ou mesmo antes do primeiro terço.

— Peneiras

Atualmente, o peneiramento do caldo é realizado por diferentes tipos de peneiras (DSM, rotativa, vibratória), que utilizam telas de vários modelos e aberturas (0,2mm a 0,7mm), com uma eficiência da ordem de 60% a 80%. Também retorna à moenda o material retido.

— Separadores de areia

Este equipamento é formado, basicamente, por um tanque (retangular ou cilíndrico) que utiliza o princípio de sedimentação para eliminação das partículas mais pesadas (areia). O material sedimentado é removido por raspas e descarregado na lavoura em áreas de sacrifício.

— Hidrociclones

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na diferença de densidades sólido/líquido: ao ser aplicada, a força centrífuga separa a areia e a argila do caldo. Em alguns casos, consegue-se obter uma eficiência de separação acima de 90% para partículas de até 40 μ .

Apesar do tratamento preliminar citado, o caldo de cana contém, ainda, impurezas menores, que podem ser solúveis, coloidais ou insolúveis. Assim, o tratamento químico visa principalmente à coagulação, à floculação e à precipitação destas impurezas, que são eliminadas por sedimentação. É necessário, ainda, fazer a correção do pH para evitar inversão e decomposição da sacarose.

O Tratamento químico é formado por:

— Sulfitação do caldo

Consiste na absorção do anidrido sulfuroso (SO₂), pelo caldo, baixando o seu pH original a 3,8-4,2. A sulfitação é realizada usualmente em uma coluna de absorção que possui, em seu interior, pratos perfurados. O caldo é bombeado na parte superior da torre e desce por gravidade através dos pratos em contracorrente com o anidrido sulfuroso gasoso, aspirado por um exaustor ou ejetor instalado no topo da coluna. Devido à grande solubilidade do anidrido sulfuroso na água, pode se obter uma absorção de até 99,5% com este equipamento.

O anidrido sulfuroso gasoso é produzido na usina através da queima do enxofre (S) na presença de ar, em fornos especiais, segundo a reação:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

As principais propriedades e efeitos do anidrido sulfuroso sobre o caldo de cana são:

- **Ação purificante** devido ao surgimento de pequenas partículas, as quais vão se transformando em volumosas massas de flocos ao encontrarem neste meio o seu ponto isoelétrico. Os precipitados formados são constituídos, principalmente, de matéria orgânica.
- **Ação descolorante** que ocorre devido à propriedade redutora do anidrido sulfuroso, baseada na liberação de hidrogênio, o qual reduz as substâncias coloridas.
- **Ação fluidificante** pela redução da viscosidade do caldo em virtude da precipitação de certos colóides.
- **Ação preservativas** pelo fato de o anidrido sulfuroso ser um poderoso antisséptico, evitando o desenvolvimento de microorganismos.
- **Ação precipitativa** devido à reação entre o anidrido sulfuroso e a cal formando o sulfito de cálcio ($CaSO_3$), um sal pouco solúvel em meio neutro e alcalino.

O consumo médio de enxofre pode ser estimado em 250 a 500 g/TC (toneladas de caldo).

— **Coagulação do caldo**

Em relação ao processo de coagulação o sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais utilizados em tratamentos de águas no Brasil, sendo muito solúvel, de fácil armazenamento e transporte, e facilmente encontrado no mercado (KOBBLITZ, 1998).

No entanto, o Policloreto de Alumínio (PAC) tem sido testado como agente de coagulação, apresentando algumas vantagens em relação aos coagulantes normalmente empregados: promove floculação em qualquer faixa de pH; é mais eficiente que o sulfato de alumínio na remoção de colóides, com o menor gasto de reagentes; gera menos resíduo de alumínio no produto final (KOBBLITZ, 1998).

— Calagem

Para que a coagulação ocorra é necessário que o meio esteja alcalino, o que é 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 reagentes quando adicionados ao caldo modificam o seu pH, e aliados ao efeito da temperatura formam precipitados que removem as impurezas (KOBBLITZ,1998).

Em relação ao pH ótimo para o processo de clarificação não se tem um nível definido, mas sabe-se que a simples aplicação de cal (num caldo fresco) até alcançar um pH entre 7,5 e 8,5 produzirá uma clarificação satisfatória (SOUZA, 1988).

A calagem trata-se do processo de adição do leite de cal $[Ca(OH)_2]$ ao caldo, elevando seu pH e é realizada em tanques, em processo contínuo ou descontínuo, objetivando o controle do pH final.

O leite de cal também é produzido na própria usina através da "queima" da cal virgem (CaO) em tanques apropriados (piscinas de cal) segundo a reação:
 $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + calor$

A reação principal do $Ca(OH)_2$ é com o fósforo, formando o fosfato de cálcio, que é insolúvel no caldo e se precipita. A remoção desse elemento é da ordem de 80 a 90% quando o pH chega a atingir 7,5. Os outros 10 a 20% permanecem no caldo clarificado na forma de compostos orgânicos.

Esta neutralização tem por objetivo a eliminação de corantes do caldo, a neutralização de ácidos orgânicos e a formação de sulfito e fosfato de cálcio, produtos que, ao sedimentar, arrastam consigo impurezas presentes no líquido. O consumo da cal (CaO) varia de 500 a 1.000g/TC (toneladas de caldo), segundo o rigor do tratamento exigido.

— Aquecimento

O aquecimento do caldo é realizado em equipamentos denominados trocadores de calor, constituídos por um feixe tubular, no qual passa o caldo, localizado no interior de um cilindro por onde circula vapor de água saturado.

O caldo é aquecido a aproximadamente 105°C, com a finalidade de acelerar e facilitar a coagulação e floculação de colóides e não-açúcares protéicos, emulsificar graxas e ceras.

O aumento da temperatura do caldo diminui a viscosidade do meio o que favorece a movimentação dos flocos, colocando-os em contato, e, conseqüentemente, aumentando o seu tamanho e densidade.

— **Sedimentação**

É a etapa de purificação do caldo, pela remoção das impurezas floculadas nos tratamentos anteriores, visa aumentar a vida útil dos filtros, mas não é indispensável ao processo de remoção de colóides. Este processo é realizado de forma contínua em um equipamento denominado clarificador ou decantador, que possui vários compartimentos (bandejas), com a finalidade de aumentar a superfície de decantação.

O caldo decantado é retirado da parte superior de cada compartimento e enviado ao setor de evaporação para concentração. As impurezas sedimentadas constituem o lodo que normalmente é retirado do decantador pelo fundo e enviado ao setor de filtração para recuperação do açúcar nele contido.

O tempo de residência do caldo no decantador, dependendo do tipo de equipamento empregado, varia de 15 minutos a 4 horas, e a quantidade de lodo retirada representa de 15% a 20% do peso do caldo que entra no decantador.

Os principais objetivos a serem alcançados na decantação são:

- Precipitação e coagulação dos colóides tão completa quanto possível;
- Alta velocidade de assentamento;
- Mínimo volume de lodo;
- Lodos densos;
- Produção de caldo o mais clarificado possível.

— **Filtração**

A filtração trata-se de uma etapa fundamental para a remoção não apenas de colóides, mas também de impurezas em suspensão e deve ser promovida com o auxílio de terra diatomácea. Em geral, tal procedimento é suficiente para perfeita clarificação de xaropes (KOBBLITZ e MORETTI, 1999).

II.3.1 Clarificação do caldo de cana para o consumo direto

A finalidade da clarificação do caldo de cana para o consumo direto, não é obter um líquido límpido e sim turvo, porém com coloração amarelada, ou seja, diferente da cor original que é verde escuro (processo parcial de clarificação-estabilização). Isto é, obter um produto final similar ao caldo de cana *in natura*. Para alcançar tal objetivo, a clorofila precisa ser degradada e isto é conseguido através da acidificação do produto, sendo que, quanto maior a quantidade de ácido colocada, mais o produto perde a tonalidade verde tendendo então, ao amarelo esverdeado.

A interação entre a clorofila e os ácidos presentes no meio resulta na perda do íon magnésio das clorofilas, o qual é então substituído por um dos prótons fornecidos pelos ácidos. No caso da garapa, esta substituição resulta na formação de uma coloração amarelo-esverdeada, enquanto que nas frutas e hortaliças há mudança da cor verde para verde-castanho (IADEROZA e DRAETTA, 1991).

II.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANA

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) são relativamente novos, se comparados com outros processos. Em 1748, o abade francês Nollet fez experimentos com membranas naturais, mas foi só na segunda metade do século XX que a filtração através de membranas passou despertar realmente o interesse científico. Atualmente, os PSM são utilizados em várias aplicações e muitas destas aplicações são hoje objeto de estudos para melhoria de performance.

As membranas estão presentes em todos os sistemas biológicos, desempenhando as mais variadas funções, tais como transportar nutrientes e água, estocar e converter energia. Para tal, as membranas precisam "distinguir" os compostos, transportando-os seletivamente e em taxas controladas. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais. Para tal, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e o desenvolvimento de técnicas de preparo das membranas (NÓBREGA *et al.*, 1997).

A membrana pode ser definida como uma barreira que, na separação de fase, seleciona e restringe, no total ou em parte, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. A Figura II.2 apresenta um esquema de separação por meio de membranas.

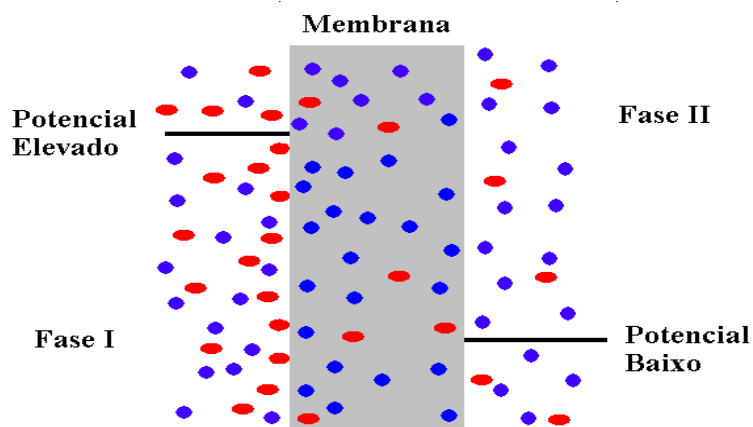


Figura II.2 – Transporte de diferentes espécies através de uma membrana (HABERT *et al.*, 1997).

II.4.1 Morfologia

Segundo HABERT *et al.*(1997), as membranas podem ser divididas, do ponto de vista morfológico, em duas grandes categorias: densas e porosas. O tipo de membrana é definido pelas características de sua superfície que está em contato com a solução a ser separada. Em função das características da sua secção transversal é possível definir diferentes tipos de membranas densas e porosas. Um resumo desta classificação está expresso na Figura II.3.

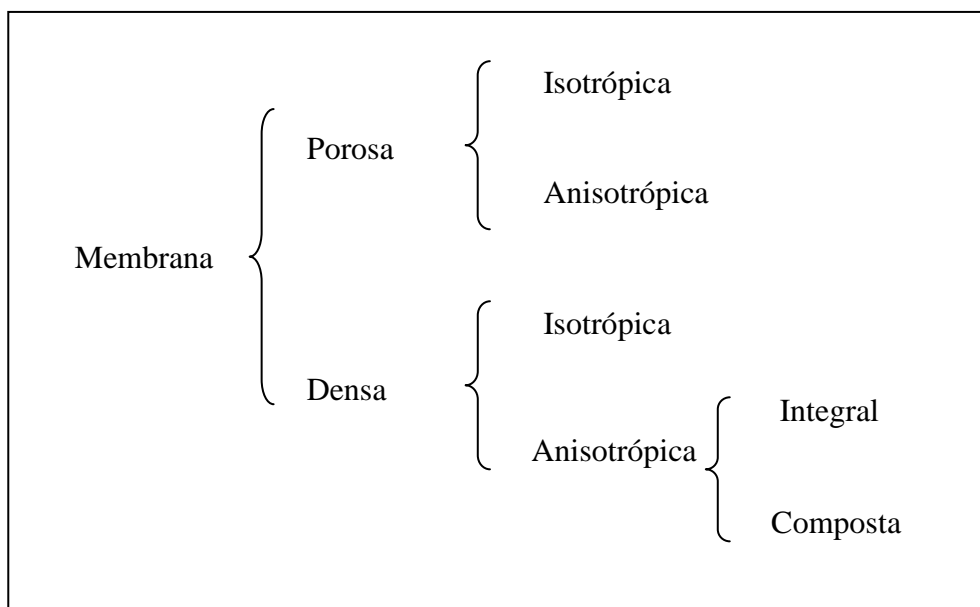


Figura II.3 – Classificação das membranas quanto à morfologia (HABERT *et al.*, 1997).

II.4.2 Caracterização

Para se caracterizar as membranas normalmente são empregados parâmetros de natureza morfológica e relativos as suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas, características como a distribuição de tamanho dos poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas, as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos (HABERT *et al.*, 1997).

II.4.3 Processos

Os processos de separação por membranas podem ser divididos de acordo com as características da membrana e com o tipo de força motriz utilizada. Os principais processos utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico entre os dois lados da membrana. Como tais processos são, na sua quase totalidade, atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos de gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial.

Na Tabela II.6, encontram-se, resumidamente os principais processos, a força motriz utilizada, os materiais retidos e permeados e suas aplicações comerciais. Nesta tabela os símbolos ΔP , ΔC e ΔV correspondem aos gradientes de pressão, concentração e potencial elétrico, respectivamente.

Tabela II.6 – Processos comerciais de separação por membranas (HABERT et al., 1997)

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MATERIAL RETIDO	MATERIAL PERMEADO	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, Bactérias PM>500.000 (0,01 μ m)	Água e Sólidos Dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização Bacteriana • Clarificação de Vinhos e Cervejas • Concentração de Células • Oxigenação do Sangue
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, Macromoléculas PM>5000	Água (solvente) Sais solúveis de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e Concentração de Proteínas • Recuperação de Pigmentos • Recuperação de Óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25atm)	Moléculas de peso molecular médio 500<PM<2000	Água, sais e moléculas de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de Enzimas • Bioreatores a Membrana
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80atm)	Todo material solúvel em suspensão	Água (solvente)	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de Águas • Concentração de Sucos de Frutas • Desmineralização de Águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de PM>5000	Íons e orgânicos de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise – Rim Artificial • Recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔV	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de Soluções Salinas • Purificação de Águas
Permeação de Gases (PG)	ΔP ou ΔC	Gás menos permeável	Gás mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de Hidrogênio • Separação CO₂/CH₄ • Fracionamento do Ar
Pervaporação (PV)	Pressão de Vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de Álcoois • Eliminação de VOC da Água

PM: peso molecular

II.4.4 Processos onde o gradiente de pressão é a força motriz

O transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo, isso ocorre em função do tipo da morfologia, da membrana e do tipo da força motriz empregada. A morfologia da membrana define também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva.

A seletividade, em processos que utilizam membranas porosas, é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana, como é o caso da microfiltração, ultrafiltração e a diálise.

As espécies presentes na solução de permeação devem ser inertes em relação ao material que constitui a membranas. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz empregada, o transporte das espécies através da membranas pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão, o fluxo de permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membranas e o fluxo de permeado é de natureza difusiva. Neste caso, as espécies se difundem pelos poros da membrana. As diferenças observadas entre os processos de microfiltração e ultrafiltração não são significativas e estão no diâmetro menor dos poros da ultrafiltração e da pressão maior empregada para esta. Comparando-se a microfiltração e a ultrafiltração com a osmose inversa, as diferenças são significativas. A pressão de trabalho da osmose inversa é muito superior, a membrana praticamente não apresenta poros. Como os componentes são transportados pelo mecanismo da difusão, a natureza química do material que constitui a membrana é de fundamental importância para uma efetiva separação (HABERT et al. 1997).

II.4.4.1 Microfiltração (MF)

É o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa de 0,1 a 10 μm , sendo, portanto, processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de microfiltração (MF) são relativamente abertas, as pressões transmembranas empregadas

como força motriz para o transporte são pequenas, não ultrapassando 3 bar. Na microfiltração, o solvente e todo o material solúvel permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido.

As aplicações da microfiltração são:

- Esterilização bacteriana: indústria farmacêutica (antibióticos, meios de cultura e soros) e biotecnológica;
- Clarificação: vinhos, cervejas e sucos;
- Purificação de águas: produção de água potável;
- Substituição de terras de diatomáceas: diminui a quantidade de rejeitos;
- Concentração de células;
- Oxigenação do sangue.

II.4.4.2 Ultrafiltração (UF)

É um processo de separação com membrana, utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de ultrafiltração (UF) apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Soluções contendo solutos numa ampla faixa de pesos moleculares de corte ($10^3 - 10^6$ Daltons) podem ser tratadas por este processo. Como os poros da membranas de ultrafiltração são menores, é necessário uma maior força motriz para se obter fluxos permeados elevados, ou seja, as pressões transmembranas devem variar na faixa de 2 a 10 bar.

As membranas de ultrafiltração normalmente são especificadas através de seu peso molecular de corte ou *cult off*. O *cult off* de uma membrana é definido como sendo o valor de seu peso molecular para qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. O fluxo de permeado em UF estão, em geral, na faixa de 150 a 250 Kg/h*m².

As principais aplicações da ultrafiltração são:

- Recuperação de tintas coloidais utilizadas na pintura de veículos;
- Recuperação e Fracionamento de proteína do soro de queijo;

- Produção de queijo;
- Recuperação de goma na indústria têxtil;
- Concentração de gelatina;
- Recuperação de óleos.

II.4.4.3 Nanofiltração (NF)

É uma denominação recente e define um processo com membrana capaz de efetuar separações de moléculas de peso molecular de corte médio (entre 500 e 2000 Daltons), situando-se entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa. Trata-se, portanto, de um processo de ultrafiltração que utiliza uma membrana “fechada” ou de osmose inversa utilizando uma membrana “aberta”. As pressões transmembrana variam na faixa de 5 a 25 atm.

Como exemplo de aplicação da nanofiltração (NF) podemos citar a purificação de enzimas e os biorreatores a membrana.

II.4.4.4 Osmose Inversa (OI)

A osmose inversa (OI) é um processo de separação com membrana, usado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular, tais como, sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose.

A diferença entre OI e UF está no tamanho do soluto retido. Por este motivo as membranas de OI devem ser mais fechadas, apresentando, portanto, uma maior resistência à penetração levando a pressões mais elevadas do que as utilizadas em UF.

Com o desenvolvimento recente de novas gerações de membranas, resistente à ampla faixa de pH, altas temperaturas e à presença de produtos cáusticos, além de fluxos permeados mais elevados, ampliou-se o campo de aplicação da osmose inversa

As membranas de OI podem ser consideradas como densas, ou seja, não apresentam poros discretos.

As aplicações da osmose inversa são:

- Tratamento de água: pré-tratamento de água de caldeira, reciclo de águas de processo e tratamento de águas duras;
- Recuperação de produtos e insumos: recuperação de açúcares e ácidos de águas de lavagem de frutas e recuperação de insumos cáusticos utilizados para retirar a pele de frutas;
- Concentração: sucos (tomate, laranja, maçã e uva), leite e soro de queijo;
- Fracionamento: clarificação de suco de frutas, recuperação de aromas, fragrâncias, pectinas e proteínas, remoção de limoneno do suco de laranja e remoção de álcool do vinho;

Na Figura II.4 são apresentadas as faixas de tamanho de poros das membranas utilizadas nos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

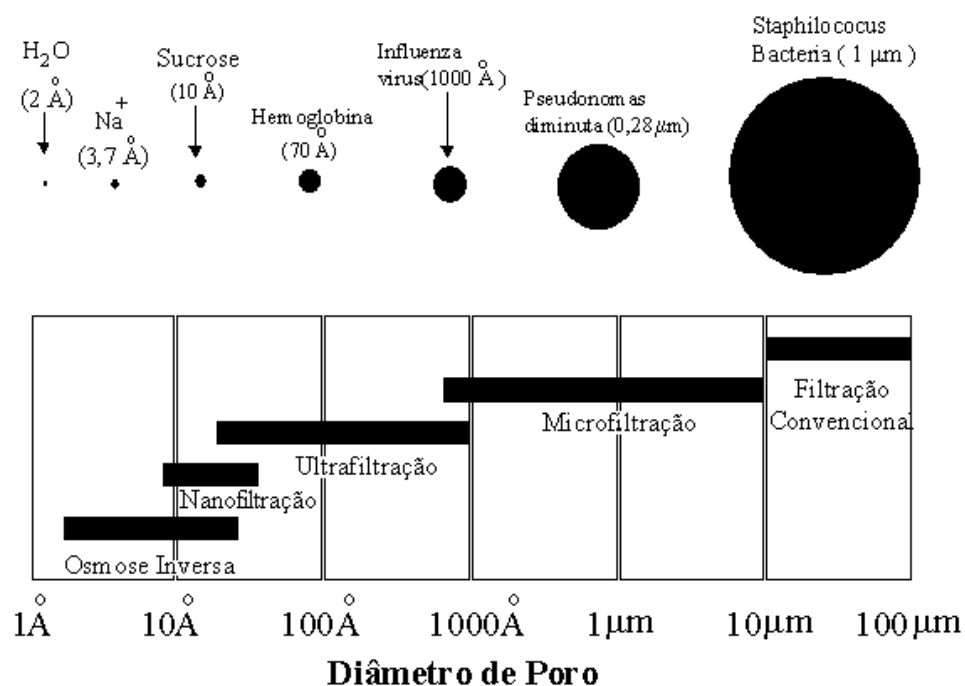


Figura II.4 – Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI (HABERT *et al*, 1997).

II.4.5 Módulos e operação de membranas

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. Um módulo contém membranas, estruturas de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica aplicados ao sistema e canais de alimentação de remoção do permeado e do concentrado.

Os módulos são projetados para maximizar a superfície da membrana por volume de módulo, limitar o acúmulo de material retido pela membrana através da otimização da circulação do fluido a ser tratado e, para evitar a contaminação do permeado com o material do concentrado. No projeto dos módulos deve se ter em conta a simplicidade de manuseio, eficiência de limpeza e baixo volume morto (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Os principais tipos de módulos comercializados no mercado são:

- módulos com placas;
- módulos tubulares;
- módulos espirais;
- módulos com fibras ocas;
- módulos com discos rotatórios.

Na Tabela II.7 podemos comparar os diferentes tipos de módulos atualmente utilizados em escala industrial em termos da relação entre a área de membrana disponível para a permeação e o volume do equipamento.

Tabela II.7 – Diferentes tipos de módulos atualmente utilizados em escala industrial

Tipo de Módulo	Área da membrana por Volume (m²/m³)	Preço	Aplicações
Tubular	20-30	Muito Alto	Filtração cruzada de soluções com alto conteúdo de sólidos
Placa/quadro	400-600	Alto	Filtração, Pervaporação, Separação de Gases e OI
Espiral	800-1000	Baixo	UF, OI, Pervaporação e Separação de Gases
Capilar	600-1200	Baixo	UF, Pervaporação e Separação de Gases
Fibra-oca	10000	Muito Baixo	UF, OI e Separação de Gases

Fonte: Adaptado de HABERT *et al* (1997)

II.4.6 Operação nas membranas

Além do módulo, os elementos básicos de um sistema de membrana incluem, uma bomba para pressurizar o canal de alimentação, uma válvula instalada no canal do concentrado para regular a pressão no canal de alimentação, um canal de coleta de permeado e os elementos acessórios para remoção do material retido na superfície da membrana, que variam dependendo do tipo de módulo e tecnologia de limpeza utilizada.

Nos processos de separação por membranas a filtração pode se dar de duas maneiras: a filtração tangencial (fluxo paralelo a membrana) e a filtração convencional (fluxo na direção perpendicular a membrana).

Na filtração tangencial (*cross flow filtration*), a mistura é alimentada paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. A grande vantagem deste tipo de operação é o arraste do material que poderia se acumular na superfície da membrana, evitando seu entupimento e aumentando seu tempo de uso. Seu uso é indicado quando a mistura a ser separada contém grande quantidade de material sólido ou material suspenso (% sólidos suspensos > 5%). A mesma pode ser observada na Figura II.5.

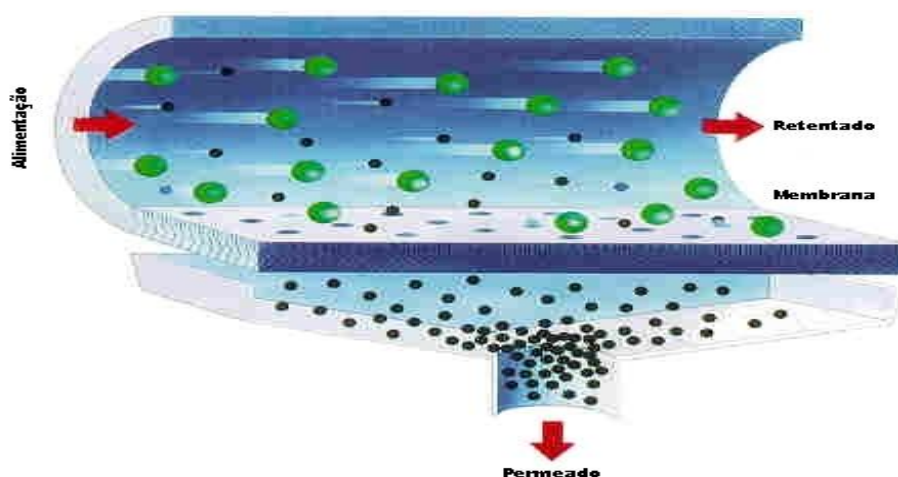


Figura II.5 – Esquema de filtração tangencial (HABERT et al., 1997)

Na filtração convencional (*dead end filtration*), o fluido é alimentado perpendicularmente à membrana; o permeado passa através dela e o soluto ou materiais em suspensão fica retido na superfície da membrana, provocando a formação de uma torta de filtração, diminuindo o fluxo de permeado.

II.4.7 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado

Na operação de sistemas de separação com membranas, em particular nos casos de MF e UF, observa-se uma queda no fluxo permeado com o tempo, conforme pode ser observado na Figura 6. Este fenômeno transiente, normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. Este comportamento do fluxo permeado com o tempo é atribuído a polarização de concentração e a uma série de outros fenômenos, conhecidos, em seu conjunto, como *fouling* (GONÇALVES, 2006).

Quando se processa uma solução utilizando-se um processo de separação com membrana, independente de a operação ser do tipo *dead end* ou tangencial, haverá um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, uma vez que se supõe a membrana seletiva ao soluto. Imediatamente inicia-se a retrodifusão deste soluto em direção ao seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste

soluto nesta região próxima a interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração (GONÇALVES, 2006).

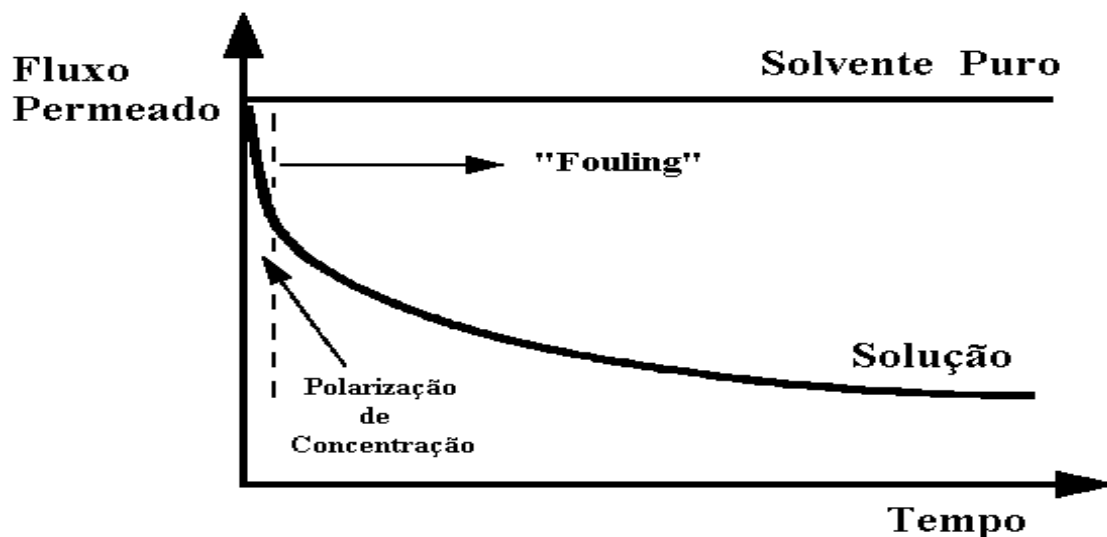


Figura II.6 – Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT *et al*, 1997).

O fenômeno de polarização de concentração se estabelece rapidamente, podendo provocar uma queda inicial acentuada do fluxo permeado. Caso não venha ocorrer problemas de adsorção do soluto na membrana ou um eventual entupimento de seus poros, a polarização de concentração pode ser considerada como um fenômeno reversível.

Na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos devem estar ocorrendo além da simples e inevitável polarização de concentração. Dentre eles, devem ser destacados os seguintes:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros;
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão;
- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie de torta.

Na ultrafiltração e microfiltração o declínio do fluxo de permeado em função do tempo de processamento de uma solução multicomponente é muito grande, chegando a 5%

do valor do fluxo de água pura. Já em pervaporação e permeação de gases, o problema se apresenta de uma forma mais branda. Este declínio pode estar associado à fenômenos como a camada de polarização de concentração, compactação e/ou incrustação na membrana (*fouling*) (CHERYAN, 1998, BARROS, 2002).

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas e pressão transmembrana não muito elevada, deve minimizar o *fouling* uma vez que ambas as providências tendem a minimizar os fenômenos já mencionados.

A queda de fluxo permeado com o tempo observada nos processos com membranas é um problema inevitável. Na prática, no entanto, existem algumas técnicas de operação desses sistemas que resultam em recuperação, ao menos parcial, do fluxo permeado. A mais comum é o *backflushing* que consiste na inversão, por um intervalo curto de tempo, do sentido do fluxo permeado. Mais recentemente, novas técnicas estão sendo introduzidas, como a variação da pressão transmembrana em alta frequência e a operação de sistemas em condições de baixa polarização (HABERT *et al*, 1997).

II.4.8 Vantagens do uso dos processos com membranas

Uma série de vantagens permite aos processos de separação por membranas competir com os métodos convencionais de separação:

- Economia de energia: promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, por isso são energeticamente favoráveis;
- Seletividade: em algumas aplicações esses processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação, sendo, na maioria dos casos, a opção mais eficiente e mais econômica a utilização de processos de separação combinados entre processos clássicos e processos com membranas.
- Separação de termolábeis: uma vez que os processos com membranas, em sua maioria, ocorrem à temperatura ambiente e podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termo sensíveis; como na indústria farmacêutica, alimentícia e biotecnológica.
- Simplicidade de operação e de “scale up”: são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de “scale up”. Os sistemas são modulares e os

dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membranas de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente.

Para o presente trabalho, a maior vantagem da utilização da membrana é a não utilização de produtos químicos na clarificação do caldo de cana, já que a microfiltração promove a clarificação através de um processo físico. Ou seja, o caldo de cana obtido por esse método continua sendo natural.

II.4.9 Aplicação dos processos com membranas na clarificação do caldo de cana

Vários estudos realizados nas últimas três décadas, apontam os processos de separação com membranas como uma opção promissora para a clarificação do caldo de cana na fabricação de açúcar branco (TRÄGÅRDH e GEKAS, 1988, BALAKRISHNAN *et al.*, 2000a). Porém a clarificação do caldo de cana com o uso de membrana para o consumo direto como bebida quase não foi pesquisado, encontrou-se apenas a referência de MORENO (2005).

Considerando a natureza das impurezas que devem ser removidas do caldo de cana, a MF e a UF podem ser usadas nos processos para remover os colóides e impurezas macromoleculares, com uma pequena ou nenhuma adição de cal ou outros compostos, resultando em um caldo claro e descolorido (CHERYAN, 1998).

Na Tabela II.8 apresenta a performance de vários tipos de membranas e módulos para a UF do caldo de cana que têm sido investigados por vários autores (GONÇALVES, 2006).

Tabela II.8 – Performance de vários tipos de membranas para a UF de caldo de cana.

Membrana	MWCO	Módulo	Fluxo (L/h*m ²)	Observação	Referência
G-05T (Bio-Engineering)	5 KDa		24		
Série PM e Série XM (Amicon, USA)	10-30 e 300 KDa	Com Agitação	18 - 97,2	Teste de laboratório a 60°C caldo bruto e caledado	KISHIHARA <i>et al.</i> , 1981
UK 200 (Toyo Roshi, Japão)	200 KDa		39,6		
GR60P, GR61P, GR81P (DDS, Dinamarca)	6 – 25 KDa	Placa- Quadro	50 - 130	Teste de campo com caldo clarificado a 80°C	NIELSE <i>et al.</i> , 1982
YM Série (Amicon, USA)	5 e 30 KDa	Com Agitação	> 60	Teste de laboratório a 85°C com caldo bruto e caledado	TAKO e SANEHISA, 1986
Cerâmica (TDK Corporation, Japão)	0,05 µm	Tubular	24 -105	Teste a 60°C com caldo bruto, caledado e filtrado a vácuo de amostras da usina e canas moídas manualmente	KISHIHARA <i>et al.</i> , 1989
Polisulfona (Íon Exchange, Índia)	20 KDa	Fibra- Oca	0,043 – 0,168	Estudos em laboratório com caldo clareado	VERMA <i>et al.</i> , 1996
Cerâmica “Kerasesp” (Tech Sep, França)	0,002 µm	Tubular	210 – 330	Teste de campo com caldo clarificado a 98°C	KWORK, 1996 CARTIER <i>et al.</i> , 1996
SELECTFLO™ (Dow, USA)	0,1-0,2 µm	Fibra- Oca	NA	Teste de campo	WILLET, 1997
Fluoreto de Poliviledeno (Koch, USA)	50 KDa	Espiral	40 – 60	Teste de campo com caldo clarificado a 95°C	SASKA <i>et al.</i> , 1999
TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃ ou cobertura com ZiO ₂ Carbosep™ 40 (Tech Sep, França)	50 KDa – 0,45 µm	Tubular	40 - 450	Teste de laboratório a 90°C com caldo misto e caledado	NENE <i>et al.</i> , 2000
Polietersulfona PPE0106 (Permionics, Índia)	20 KDa	Espiral	30-58	Teste com caldos bruto e clarificado a 42,5 e 64°C	GHOSH <i>et al.</i> , 2000
Polietersulfona PPE0106 e Polisulfona PPU0105 (Permionics, Índia)	20 e 50 KDa	Placa- Quadro	10-25	Teste de campo com caldos misto fresco (com 0,2 g/L de HgCl ₂ a 45°C	BALAKRISHNAN <i>et al.</i> , 2000a e 2000b
Polietersulfona e Polisulfona (Permionics, Índia) e Acrílica (TechSep, França)	10 – 50 KDa	Placa- Quadro	22 – 30	Teste de campo com caldos bruto, misto, clarificado e filtrado	BALAKRISHNAN <i>et al.</i> , 2001
Polietersulfona PPE106 (Permionics, Índia)	20 KDa	Espiral	--	Teste de campo com unidade piloto de 10 m ³ /h	SHARMA <i>et al.</i> , 2001

Autores citados por BALAKRISHNAN *et al.*, 2001.

II.5 IQP – ÍNDICE DE QUALIDADE DO PERMEADO

O IQP foi elaborado por BALISCHI (2002) e citado em PRATO (2003) e GOMES (2006), visando identificar a melhor condição de trabalho para o ensaio de clarificação, ou seja, a condição de trabalho que resulta em um caldo de cana permeado de melhor qualidade.

Para sua elaboração levou-se em consideração o fato de que a qualidade do permeado não seria afetada, e até melhorada, durante o processo de microfiltração, se valores de pH, açúcar redutor, cor, pol e brix se mantivessem constantes ou apresentassem pequena variação, enquanto o parâmetro de turbidez tivesse seu valor reduzido.

A qualidade do permeado, nesse caso, foi calculada por um índice (IQP) com base na diminuição ou aumento de alguns parâmetros do caldo permeado em relação ao caldo de cana alimentado.

II.6 ESTABILIZAÇÃO – USO DE ADITIVOS

A garapa pode ser considerada como suco da cana. A qualidade dos sucos é influenciada por fatores que comprometem suas características químicas (composição), físicas (turbidez, separação de fases sólido/líquido), sensoriais (aroma, sabor, cor, consistência) e nutricionais (vitaminas). Tais fatores juntamente com as alterações que ocorrem durante o acondicionamento, distribuição e estocagem irão influenciar sua vida de prateleira (GRAUMLICH *et al.*, 1986).

Assim como um outro suco qualquer, a garapa pode ser conservada por diversos processos entre eles a pasteurização e/ou adição de preservativos e a clarificação.

Os sucos processados, refrigerados e prontos para beber apresentam grande mercado consumidor, pois a preferência atual de consumo é pelos alimentos refrigerados, já que conservam bem as suas características após serem submetidos ao processamento térmico brando (ALVES e GARCIA, 1993; CORRÊA NETO, 1998).

Os fatores químicos que afetam a qualidade dos sucos normalmente são de natureza oxidativa, sendo que a oxidação ocorre com a vitamina C (ácido ascórbico) e com os compostos responsáveis pelo aroma e sabor do suco alterando significativamente suas

características sensoriais e nutricionais. Essas reações oxidativas dependem das condições de processo (tratamento térmico), da presença de oxigênio, da embalagem, da relação tempo/temperatura de estocagem, da influência da luz e da presença de catalisadores (Fe, Cu) (TOCCHINI, 1985; GRAUMLICH *et al.*, 1986; ALVES e GARCIA, 1993).

A presença de oxigênio exerce grande influência na qualidade e estabilidade de sucos de frutas, podendo estar presente no produto de forma dissolvida, ou mesmo no espaço livre da embalagem (oxigênio residual) ou ainda pode permear através desta. Sendo assim, a desaeração é um procedimento que contribui para a retenção do ácido ascórbico, aroma e sabor durante o processamento (GRAUMLICH *et al.*, 1986).

A luz exerce importante efeito catalítico sobre a oxidação aeróbica da vitamina C em suco de laranja pasteurizado e envasado a quente (MARTIN *et al.*, 1995).

A oxidação do ácido ascórbico implica em perdas nutricionais e também no escurecimento do suco (*browning*), já que resulta na produção de compostos com radical carbonila que reagindo com grupos amino e por polimerização, produzem pigmentos escuros (SHAW & MOSHONAS, 1991).

Outras formas de escurecimento (*browning*) não enzimático podem ocorrer através da *reação de Maillard* ou pela oxidação de açúcares, com formação de aldeídos ativos (teoria do aldeído ativo). Também existe a perda da cor característica do produto pela oxidação de pigmentos (SIMÃO, 1985).

Portanto, os antioxidantes são aditivos essenciais para promover a estabilidade da garapa parcialmente clarificada-estabilizada, processada termicamente e refrigerada.

Por se tratar de um produto altamente perecível e sujeito, portanto à deterioração microbiana por leveduras e mofos, torna-se importante também o emprego de agentes conservadores à garapa processada, de forma a garantir sua segurança em termos de saúde pública.

II.6.1 Aditivos

O uso de aditivos na indústria de alimentos é justificado pelas seguintes razões: economia, conservação e melhoria dos produtos elaborados. Ao determinar os ingredientes que formam os alimentos procuram-se sempre os de menor custo, porém sem deixar de lado a manutenção da qualidade desejada; desta forma, o uso dos aditivos autorizados

permite obter alimentos de menor custo, mantendo o seu sabor, a cor etc. (VICENTE *et al.*, 1996).

De acordo com o Decreto Lei N.º 55871-03/1965 / Brasil - CNNPA os aditivos químicos são substâncias ou misturas de substâncias dotadas ou não de valor nutritivo intencionalmente adicionadas aos alimentos com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, modificar ou manter seu estado físico desde que não prejudique seu valor nutritivo no seu processamento.

Ou seja, os aditivos não são substâncias que possuem valor nutritivo e, portanto, não podem ser considerados como alimentos utilizados na elaboração de alimentos. A FAO (Food and Agriculture Organization) esclarece, entretanto, que em certos casos, as substâncias químicas incluídas para melhorar a qualidade do produto, poderão elevar a sua capacidade nutritiva (EVANGELISTA, 1994; VICENTE *et al.*, 1996).

Para se empregar os aditivos nos alimentos deve-se respeitar os seguintes requisitos:

- Ser estritamente necessário à tecnologia de fabricação;
- Ser empregado em quantidades absolutamente precisa para a obtenção do resultado desejado;
- Estar registrado no órgão competente;
- Não retardar a ação de enzimas digestivas;
- Não ocasionar antagonismos orgânicos;
- Tornar o alimento mais atrativo;
- Manter o alimento seguro até o momento do consumo, conferindo-lhe maior tempo de vida;
- Ser facilmente identificável pelo controle analítico;
- Atender aos hábitos alimentares da região.

A distribuição comercial dos alimentos desde o ponto onde são produzidos até os locais onde são comercializados justifica o emprego de tecnologias que garantam sua conservação e estabilidade por diversos dias, semanas e até meses. O frio é um dos principais métodos de conservação dos alimentos, no entanto para evitar mudanças nas

características dos produtos recorre-se a adição de estabilizantes, antioxidantes, geleficantes, etc. (VICENTE et al., 1996).

II.6.1.1 Antioxidantes

As células do nosso corpo estão constantemente sujeitas a danos tóxicos pela formação de radicais livres. Esses radicais livres são provenientes da oxidação da membrana celular, responsáveis pela ocorrência de diversas enfermidades e processos degenerativos do organismo humano.

O termo antioxidante é utilizado para denominar a função de proteção celular contra os efeitos danosos dos radicais livres (CYBER DIET, 2006).

São substâncias acrescentadas aos produtos alimentícios para impedir ou retardar as oxidações catalíticas e o ranço natural ou provocado pela ação do ar, da luz, de metais etc. (VICENTE *et al.*, 1996).

Para o produto em questão, o caldo de cana, são importantes as oxidações de carboidratos, pigmentos e as enzimáticas.

Na maioria dos alimentos, a oxidação dos carboidratos é evidenciada pela mudança de *flavor* e de cor, tendendo frequentemente para a tonalidade marrom, ou então ligeiramente parda/amarelada. SIMÃO (1985) ainda cita que, outro tipo de perda de cor em alimentos ocorre devido à oxidação de pigmentos (carotenóides, principalmente), sendo que, esta reação se processa através de radicais livres (semelhante aos lipídios), é catalisada por metais (íons) e depende da temperatura.

As oxidações enzimáticas (peroxidase, polifenoloxidase, catalase) geralmente terminam com uma polimerização, cujos produtos finais são escuros ou marrons. Este tipo de reação pode ser inibida pela ativação enzimática, através de processamento térmico (80 a 90°C por 2-3 minutos) ou tratamento químico (dióxido de enxofre, sulfitos, ácido ascórbico) (SIMÃO, 1985).

Tecnologicamente a vitamina C, graças ao seu comportamento químico, é utilizada na preservação dos alimentos susceptíveis de oxidação, tais como: leite em pó ou *in natura*, manteiga, sucos de frutas, frutas desidratadas, cervejas etc. A forma de atuação do ácido ascórbico como antioxidante se dá através de sua combinação com o oxigênio.

Nutricionalmente, o ácido ascórbico é elemento de grande importância devido à sua função como substância tampão em processos de oxi-redução, como também interfere no metabolismo do ferro e dos glicídios, sendo que sua deficiência no organismo leva ao escorbuto (ABREU e SCHMITZ, 1971).

Na indústria de alimentos o ácido ascórbico é usado visando as seguintes finalidades principais (ROCHE, s.d.):

- Estabilizar alimentos e bebidas (como antioxidante);
- Aumentar e padronizar o teor de vitamina C dos alimentos e bebidas;
- Melhorar farinhas para panificação;
- Melhorar e acelerar o processo de cura das carnes e produtos cárnicos.

Em sucos, a adição de apenas 150-200 ppm de ácido ascórbico inibe o aparecimento do sabor característico de pasteurização e preserva o aroma da fruta. Além disso, sua presença confere um sabor mais refrescante aos sucos podendo também aumentar o valor nutritivo de bebidas que contêm pequena proporção de vitamina C. o limite máximo deste aditivo como oxidante em sucos de frutas permitido pela legislação brasileira é de 300 mg/L de produto. O *Codex Alimentarius*, permite para sucos de frutas preservados por meios físicos, o limite máximo de adição de 400 mg do reagente/L de produto (ROCHE, s.d.).

II.6.1.2 Conservadores

São definidos como substâncias que impedem ou retardam as alterações dos alimentos provocadas por microorganismos e/ou enzimas (SIMÃO, 1985).

Determinados produtos adaptam-se melhor à conservação química e, por isso, usam-se os conservadores isoladamente, ou em conjunto com outros métodos de conservação para se obter um melhor controle dos microorganismos indesejáveis. Além disso, a presença de conservadores possibilita o emprego de menores valores de binômio tempo/temperatura, pois esta combinação acelera o processo de inibição microbiana, e

como consequência teremos um produto com melhor qualidade organoléptica (LUCK, 1981; GAVA, 1984).

Quando os conservantes são utilizados nas dosagens recomendadas, atuam inibindo ou evitando a multiplicação microbiana (fungistáticos ou bacteriostáticos) (GAVA, 1984; ARAÚJO, 1993).

A forma não-dissociada da molécula da substância conservadora é que lhe confere a característica antimicrobiana. Os valores de pKa (pH no qual 50% das moléculas se encontram na forma dissociada) da maioria dos conservadores químicos encontram-se na faixa de pH 3,0 a 5,0; com o aumento da acidez do alimento aumenta a concentração da forma não-dissociada, garantindo melhor eficiência no controle microbiano. Na faixa de pH ligeiramente alcalino (5,5 a 6,0, particularmente), os ácidos orgânicos são relativamente ineficientes; já os parabenos, que são ésteres permanecem não-dissociados, sendo portanto efetivos inibidores (GAVA, 1984; ARAÚJO, 1993).

Na forma não-dissociada as moléculas dos ácidos orgânicos penetram mais facilmente pela membrana celular dos microrganismos. Essas substâncias podem ser classificadas, segundo o seu mecanismo de ação, como as que: afetam a integridade e função da membrana celular; afetam o mecanismo genético; e ocasionam a inibição de enzimas específicas (EVANGELISTA, 1994).

Os parabenos, inicialmente empregados em cosméticos e produtos farmacêuticos, tiveram sua utilização em alimentos preconizada, principalmente pelo fato de apresentarem uma faixa de atividade em função do pH muito mais ampla que o do ácido benzóico, motivo porque seu uso é recomendável nos casos em que este conservante é praticamente ineficiente (LEITÃO, 1973).

Entre os ésteres do ácido para-hidroxibenzóico, o metílico e o propílico são os mais comumente empregados, por possuírem menor peso molecular e por apresentarem muitas propriedades em comum com o ácido benzóico e seus sais, de modo que quando utilizados em combinações, aumentam a eficiência contra a proliferação microbiana em alimentos de baixa acidez (LEITAO, 1973; ARAÚJO, 1993).

Tais ésteres são ativos em uma faixa ampla de pH, em razão da habilidade de permanecerem na forma não-dissociada; além de que, a ligação éster é estável à hidrólise em temperatura de esterilização (ARAÚJO, 1993).

Recomenda-se, em geral, a utilização de 0,05% de metil e propil parabeno (relação 2:1) ou de uma concentração de 0,1% de uma mistura na relação 3:1. Normalmente não há alterações no sabor dos alimentos (LEITÃO, 1973).

Em estudos realizados por SILVA *et al.* (1974) com suco de maracujá integral, os tratamentos onde houve adição de 0,1% de éster metílico do ácido p-hidroxibenzóico, 0,1% de éster propílico do ácido p-hidroxibenzóico, foram eficientes no controle do crescimento de leveduras.

II.6.2 Sucos de frutas ácidas

Para se obter um caldo de cana com sabor mais “refrescante” normalmente se acrescenta sucos de frutas ao caldo. A bebida final (caldo de cana mais suco de fruta) possui uma qualidade sensorial melhor que a do caldo puro. Os sucos de frutas mais utilizados para a obtenção dessa mistura são das seguintes frutas: limão, abacaxi e maracujá. Nesse trabalho adicionamos também o suco da acerola, por esta fruta apresentar um alto valor nutritivo.

O Brasil é grande produtor e consumidor de sucos de frutas nas mais diversas formas. O surgimento de produtos que tem o suco como ingrediente secundário (sorvetes, iogurtes, alimentos infantis, etc.) tem estimulado a produção industrial.

II.6.2.1 Suco de Limão

O limão é originário da Índia, onde era usado como condimento e como remédio (até hoje ele é aclamado por sua grande concentração de vitamina C), e chegou ao Brasil somente no século XVI.

Atualmente, a variedade de limão mais utilizada para processamento do suco é o limão Tahiti, colhido no estágio verde. Os frutos cítricos são importantes fontes de vitamina C, sendo a casca do limão, especialmente mais rica em ácido ascórbico que o seu suco (SILVA, 1993).

A versatilidade do suco de limão como ingrediente dos produtos alimentícios está no fato de preservar o sabor, retardar a decomposição, evitar a descoloração, ajustar acidez,

prolongar a vida do produto em prateleira, estabilizar emulsões, melhorar a consistência e controlar o crescimento de bactérias (GALLAGHER, 1963).

Tal produto possui um balanço natural dos quatro componentes do paladar (doce, azedo, salgado e amargo) e, como resultado disso, se adequa bem a qualquer alimento para produzir o sabor de um prato agradável e bem balanceado. Adicionado a sucos de baixa acidez, elimina o que se poderia chamar de “gosto pesado” ou exagerado. O suco de limão simples possui pH entre 2,6 e 4,35 (UBOLDI EIROA, 1989).

O suco de limão possui propriedades antioxidantes até 100 vezes mais eficaz do que os ácidos ascórbico e cítrico. De modo diferente dos antioxidantes fortes que tendem a produzir reações secundárias indesejáveis, tal suco preserva de maneira suave e efetiva o frescor natural de um produto durante seu processamento (GALLAGHER, 1963).

II.6.2.2 Suco de Abacaxi

O abacaxi é uma fruta muito apreciada nas principais regiões do mundo devido às suas características exóticas e alto valor nutritivo. Grande parte da produção mundial (cerca de 70%) se destina à industrialização na forma de compotas, sucos e outros produtos (MONTENEGRO e CANTARELLI, 1990).

O abacaxi, também chamado de ananás e nativo da América do Sul, hoje é cultivado nas áreas tropicais do mundo inteiro, inclusive no Brasil, Havaí, Porto Rico, México, Cuba, China, Sudeste Asiático e África do Sul.

O abacaxi fresco é um amaciador natural da carne vermelha e de aves, quando acrescentado aos ensopados escabeches. Uma xícara com pedaços de abacaxi fresco tem cerca de 75 calorias e fornece 25mg de vitamina C (40% da necessidade diária de um adulto). Também fornece quantidades úteis de outros nutrientes, entre eles, 0,1mg de tiamina, 16mcg (microgramas) de folato, 0,15mg de vitamina B6, 0,6mg de ferro e 17mg de magnésio. O abacaxi também é rico em fibras solúveis, o que poderia ajudar a controlar os níveis de colesterol no sangue (TODA FRUTA, 2006).

A principal utilização nacional do abacaxi tem sido na forma de sucos, compotas e geléias, sendo que 90% de sua utilização no país está concentrada na produção de sucos e compotas por grandes empresas como Maguary, Cica, Etti e Veja (SAVITCI *et al.*, 1995).

As formas de comercialização do suco de abacaxi são: suco concentrado congelado (adoçado ou não), suco integral conservado quimicamente ou pasteurizado e néctares (TOCCHINI *et al.*, 1995).

II.6.2.3 Suco de Maracujá

O valor dos frutos de maracujá está relacionado as suas qualidades sensoriais (sabor e aroma intensos e elevada acidez), constituindo-se em uma fruta interessante para fabricação de bebidas à base de suco de frutas. As principais espécies comerciais são boas fontes de niacina, riboflavina e vitamina A e C (MEDINA *et al.*, 1980; GARRUTI, 1989).

As características que tornam o maracujá muito apreciado para o processamento de bebidas mistas são a elevada acidez e sabor concentrados; por outro lado, tais características fazem com que a fruta não seja consumida *in natura*.

O maracujá tem propriedades depurativas, sedativas, adstringentes e antiinflamatórias. Suas sementes atuam como vermífugos e popularmente acredita-se que o chá de suas folhas, além de verdadeiramente atuar como calmante, é um antitérmico eficaz e ajuda no combate às inflamações cutâneas.

A comercialização do suco ocorre como refresco pronto para o consumo (diluído e adicionado de açúcar) ou como suco integral concentrado, congelado ou natural. O suco integral pode ser consumido puro ou em mistura de outros sucos de frutas, néctar, na preparação de glacês, sorvetes, iogurtes, produtos de confeitaria, etc. No Brasil, a preferência de consumo é como suco puro, sendo que nos EUA utiliza-se mais em misturas com outros sucos (MEDINA *et al.*, 1980; GARRUTI, 1989).

Esse suco tropical é muito utilizado em todos os mercados consumidores, porque em pequenas proporções já é capaz de conferir, a diferentes produtos preparados, o seu aroma e sabor intenso. Isto é muito vantajoso, pois no caso de outros sucos, seriam necessárias maiores quantidades dos mesmos para realçarem seu sabor (SOUZA e SANDI, 2001).

II.6.2.4 Suco de acerola

Também conhecida como cereja-das-antilhas, é uma fruta tropical, nativa do mar das Antilhas, da América Central, e do norte da América do Sul. A acerola, além de possuir as vitaminas A, B1 e B2 em grande quantidade, é uma excelente fonte de vitamina C. É rica em cálcio, fósforo e ferro. Pode ser consumida ao natural, na forma de sucos, refrescos, sorvetes, doces, geléias e compotas (TODA FRUTA, 2006).

ARAÚJO e MINAMI (1994), consideraram a acerola como a fruta da década de 90, por causa da riqueza dos seus frutos em vitamina C, este fato que vem motivando o estudo de suas características e benefícios para os seres humanos, quando do seu consumo, por diferentes pesquisadores em diversas partes do mundo, dentre outros ASENJO (1947), CLEIN (1956), FRANÇA (1998) também citados em NETTO (1986), FERNANDES (1999) e BARROS (2002). Os autores estão citados em GOMES, 2006.

Pela sua quantidade incrível de vitamina C - em 100 g da parte comestível da fruta, pode-se encontrar até 80 vezes mais vitamina C que na mesma quantidade de limão ou laranja - a acerola é recomendada no combate a gripes, resfriados, tuberculoses pulmonares, diabetes, disfunções do fígado, cicatrizações difíceis e disenterias.

A utilização da acerola pelas indústrias alimentícias e farmacêuticas, vem aumentando progressivamente os plantios para fins comerciais. A fruta está sendo utilizada na elaboração industrial de vários produtos, como suco natural, suco concentrado, suco liofilizado, néctar, compota, purê, balas, recheios, comprimidos, e cápsula para uso farmacêutico, além da produção de ácido ascórbico puro. É usada ainda no enriquecimento de sucos e néctares de outras frutas, como abacaxi, mamão, pitanga, maracujá, pêra, maçã, etc; na preservação de sucos frigerificados e enlatamento de conservas (FEIAM, 2002 em GOMES, 2006).

II.7 ANÁLISE SENSORIAL

Análise sensorial é a disciplina usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações às características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição (ABNT, 1993).

A avaliação sensorial dos alimentos é uma função primária do homem, através da qual ele aceita ou rejeita os alimentos e bebidas de acordo com a sensação que experimenta ao analisá-los (COSTEL e DURAN, 1982).

O homem tem habilidade natural de comparar diferenciar e quantificar os atributos sensoriais e a “Análise Sensorial” utiliza-se dessa habilidade para avaliar alimentos e bebidas, empregando metodologia apropriada aos objetivos do estudo e tratamento estatísticos dos dados obtidos. As avaliações sensoriais têm cada vez mais importância dentro dos centros produtores e vendedores de alimentos e outros produtos não-alimentícios (FERREIRA *et al.*, 2000).

O objetivo final de todo trabalho realizado nas áreas de desenvolvimento, produção e *marketing* é o consumidor, e sua avaliação está embasada principalmente na aceitabilidade dos produtos. O que pode acabar com uma indústria não é a recessão e sim o consumidor, por não adquirir ou esquecer a marcas dos produtos (FERREIRA *et al.*, 2000).

Os métodos sensoriais são baseados em respostas aos estímulos, os quais são levados por impulsos nervosos ao cérebro, e interpretados em sensações.

As avaliações sensoriais iniciam dentro das indústrias, nos departamentos de produção, controle e *marketing*, sempre visando desenvolver, manter e conquistar mercados consumidores. Diversos tipos de testes sensoriais são aplicados para atingir essas metas, denotando a importância da avaliação humana dos produtos a que elas se dedicam (FERREIRA *et al.*, 2000).

Quando pessoas são usadas como instrumento de medida, é necessário controlar cada uma das condições e métodos de avaliação, para reduzir erros, podendo-se considerar como erro toda influência estranha que prejudique o bom resultado do teste sensorial (TEIXEIRA, 1995).

Apesar de estarem surgindo novas técnicas instrumentais de medida das características organolépticas dos produtos alimentícios, a análise sensorial ainda é o principal método de determinação da qualidade e aceitação dos alimentos e bebidas.

II.8 REOLOGIA

Um fluido é uma substância que deforma continuamente quando submetido a uma tensão de cisalhamento, não importando quão pequeno é essa tensão de cisalhamento. Tensão de cisalhamento é um componente de força tangencial a uma superfície, e essa força dividida pela área da superfície é a tensão de cisalhamento média sobre a área (STREETER *et al.*, 1998).

Considere duas lâminas paralelas separadas de uma distância y entre si e que entre as quais existe um fluido, conforme a Figura II.7.

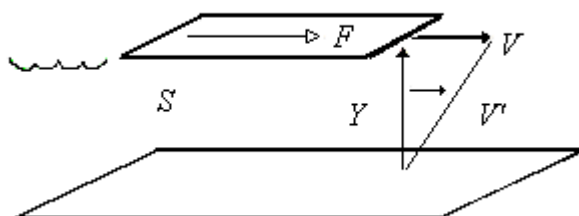


Figura II.7 – Esquema de duas lâminas a uma distância y sob uma tensão de cisalhamento constante

Considere ainda que a lâmina inferior é fixa e que na lâmina superior, de área S , é aplicada uma força tangencial F que faz a camada fluida em contato com a mesma se deslocar com uma velocidade V . Experimentalmente verifica-se que $\frac{F}{S}$, ou seja, a tensão de cisalhamento (τ), na superfície do fluido é diretamente proporcional à velocidade adquirida e inversamente proporcional à distância entre as superfícies se o fluido for newtoniano. Em termos diferenciais:

$$\frac{dF}{dS} = \tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad \text{II-1}$$

O coeficiente de proporcionalidade μ na equação II-1, é chamado de viscosidade dinâmica ou viscosidade absoluta do fluido. Partindo da lâmina superior, a velocidade V' de uma camada intermediária decresce linearmente até zero na lâmina inferior.

A viscosidade do fluido é uma propriedade importante no estudo do escoamento de fluidos (STREETER et al., 1998). Ela é a propriedade que determina o grau da resistência à força cisalhante, ou seja, é uma propriedade devida preliminarmente à interação entre as moléculas do fluido (GILES, 1976).

Segundo STREETER (1998), os fluidos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Assim, uma única determinação experimental é suficiente para definir o parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante. Este mesmo autor afirma que os principais fatores que afetam a medida da viscosidade (ou dos parâmetros viscosos) são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico.

II.9 PASTEURIZAÇÃO

Grande parte dos produtos alimentícios que consumimos sofre algum tipo de tratamento térmico ao final do seu processo de produção, visando maior conservação e segurança. Os tratamentos térmicos garantem a redução, a níveis seguros, de microorganismos presentes nos alimentos, que podem causar sua degradação e também representar riscos à saúde do consumidor (os chamados microorganismos patogênicos). (ALENCAR, 2006)

Em 1864, o químico francês Louis Pasteur (1822-1895), descobriu que o aquecimento de certos alimentos e bebidas acima de 60° C evitava a sua deterioração, reduzindo de maneira sensível o número de microorganismos presentes na sua composição, e criou o processo que leva o seu nome, conhecido atualmente como pasteurização, usado para destruir microrganismos patogênicos em produtos comestíveis. Posteriormente estes produtos são selados hermeticamente por questões de segurança, evitando assim uma nova contaminação. O avanço científico de Pasteur melhorou a qualidade de vida dos humanos ao permitir que produtos como o leite pudessem ser transportados sem sofrerem decomposição. (ALENCAR, 2006)

No final do século XIX, os alemães iniciaram a aplicação do procedimento da pasteurização para o leite *in natura*, comprovando que o processo era eficaz para a destruição das bactérias existentes neste produto. Deste modo, deram origem não só a um importante método de conservação, como também a uma medida higiênica fundamental para preservar a saúde dos consumidores e conservar a qualidade dos produtos alimentícios.

Hoje é possível encontrar uma infinidade de processos de pasteurização, que combinam diferentes tempos e temperaturas. A escolha do tratamento adequado a ser empregado depende das características do produto e do seu nível de contaminação inicial. Geralmente são utilizadas temperaturas entre 70 e 90°C, com tempos curtos, entre 15 e 60 segundos. Existem, entretanto, produtos muito sensíveis que, a estas temperaturas, sofrem modificações irreversíveis. A estes se aplica um tratamento mais brando com emprego de longos tempos e temperaturas (ALENCAR, 2006).

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de se obter um produto a partir do caldo de cana, para comercialização dividiu-se este trabalho nas seguintes etapas:

1° Escolheu-se o suco de fruta (limão, abacaxi, acerola e maracujá) e sua concentração (5, 7,5 e 10%) a ser adicionado ao caldo de cana através de um *blending*, ou seja, uma mistura, por meio de análise sensorial. Procedimento descrito no Fluxograma I, na Figura III.1;

2° Definiu-se a condição de trabalho (maior fluxo e melhor qualidade) para o processo de microfiltração através de duas sub-etapas:

- Mantendo-se a temperatura fixa, variou-se a pressão transmembrana (1, 2 e 3 bar) e o diâmetro de poro da membrana (0,2, 0,4 e 0,6 μm);
- Após escolher-se o diâmetro de poro da membrana e a pressão, variou-se a temperatura (20 e 35°C), para a escolha da melhor condição.

3° Clarificou-se o caldo de cana por um processo de microfiltração, nas condições de diâmetro de poro, pressão e temperatura definidas na segunda etapa;

4° Clarificou-se o caldo de cana por um processo convencional, conforme estabelecido por PRATI e MORETTI (2002)

5° Ao caldo obtido por ambos os métodos, acrescentou-se o suco de fruta previamente estabelecido, antioxidante, conservante e espessante;

6° O retido da microfiltração foi pasteurizado, por meio da pasteurização lenta, sendo então realizada a reconstituição do permeado com esse retido.

7° Comparou-se os métodos por meio de análises sensoriais, físico-químicas e microbiológicas.

8° Acompanhou-se a vida de prateleira do produto obtido durante o período de 30 dias.

As etapas de 2° a 7° estão descritas no Fluxograma II, na Figura III.2.

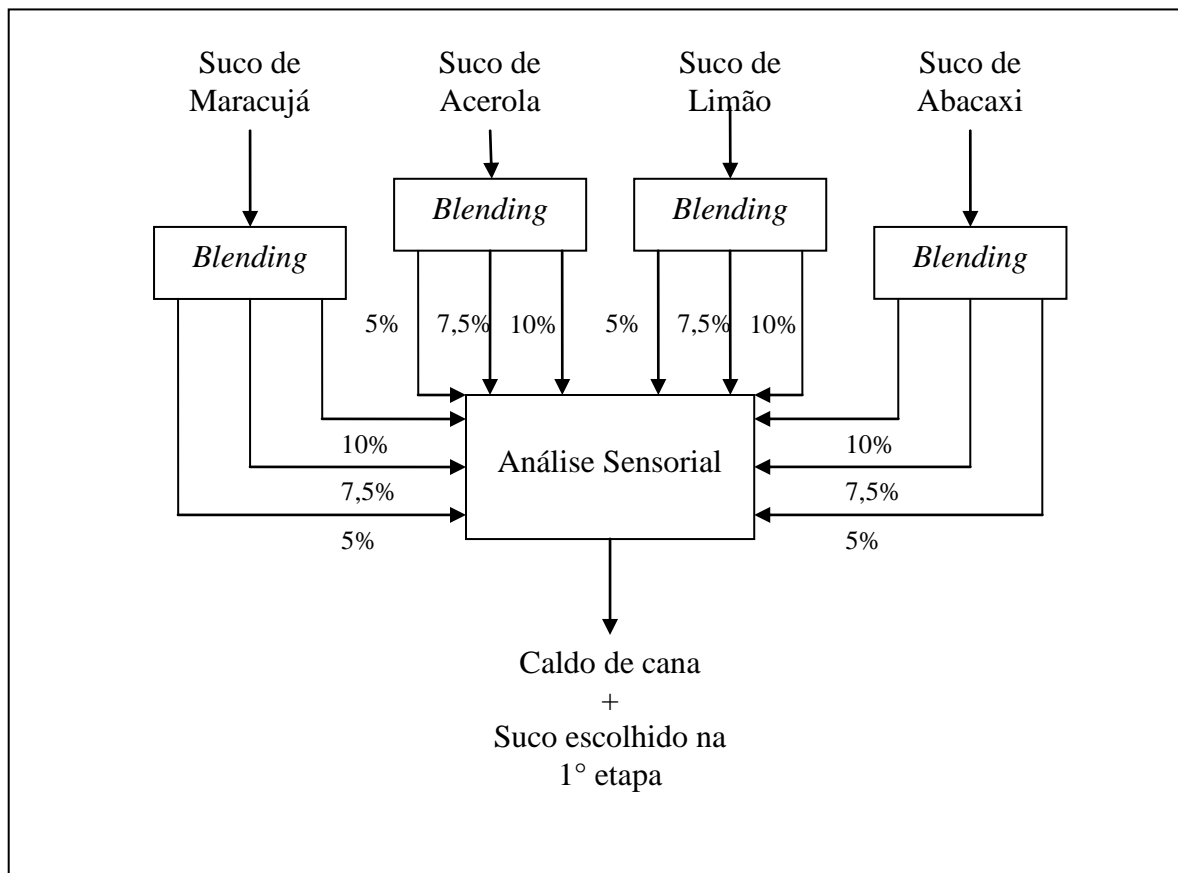


Figura III. 1 – Fluxograma I para a escolha do suco de fruta e sua concentração

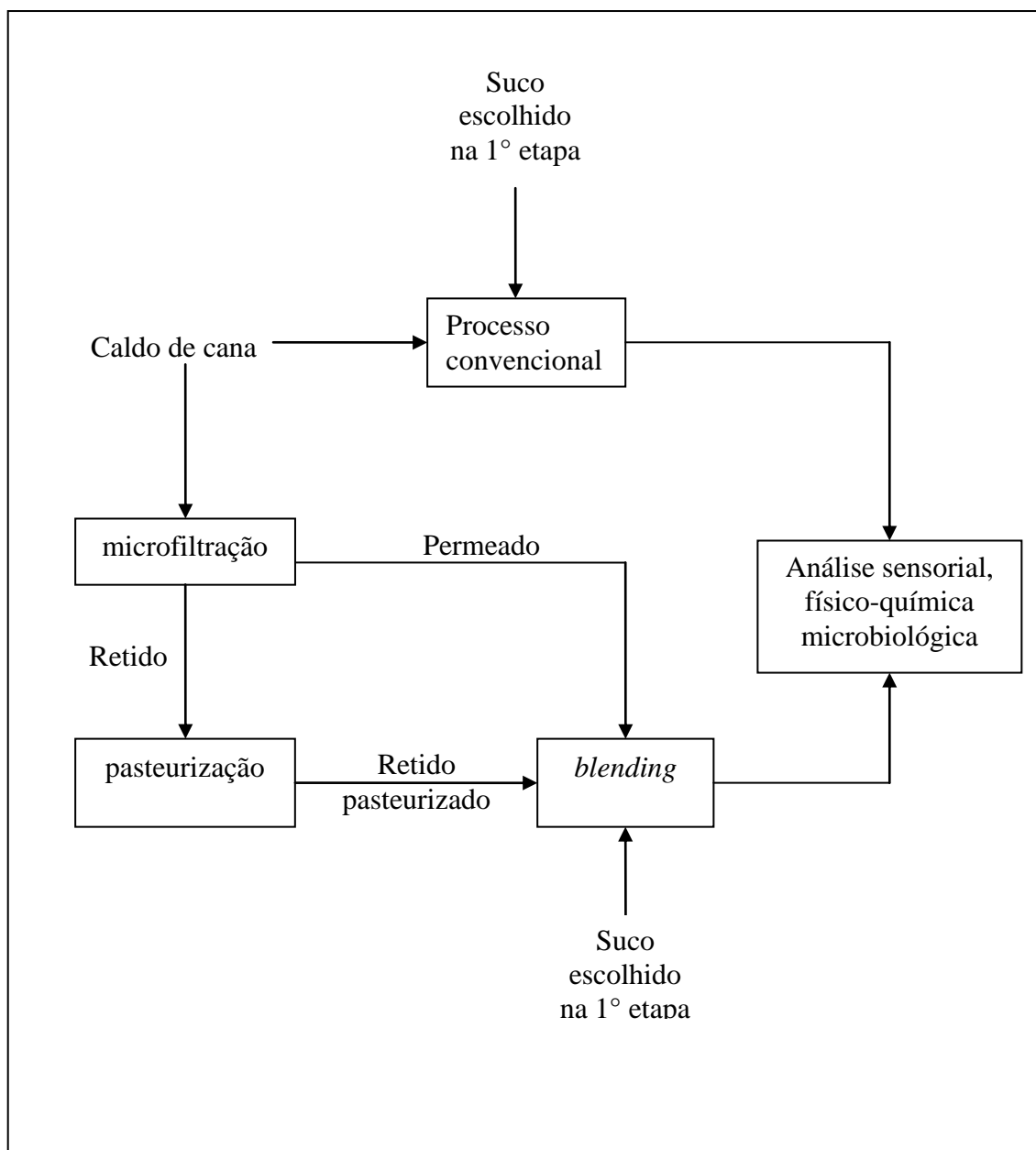


Figura III.2 – Fluxograma II – descrição das etapas 2 a 7 do trabalho.

III.1 MATÉRIA-PRIMA

O caldo de cana utilizado nos ensaios de clarificação, com membranas e método convencional, neste trabalho, foi comprado de um vendedor ambulante, conhecido como “garapeiro”. Imediatamente após a extração, o caldo foi separado em recipientes de 4 litros e armazenado em refrigerador, a uma temperatura de -10°C . Para cada teste foi

descongelada apenas uma quantidade de amostra necessária para a corrida, ou seja um recipiente, mantendo as outras amostras em refrigeração.

Para a escolha do suco a ser adicionado ao caldo de cana, utilizou-se os sucos de frutas de abacaxi, limão, acerola e maracujá. O suco de limão utilizado no experimento foi preparado com a própria fruta, ou seja, suco natural. Já para os demais, foram utilizadas as polpas industrializadas preparadas conforme a instrução no rótulo (1 parte de polpa para 2 partes de água).

III.1.1 Outros Materiais

Para a clarificação no processo convencional foi utilizado o policloreto de alumínio (PAC) na concentração de 60ppm (partes por milhão), como agente clarificante .

Para ambos os métodos foram usados os seguintes produtos:

- O ácido ascórbico foi utilizado como antioxidante, na concentração de 125ppm;
- o parabeno foi empregado como conservador, na concentração de 40ppm;
- Pectina Genu tipo 8140 foi usada como espessante na proporção de 0,15% (0,15g da pectina/100mL da mistura).

III.2 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA COM MEMBRANAS

III.2.1 Unidade Experimental

Os ensaios de filtração com membranas foram realizados na unidade de micro/ultrafiltração, fornecido pela NETZCH, que utiliza os princípios da filtração tangencial com membrana, conforme esquema representativo mostrado na Figura III.3. Nesta unidade foi adaptado o módulo com as seguintes membranas:

- Membranas cerâmicas ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) Shumacher GmbH-Ti 01070, em módulo tubular, com diâmetros de poro de 0,2, 0,4, e 0,6 μm e área de filtração de 0,005 m^2 ;

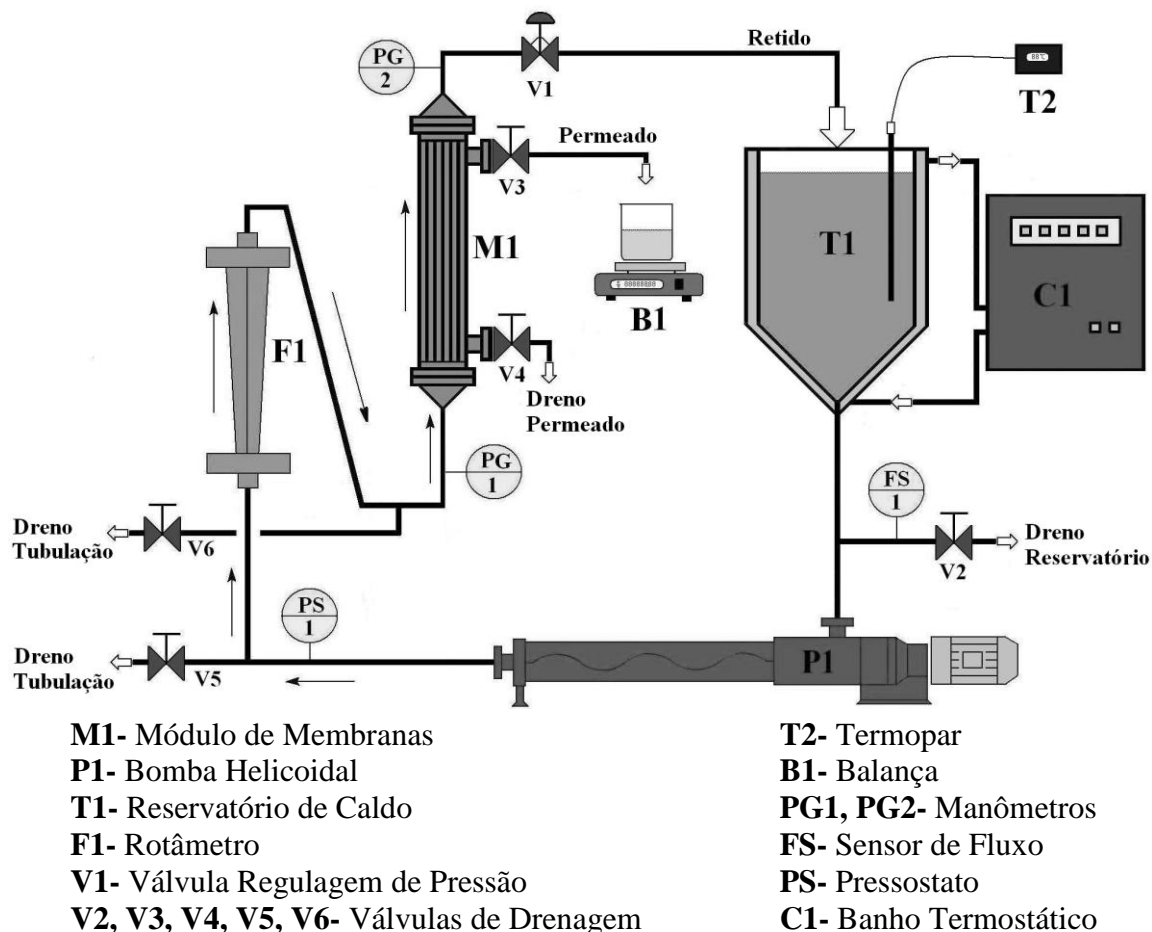


Figura III.3 – Esquema representativo do módulo de micro/ultrafiltração – NETZCH.

III.2.2 Ensaios de Clarificação do Caldo de Cana-de-açúcar

Os ensaios de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, descritos na 2ª etapa, foram realizados objetivando a avaliação da influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo, como o diâmetro médio de poro das membranas, a pressão transmembrana e a temperatura do caldo.

III.2.2.1 Procedimento experimental

- Avaliação do Diâmetro Médio de Poros e da Pressão Transmembrana.

Nessa etapa, foram realizados 9 ensaios. As condições operacionais para cada ensaio são apresentadas na Tabela III.1. Foi avaliado o desempenho das diferentes membranas de microfiltração nas diferentes pressões no tratamento do caldo de cana.

Para cada experimento, o caldo foi descongelado e alimentado à unidade de filtração e submetido aos ensaios com as diferentes membranas (0,2, 0,4 e 0,6 μ m) na temperatura de 20°C, nas pressão transmembrana de 1, 2 e 3 bar e velocidade tangencial de 5,7 m/s. O módulo foi operado em modo batelada, com reciclo completo de retido. O procedimento experimental adotado nesta etapa consistiu em fixar-se uma das variáveis e avaliar o efeito da variação da outra.

Tabela III.1 – Condições operacionais para avaliação da influência da pressão transmembrana e do diâmetro de poro na clarificação do caldo de cana com membranas, na temperatura de 20°C.

Temperatura 20°C		
Ensaio	Diâmetro de Poro (μ m)	Pressão (bar)
1	0,2	1
2	0,2	2
3	0,2	3
4	0,4	1
5	0,4	2
6	0,4	3
7	0,6	1
8	0,6	2
9	0,6	3

O fluxo de permeado foi obtido por meio da coleta da massa de permeado em função do tempo, medida em uma balança semi-analítica (BG 4000 - GEHAKA), e calculado pela Equação III-1.

$$J_p = \frac{m_p}{t * A_p} \quad (\text{III-1})$$

onde J_p é o fluxo de permeado (kg/h.m^2), m_p é a massa (kg) recolhida no intervalo de tempo, t é o intervalo de tempo (h) e A_p é a área de permeação da membrana (m^2).

A escolha da melhor condição de trabalho para os ensaios de microfiltração foi baseada na qualidade do permeado que cada ensaio produziu. Para facilitar a decisão foi elaborado um IQP – Índice de Qualidade do Permeado, segundo fórmula representada pela Equação III-2, similar aos índices de PRATO (2004), GOMES (2006) e ALENCAR(2006).

$$IQP = \left[\frac{5 \times (\% \text{turb}) - 3 \times (\% \text{cor}) - 2 \times (\% \text{AR}) - 2 \times (\% \text{pol}) - 2 \times (\% \text{brix}) - 4 (\% \text{pH})}{18} \right] \quad (\text{III-2})$$

O desempenho das membranas na micro/ultrafiltração do caldo de cana foi avaliado por meio da rejeição de açúcar, açúcar redutor, brix e da redução de cor, turbidez e pH do caldo, que foram calculados conforme as Equações III-3, III-4, III-5, III-6 e III-7, III-8 respectivamente.

Observa-se que foram atribuídos valores negativos, positivos e variáveis, nos parâmetros da equação III-2. Deseja-se que o produto obtido tenha uma redução maior de turbidez, por isso atribuiu-se o valor 5 positivo à sua redução, já a cor, pH, açúcar redutor, pol e brix não deseja-se que sejam reduzidos no permeado, por isso foram atribuídos valores negativos à rejeição dos mesmo. Logo o produto que obtiver o maior IQP será considerado com menor turbidez e com características mais próximas à do caldo alimentado, que é o desejável.

Os métodos analíticos para caldo de cana estão descritos no Item III.4.

$$\text{Rejeição Açúcar (\%)} = \left[1 - \left(\frac{Pol_{\text{permeado}}}{Pol_{\text{alimentação}}} \right) \right] * 100 \quad (\text{III-3})$$

$$\text{Rejeição Açúcar Redutor (\%)} = \left[1 - \left(\frac{AR_{\text{permeado}}}{AR_{\text{alimentação}}} \right) \right] * 100 \quad (\text{III-4})$$

$$\text{Rejeição Brix (\%)} = \left[1 - \left(\frac{Brix_{\text{permeado}}}{Brix_{\text{alimentação}}} \right) \right] * 100 \quad (\text{III-5})$$

$$\text{Redução de Cor (\%)} = \left(\frac{Cor_{alimentação} - Cor_{permeado}}{Cor_{alimentação}} \right) * 100 \quad (\text{III-6})$$

$$\text{Redução de Turbidez (\%)} = \left(\frac{Turbidez_{alimentação} - Turbidez_{permeado}}{Turbidez_{alimentação}} \right) * 100 \quad (\text{III-7})$$

$$\text{Redução de pH (\%)} = \left(\frac{pH_{alimentação} - pH_{permeado}}{pH_{alimentação}} \right) * 100 \quad (\text{III-8})$$

- Variação da Temperatura

Por meio do IQP definiu-se a condição que seria usada no processo de clarificação por microfiltração.

Após a escolha da melhor condição de pressão e de diâmetro de poro, baseado no IQP, foi avaliada a influência da temperatura na eficiência das membranas. Nestes ensaios foi utilizada a membrana cerâmica de 0,4 μm na pressão transmembrana de 2 bar, por serem estas as condições encontradas, resultantes da 2^o etapa do trabalho, conforme visto na Tabela III.1, a unidade de microfiltração foi operada em modo batelada, com reciclo do caldo retido enquanto que o caldo permeado era removido continuamente.

Para cada experimento, o caldo foi descongelado e alimentado a unidade de filtração e submetido ao ensaio. Foram realizados 2 ensaios. As condições operacionais para cada ensaio são apresentadas na Tabela III.2. A velocidade tangencial foi fixada em 5,7 m/s. O fluxo de permeado foi calculado pela Equação III-1.

Tabela III.2 – Condições operacionais para avaliação da influência da temperatura na clarificação do caldo de cana com a membrana 0,4 μm .

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	20	2
2	35	2

Ao permeado foi adicionado suco escolhido na 1^o etapa do trabalho, conforme procedimento do Fluxograma I na Figura III.1. Esse *blending* foi acidificado com uma

solução de ácido cítrico a 10% até obter o pH igual a 4,0. A essa bebida foi adicionado espessante pectina Genu tipo 8106 (0,15% pectina), antioxidante (125 ppm de ácido ascórbico) e conservador (40 ppm de parabeno), o produto obtido foi pasteurizado a 75°C/15s (a 75°C por 15 segundos), sendo então levado a avaliação final.

III.2.3 Limpeza das Membranas

Após cada ensaio, a limpeza das membranas foi realizada de acordo com as especificações do fabricante, seguindo os ciclos de limpeza mostrados abaixo. Estes ciclos foram repetidos até que o fluxo original da membrana foi recuperado. As membranas cerâmicas foram limpas em banho ultrassônico ou na própria unidade de microfiltração. Cada ciclo segue a seqüência:

- Drenar todo o suco da unidade;
- Enxaguar com água destilada até retirar o excesso de suco;
- Recircular água destilada a 50°C por 20 – 30 minutos para retirar todo o suco da unidade;
- Recircular solução de hidróxido de sódio (0,8 %) à 50°C por 60 minutos;
- Enxaguar com água destilada até neutralizar o pH;
- Verificar o fluxo com água destilada;
- Se o fluxo de água não retornar ao original, recircular solução de ácido nítrico ou cítrico (0,5 %) por 30 minutos;
- Enxaguar com água destilada até neutralizar o pH;
- Recircular solução de hipoclorito de sódio (300 ppm) a temperatura ambiente por 30 minutos;
- Enxaguar com água destilada até neutralizar o pH.

III.2.4 Pasteurização do retido

Foi realizada a pasteurização em banho-maria, utilizando-se a temperatura de 70°C por 15 minutos, sendo este binômio tempo X temperatura o mais adequado segundo CARVALHO e GUERRA (1995), garantindo a estabilidade microbiológica do caldo e favorecendo a preservação da cor.

III.2.5 Reconstituição do permeado

A reconstituição do permeado se faz necessária, pois apesar da qualidade do caldo de cana microfiltrado ser boa, observou-se, por análise sensorial no atributo visual, que a aparência líquida e clarificada (aguada) do mesmo não são muito atrativas ao consumidor já que a bebida difere visualmente do caldo de cana *in natura*.

Como o objetivo do trabalho é elaborar uma bebida industrializada com as mesmas características da *in natura*, adaptou-se o processo Fresh NoteTM, citado em GOMES (2006) ao caldo de cana, eliminando a etapa de concentração por osmose inversa, submetendo diretamente o retido da etapa de microfiltração à pasteurização e reconstituindo o caldo de cana permeado com o retido pasteurizado, obtendo dessa forma um caldo com características próximas ao comercializado.

Primeiramente foi feita uma análise sensorial (visual) para se determinar a porcentagem de retido que seria usada na reconstituição. Foram elaboradas bebidas reconstituídas com 30, 40, 50 e 60 % de retido.

Com o resultado dessa análise preliminar, o caldo de cana (permeado) foi reconstituído com o retido já pasteurizado, obtendo-se assim, um caldo mais parecido com o natural.

III.3 MÉTODO CONVENCIONAL MODIFICADO POR PRATI E MORETTI (2002)

Para a clarificação-estabilização do caldo foi utilizado o processo conforme estabelecido por PRATI e MORETTI (2002). O caldo foi aquecido em banho-maria

(65°C/50 min), alcalinizado com Ca(OH)_2 até pH 8, adicionado de 60 ppm de policloreto de alumínio e decantado por 45 minutos. O sobrenadante foi separado com o uso de bomba de vácuo. Ao sobrenadante foi adicionado suco de maracujá 7,5%, foi acidificado com uma solução de ácido cítrico a 10% até obter o pH igual a 4,0. A essa bebida foi adicionado espessante pectina Genu tipo 8106 (0,15% pectina), antioxidante (125 ppm de ácido ascórbico) e conservador (40 ppm de parabeno), foi pasteurizada 75 °C/15 seg.

III.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os principais métodos analíticos a serem empregados nas análises do caldo de cana foram os adotados pela FERMENTEC (AMORIM, 1996), baseados nos métodos recomendados pela ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*):

III.4.1 °Brix

O brix é o percentual, em peso, de sólidos totais dissolvidos no caldo. As análises foram realizadas num refratômetro Shimadzu ABBE-3L. Primeiramente, filtrou-se a amostra de caldo com papel filtro quantitativo de 18,5 cm. Com o auxílio de um bastonete de plástico, colocou-se algumas gotas de caldo no prisma já perfeitamente limpo e seco e fechou-se o prisma. Deixou-se alguns segundos para permitir que a temperatura do caldo atinja a temperatura do prisma. Fez-se a leitura, anotando o valor como brix refratométrico.

III.4.2 Pol

O pol é a medida das substâncias totais polarizáveis e representa o percentual, em peso, de sacarose no caldo. As análises foram realizadas num polarímetro digital automático, modelo PDA 8300 da ACATEC. Colocou-se 100 ml do caldo em um béquer e adicionou-se 2 a 3 g de mistura clarificante (1 parte de hidróxido de cálcio, 2 partes de cloreto de alumínio hexahidratado e 4 partes de auxiliar de filtração - CELITE 545)

previamente preparada. Após agitação com o bastão, o caldo foi filtrado sobre papel de filtro em pregas colocado sobre um béquer, desprezando os primeiros 20 ml do filtrado. Após a medida da temperatura do filtrado, fez-se 3 lavagens sucessivas no tubo de polarização, enchendo-o em seguida e fazendo-se a leitura da atividade ótica (α^T) no polarímetro, na temperatura T . A correção da atividade ótica para a temperatura padrão de 20°C foi feita usando-se a Equação III-9.

$$\alpha^{20} = \alpha^T * [1 + 0,000255 * (T - 20)] \quad (\text{III-9})$$

Para o cálculo da *Pol* da amostra, foi utilizada a Equação III-10.

$$Pol = \frac{\alpha^{20}}{[\alpha]_D^{20} * l} * 100 \quad (\text{III-10})$$

onde $[\alpha]_D^{20}$ é a rotação específica a 20°C na linha D do espectro de emissão do sódio (598 nm), l é o comprimento do tubo de polarização em dm. Para a sacarose, $[\alpha]_D^{20} = +66,5$.

III.4.3 Cor ICUMSA

A medida de cor ICUMSA é a expressão do índice de absorbância de uma solução açucarada multiplicada por 1000, também denominada de unidade ICUMSA (IU). As amostras de caldo de cana foram diluídas para 1°Brix e filtradas a vácuo em membrana de tamanho de poro de 0,45µm e diâmetro de 50 mm com o auxílio do conjunto de filtração MILLIPORE. O pH foi corrigido, quando necessário, a $7,0 \pm 0,1$ com solução de ácido clorídrico ou soda 0,05N. Então, leitura da absorbância a 420nm foi realizada em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1203 utilizando uma cubeta de 1cm e água como branco. A cor ICUMSA do caldo foi calculada utilizando-se a Equação III-11.

$$\text{Cor ICUMSA (IU)} = \left(\frac{A_A}{B * d} \right) * 100\,000 \quad (\text{III-11})$$

onde: A_A é a absorvância da solução (a 420nm), B é o °Brix da solução e d é a densidade em função do brix final.

III.4.4 pH

O pH que indica o potencial hidrogeniônico do caldo de cana foi determinado usando-se um pHmetro DIGIMED DM-20, com calibração feita com soluções tampão de referência Merck pH 6,8 e 4,0.

III.4.5 Açúcares redutores

Açúcares Redutores são todos os monossacarídeos, a maioria dos dissacarídeos com exceção da sacarose. Para a análise de açúcar redutor utilizou-se o Método DNS – Berkeley Modificado (1,4). O método do DNS (1,2), baseia-se na redução do ácido 3,5 dinitrosalicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico ao mesmo tempo que o grupo aldeído do açúcar é oxidado a grupo carboxílico, com o desenvolvimento de coloração avermelhada, lida espectrofotometricamente em 540 nm.

III.4.6 Turbidez

Foi utilizado o Espectrofotômetro Hach DR/2010-Portable Datalogging Spectrophotometer, no comprimento de onda de 860 nm, para a leitura de turbidez.

III.4.7 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade das amostras foi utilizado Reômetro Programável Brookfield (Modelo DV III).

III.5 ANÁLISE SENSORIAL

Nesse trabalho foram realizados dois experimentos de análise sensorial. O primeiro foi para a escolha do suco de fruta para compor a bebida. O segundo foi para comparar o caldo clarificado pelos dois métodos

Para avaliar a aceitabilidade aplica-se a seguinte a Equação III-12:

$$\text{Aceitabilidade} = \left(\frac{\text{Médias} * 100}{9} \right) \quad (\text{III-12})$$

1º Teste : Para a avaliação sensorial da bebida composta pela mistura de caldo de cana com suco das frutas preparou-se primeiro o suco de maracujá, abacaxi e acerola conforme as indicações do fabricante, ou seja, para uma parte de polpa adiciona-se duas partes de água. Já o suco de limão foi obtido espremendo-se manualmente a fruta. Logo após preparou-se a bebida composta pelo caldo de cana natural mais os sucos, nas concentração de 10%, 7,5% e 5,0%.

O teste sensorial realizado foi um teste de aceitação, utilizou como metodologia a aplicação de uma ficha com uma Escala Hedônica não estruturada de 9 pontos (método afetivo), variando de “gostei extremamente” à “desgostei extremamente”. O atributo avaliado foi o sabor. A equipe sensorial foi composta por 30 consumidores escolhidos ao acaso, os quais receberam amostras codificadas de 50 ml da bebida, servidas a 10°C, em horário e local pré-determinado, aplicando-se a ficha de avaliação apropriada. Os testes foram realizados em blocos por suco de frutas, portanto foram 4 blocos com três amostras cada, ou seja 1 bloco para cada tipo de fruta (limão, acerola, abacaxi e maracujá), com três amostras de concentrações diferentes.

As amostras codificadas foram:

- Amostra A: Caldo de cana com 5% de suco de fruta;
- Amostra B: Caldo de cana com 7,5% de suco de fruta
- Amostra C: Caldo de cana com 10% de suco de fruta;

2º Teste: Consistiu na realização de um teste de aceitabilidade no mesmo formato do 1º teste, ou seja, realizado por meio de 30 consumidores escolhidos ao acaso de uma

população (em média), onde amostras de 50 ml de caldo foram servidas a 10°C, em horário e local pré-determinado. Um questionário contendo uma Escala Hedônica de 9 pontos variando de “gostei extremamente” à “desgostei extremamente”, foi aplicado similar ao realizado por GOMES (2006).

As amostras foram:

- Caldo de cana clarificado pelo processo convencional e adicionado de suco de fruta;
- Caldo de cana clarificado pelo processo de microfiltração, reconstituído com o retido pasteurizado e adicionado do suco de fruta.

III.6 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Para análise de vida de prateleira do caldo de cana clarificado por ambos os métodos, amostras foram encaminhadas quinzenalmente para análises, no período de 1 mês. As análises foram realizadas segundo metodologia utilizada pelo Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Análises Clínicas do Centro de Ciências da Saúde da UEM, Bloco J90.

Cada amostra de 50 ml, foi encaminhada para análise, após envase em recipiente de plástico com tampa, esterilizado e armazenado em refrigerador doméstico na temperatura de 8 ± 2 °C. As análises realizadas são Coliformes totais e fecais (UFC/g ou ml), Contagens de bolores e leveduras e Contagem padrão.

III.7 ESTUDO VIDA DE PRATELEIRA

PERÍODO DE ACOMPANHAMENTO: As amostras do caldo clarificado pelo método convencional e do caldo clarificado por microfiltração e reconstituído com o retido pasteurizado foram acondicionadas em garrafas de 200 ml, devidamente esterilizadas, fechadas e armazenadas na temperatura média de 8°C, em refrigerador tipo doméstico, por um período de 1 mês. As amostras foram analisadas quinzenalmente quanto as características físico-químicos e microbiológicas, conforme Tabela III.3.

Tabela III.3 – Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas nas amostras

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS
a) Açúcar Redutor	f) Contagem Total de Bactérias Mesófilas (UFC/ml)
b) Cor e Turbidez	g) Contagem de Bolores (UFC/ml)
c) pH	h) Contagem de Leveduras (UFC/ml)
d) Sólidos Solúveis - °Brix	i) Número mais provável de Coliformes Totais (NMP/ml)
e) Pol	j) Número mais provável de Coliformes Fecais (NMP/ml)

AMOSTRAS:

- Caldo de cana clarificado por microfiltração, reconstituído com retido pasteurizado e adicionado de suco de fruta escolhido na 1º etapa (MF).
- Caldo de cana clarificado pelo método convencional modificado por PRATI E MORETTI, adicionado de suco de fruta escolhido na 1º etapa (CO).
-

Tabela III.4 – Total de análises realizadas

Tempo	MF	CO	A. Físico-Químicas					A. Microbiológicas				
			a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
1º dia	MF	CO	1					1				
15º dia	MF	CO	1					1				
30º dia	MF	CO	1					1				
		TOTAL	3					3				

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em quatro grupos. Primeiro são apresentados os resultados referentes a análise sensorial utilizada para a escolha do suco de fruta e sua concentração para realizar o *blending* com o caldo de cana. No segundo grupo tem-se os resultados experimentais para a escolha da condição ideal de diâmetro de poro, pressão transmembrana e temperatura para a microfiltração do caldo, a influência dos parâmetros de processo na clarificação do caldo de cana com membranas e a reologia do caldo de cana. No terceiro grupo, são apresentados os resultados da comparação físico-química, microbiológica e sensorial entre o método convencional e o método da membrana. No quarto grupo, são apresentados os resultados da vida de prateleira de ambos os métodos.

IV.1 GRUPO 1 – ANÁLISE SENSORIAL

Para a primeira etapa da análise sensorial aplicou-se a 30 consumidores um teste de aceitabilidade, para avaliar o quesito sabor, utilizando-se uma escala Hedônica de 9 pontos variando de *gostei extremamente a desgostei extremamente*. Os consumidores receberam três amostras codificadas: amostra A com concentração de 5%, amostra B com concentração de 7,5% e amostra C com concentração de 10% do suco da respectiva fruta no caldo de cana. Os resultados das notas dadas as bebidas podem ser conferidos nas tabelas de IV.1 a IV.4.

Tabela IV.1 – Número de consumidores por nota para o caldo com o suco de limão

Notas dadas as amostras	Números de Consumidores		
	amostra A	amostra B	amostra C
Gostei extremamente (9)	15	6	6
Gostei muito (8)	5	3	6
Gostei moderadamente (7)	1	7	3
Gostei ligeiramente (6)	5	7	4
Não gostei nem desgostei (5)	2	2	1
Desgostei ligeiramente (4)	2	2	4
Desgostei moderadamente (3)	0	1	3
Desgostei muito (2)	0	2	0
Desgostei extremamente (1)	0	0	3

Tabela IV.2 – Número de consumidores por nota para o caldo de cana com o suco de acerola

Notas dadas as amostras	Números de Consumidores		
	amostra A	amostra B	amostra C
Gostei extremamente (9)	14	4	10
Gostei muito (8)	3	2	8
Gostei moderadamente (7)	8	11	5
Gostei ligeiramente (6)	2	7	1
Não gostei nem desgostei (5)	2	4	2
Desgostei ligeiramente (4)	0	2	2
Desgostei moderadamente (3)	1	0	1
Desgostei muito (2)	0	0	1
Desgostei extremamente (1)	0	0	0

Tabela IV.3 – Números de consumidores por notas para o caldo de cana com o suco de maracujá

Notas dadas as amostras	Números de Consumidores		
	amostra A	amostra B	amostra C
Gostei extremamente (9)	14	15	14
Gostei muito (8)	7	8	8
Gostei moderadamente (7)	5	5	5
Gostei ligeiramente (6)	2	2	2
Não gostei nem desgostei (5)	2	0	1
Desgostei ligeiramente (4)	0	0	0
Desgostei moderadamente (3)	0	0	0
Desgostei muito (2)	0	0	0
Desgostei extremamente (1)	0	0	0

Tabela IV.4 – Números de consumidores por notas para o caldo de cana com o suco de abacaxi

Notas dadas as amostras	Números de Consumidores		
	amostra A	amostra B	amostra C
Gostei extremamente (9)	18	2	11
Gostei muito (8)	6	7	6
Gostei moderadamente (7)	4	10	5
Gostei ligeiramente (6)	1	9	3
Não gostei nem desgostei (5)	1	2	3
Desgostei ligeiramente (4)	0	0	1
Desgostei moderadamente (3)	0	0	1
Desgostei muito (2)	0	0	0
Desgostei extremamente (1)	0	0	0

Pode-se observar nessas tabelas, que as bebidas tiveram grande aceitação. Poucos consumidores deram notas abaixo de 4, ou seja, não gostaram das bebidas. O número de consumidores que desgostaram das bebidas (notas menores que 4) foram: 17 provadores para a bebida com suco de limão, 7 para a bebida com suco de acerola, 2 para a bebida com o suco de abacaxi, sendo que não houve consumidores que desgostaram da bebida com suco de maracujá. Deve-se salientar que as concentrações são baseadas nas quantidades utilizadas por vendedores ambulantes e nas concentrações citadas por PRATI, 2004. As concentrações verificadas foram de 7,5% para o suco de limão (7,5 mL de suco de limão / 100 mL de garapa); 10% de suco de abacaxi (10 mL de suco de abacaxi / 100 mL de garapa); 5% para o suco de maracujá (5 mL de suco de maracujá / 100 mL de garapa).

Nesse trabalho optou-se por fazer o teste com as três concentrações para todos os sucos. Essa talvez seja a justificativa para a quantidade maior de provadores que não gostaram da bebida com o suco de limão na concentração de 10% (10 provadores). Porém é importante ressaltar que o número total de provadores insatisfeitos não é tão expressivo assim. Para as bebidas com suco de limão, acerola e abacaxi são aproximadamente 19%, 8% e 2%, respectivamente.

Na Figura IV.1 encontra-se a porcentagem de provadores que ficaram satisfeitos com a bebida oferecida, independente da concentração, ou seja, deram notas de 9 a 6 nessa Escala Hedônica. Na Figura IV.2 estão demonstrados os resultados calculados por meio da Equação III-12, do Capítulo III. Apenas confirmando que a aceitabilidade da bebida

composta por caldo de cana e maracujá foi superior as demais bebidas, independente da concentração. Pode-se notar que a bebida composta pela mistura com o suco de maracujá foi a que obteve maior aceitação entre os provadores com 89,8% e também foi a única bebida que não recebeu nenhuma nota abaixo de 5.

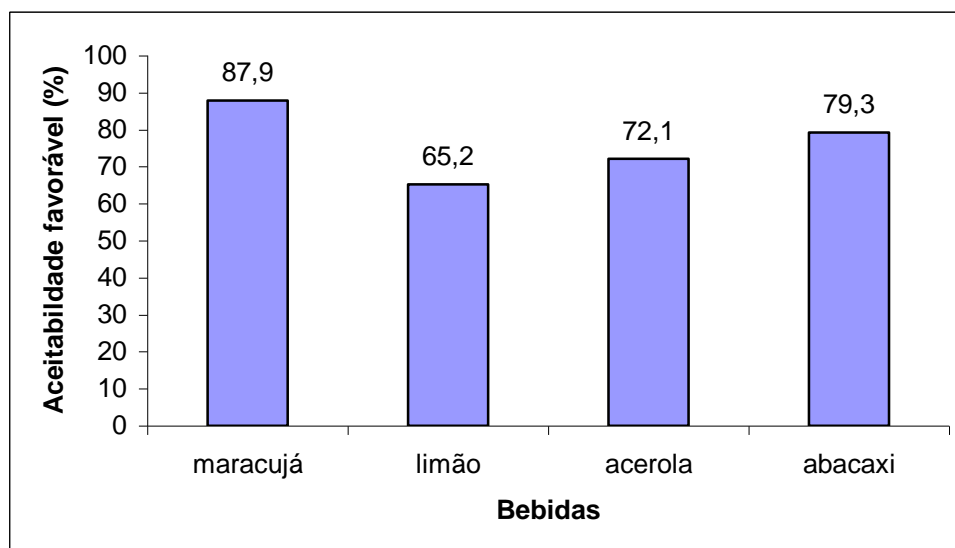


Figura IV.1 – Aceitabilidade favorável, % dos provadores que deram notas de 9 a 6, do caldo de cana com os sucos de maracujá, limão, acerola e abacaxi.

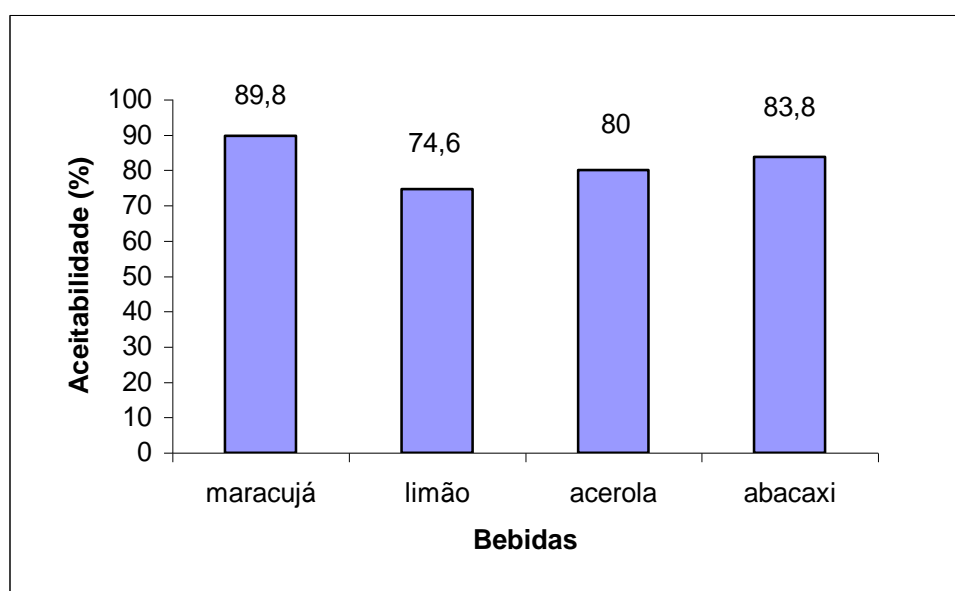


Figura IV.2 – Aceitabilidade do caldo de cana com os sucos de maracujá, limão, abacaxi e acerola

Na Figura IV.3, verifica-se que a concentração do suco de maracujá que mais agradou os consumidores foi a de 7,5%, com 91,11%.

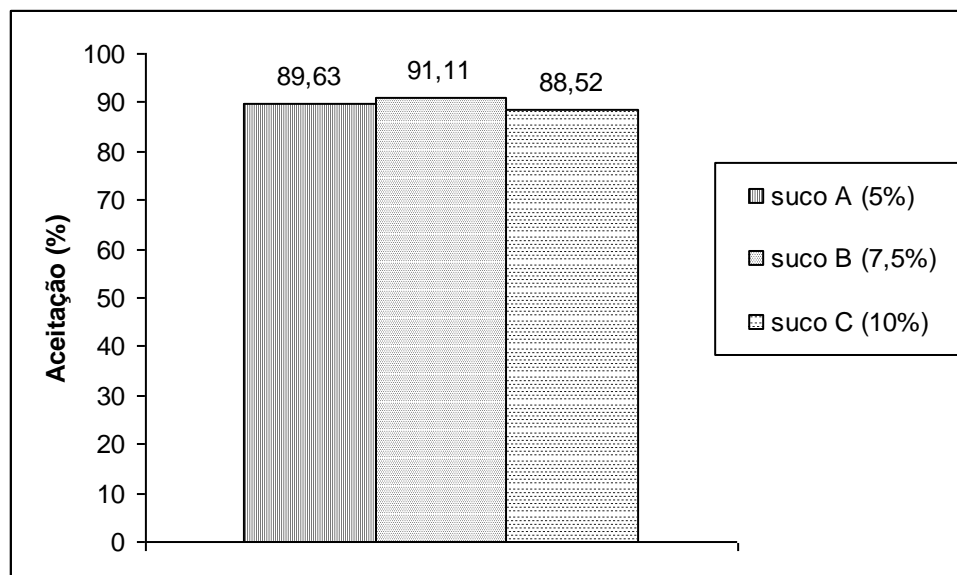


Figura IV.3 – Aceitabilidade do caldo de cana com as três concentrações de suco

IV.2 GRUPO 2 – MICROFILTRAÇÃO DO CALDO DE CANA

Os ensaios de microfiltração do caldo de cana foram realizados objetivando a escolha da melhor condição de clarificação, ou seja, a escolha do diâmetro de poro da membrana e as condições de temperatura e pressão de trabalho, para a comparação com o método convencional de clarificação. Nesses ensaios foram avaliados a influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo, tais como, o diâmetro médio de poro das membranas, a pressão transmembrana e a temperatura do caldo. O procedimento experimental adotado, consistiu em estudar a influência de cada parâmetros em separado.

Para todos os ensaios a unidade de microfiltração foi operada em batelada com a vazão de recirculação máxima fornecida pela bomba (800L/h), com reciclo total do caldo retido enquanto o permeado era continuamente removido, desta forma o caldo no tanque de alimentação tornou-se cada vez mais concentrado, influenciando no fluxo de permeado.

O fluxo de permeado com água deionizada na membrana limpa, à 20°C e 1 bar foi tido como parâmetro para a garantir que a membrana estivesse sempre limpa após a microfiltração do caldo de cana. Valores de fluxo aproximados de água com a membrana limpa são apresentados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5: Fluxo médio de água deionizada permeada com a membrana limpa na microfiltração.

Condições Operacionais	Fluxo (kg/ h*m ²)	Fluxo (kg/ h*m ²)	Fluxo (kg/ h*m ²)
	Membrana de 0,2 µm	Membrana de 0,4 µm	Membrana de 0,6 µm
20°C e 1 bar	900,00	1300,00	1700,00

IV.2.1 Desempenho do fluxo de permeado na microfiltração

O comportamento do fluxo do caldo permeado em função do tempo são apresentadas nas Figuras IV.4, IV.5 e IV.6. Verifica-se que o fluxo obtido pela microfiltração do caldo é muito baixo em relação a permeabilidade com água.

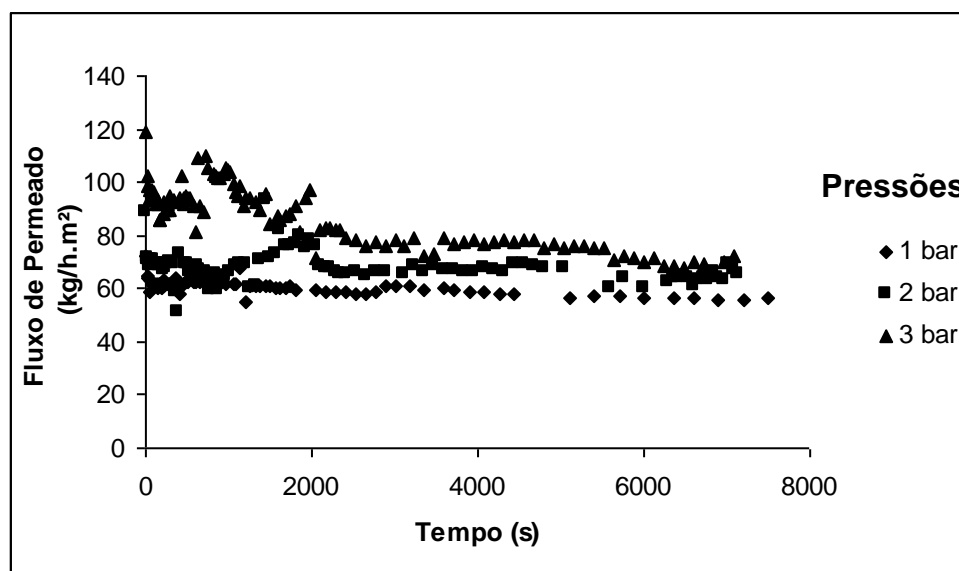


Figura IV.4 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,2 µm a 20°C, para diferentes pressões.

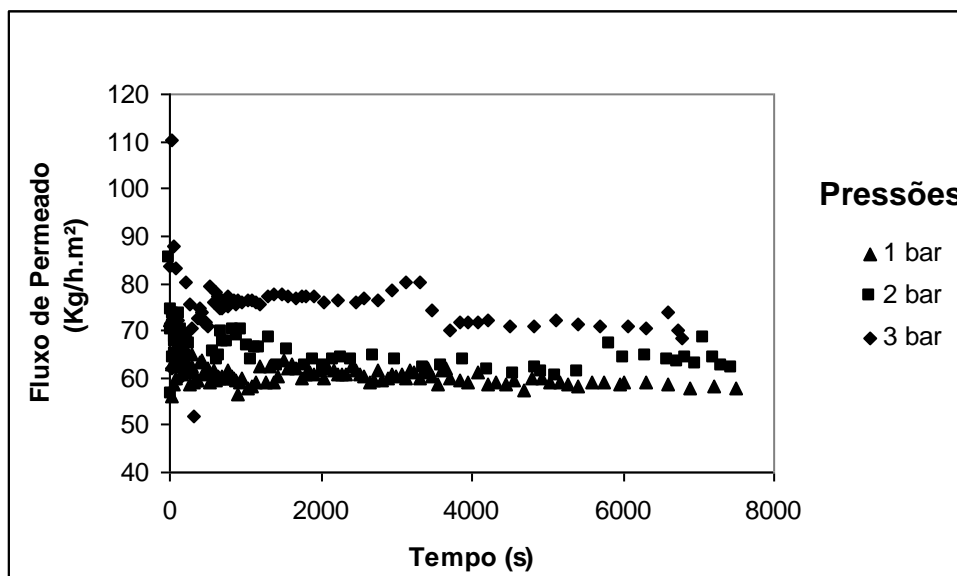


Figura IV.5 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,4 µm a 20°C para diferentes pressões.

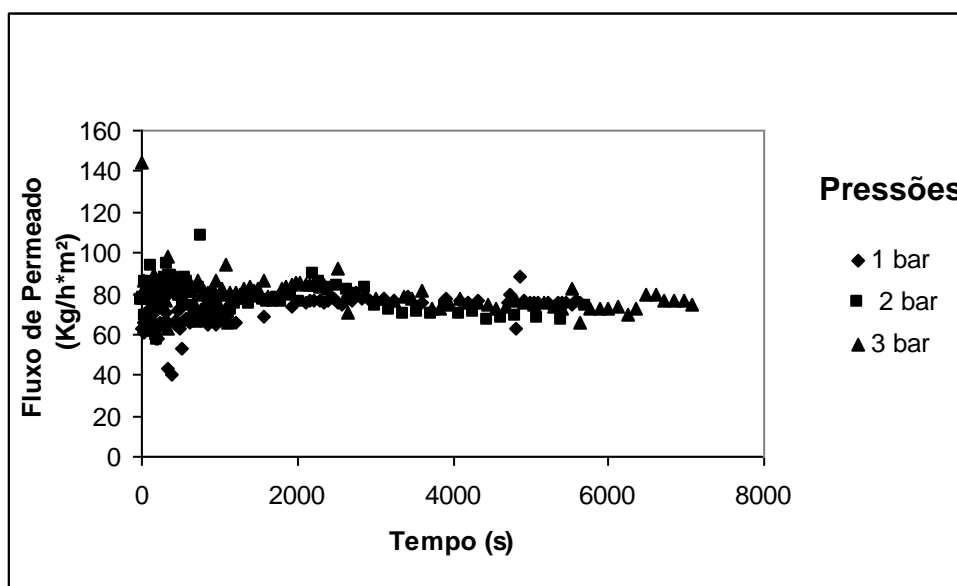


Figura IV.6 – Fluxos de permeado em função do tempo para a membrana de 0,6 µm a 20°C para diferentes pressões.

Pode-se observar um comportamento semelhante do decaimento de fluxo de permeado em função do tempo para todos os experimentos, independente do diâmetro de poro da membrana e da pressão transmembrana aplicada. Esse fenômeno é observado pois o caldo de cana é uma solução coloidal de produtos naturais extremamente complexa, nos primeiros minutos ocorre um rápido decaimento do fluxo, e depois disso, o fluxo diminui

lentamente até estabilizar. Isto indica a formação, praticamente instantânea, de uma camada secundária de filtração na superfície da membrana que oferece uma resistência adicional ao fluxo de permeado. Esse fenômeno também foi constatado por BALAKRISHNAN *et al.* (2001), GONÇALVES (2006) e MORENO (2005).

Na Tabela IV.6 pode-se observar os fluxos médios de permeado na obtidos após a estabilização na MF do caldo de cana na temperatura de 20°C.

Tabela IV.6 – Fluxos médios do permeado (Kg/h*m²) na temperatura de 20°C

Pressão transmembrana	Fluxo de permeado Membrana 0,2 µm	Fluxo de permeado Membrana 0,4 µm	Fluxo de permeado Membrana 0,6 µm
1 bar	56,46	58,80	75,84
2 bar	63,50	63,93	68,71
3 bar	69,48	71,30	74,80

IV.2.2 Efeito do diâmetro médio de poros das membranas sobre o fluxo de permeado

Em geral, o fluxo estabilizado depende diretamente do diâmetro de poro, entretanto, algumas membranas podem apresentar uma redução neste fluxo devido à obstrução dos poros causada por depósito de materiais coloidais presentes no caldo de cana, cuja distribuição de tamanho de partículas coloidais está entre 0,1 e 0,5 µm (NENE *et al.* 2000, COSTA *et al.* 2003, GONÇALVES, 2006).

Pode-se verificar na Figura IV.7 que em todas as pressões o fluxo aumenta com o aumento do diâmetro de poro. Porém na pressão de 2 bar, o fluxo permanece praticamente constante, tendo um aumento mínimo, do diâmetro de 0,2µm para 0,4µm.

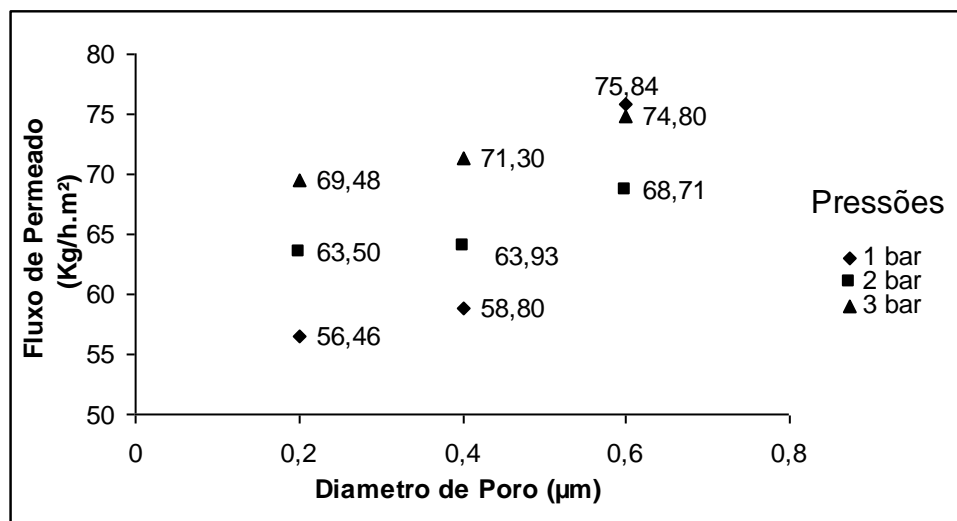


Figura IV.7 – Fluxos médios de permeado na MF do caldo de cana, para as membranas com diferentes diâmetros de poro, a 20°C.

IV.2.3 Efeito da pressão transmembrana

Em geral, o fluxo de permeado com água pura aumenta linearmente com o aumento da pressão transmembrana, o que não ocorre com o caldo de cana.

Na Figura IV.8, está apresentado o fluxo médio permeado em função da pressão transmembrana. Pode-se observar que o fluxo permeado aumenta com o aumento da pressão transmembrana, para as membranas com diâmetro de poro de 0,2 e 0,4 µm. O mesmo não ocorre com a membrana cujo o diâmetro de poro é de 0,6µm, nesta o aumento da pressão acarreta uma diminuição no fluxo do caldo permeado. Este comportamento pode ser atribuído a compactação, em pressões maiores, da camada de *fouling* formada na superfície da membrana, e também devido a granulometria do caldo.

Quanto maior a pressão exercida sobre as camadas de *fouling* maior a resistência adicional ao fluxo permeado. A granulometria das partículas insolúveis podem estar próxima ao diâmetro de poro da membrana, assim o aumento da pressão faz com que as partículas causem uma obstrução nos poros da membrana, acarretando a diminuição do fluxo permeado.

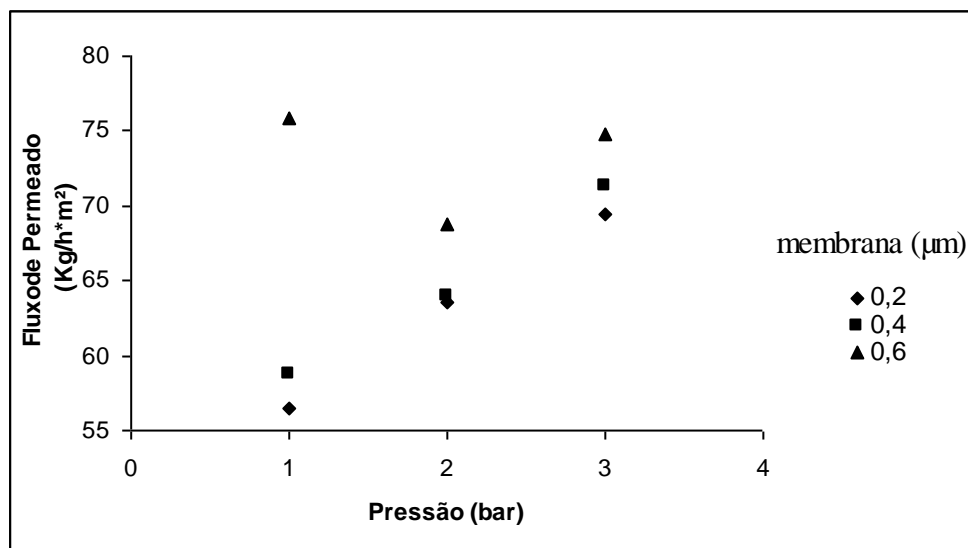


Figura IV.8 – Fluxos médios de permeado, na MF do caldo de cana, para as membranas com diferentes pressões, a 20°C.

IV.2.4 Caracterização do caldo e cálculo do IQP

As características do caldo alimentado, permeado e retido na microfiltração do caldo de cana com as diferentes membranas, estão apresentadas nas tabelas IV.7, IV.8 e IV.9. O caldo permeado apresenta-se mais límpido e com menor coloração que o caldo alimentado, já o caldo retido teve um aumento na turbidez e na cor comparando com o caldo alimentado.

Tabela IV.7 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,2 μm e 20°C

Pressão (bar)	1			2			3		
Propriedades	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret
pH	5,40	4,30	5,43	5,45	4,21	5,45	5,43	4,10	5,36
Brix	25,40	19,20	22,00	22,80	17,60	21,40	21,00	17,80	20,40
Turbidez (FAU)	2888	125	3793	2947	56	4288	2863	136	3607
Açúcar Redutor	5,10	4,30	6,07	6,67	3,82	5,18	7,36	5,79	6,69
Pol calculado	25,57	21,12	23,88	25,52	19,66	22,98	21,24	16,94	18,54
Cor calculada	1110	710	1310	1172	390	1350	1200	940	1280

Ali= alimentado; Per= permeado; Ret= retido.

Tabela IV.8 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,4 μm e 20°C

Pressão (bar)	1			2			3		
Propriedades	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret
pH	5,47	4,04	5,50	5,54	4,41	5,55	5,45	4,00	5,52
Brix	21,50	18,20	21,00	21,70	18,00	20,80	21,00	17,00	20,40
Turbidez (FAU)	2603	105	2648	2966	109	2997	2918	20	2948
Açúcar Redutor	4,58	4,32	3,41	3,88	3,45	4,19	6,67	5,56	18,13
Pol calculado	8,72	6,73	11,80	18,82	14,93	18,63	25,52	19,51	21,80
Cor calculada	1300	745	2225	1150	825	2565	1172	875	1890

Ali= alimentado; Per= permeado; Ret= retido.

Tabela IV.9 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana 0,6 μm e 20°C

Pressão (bar)	1			2			3		
Propriedades	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret
pH	5,45	4,03	5,30	5,45	4,14	5,49	5,45	4,09	5,47
Brix	22,80	19,10	20,10	22,80	17,00	21,00	22,80	17,00	18,50
Turbidez (FAU)	2947	109	2560	2947	209	3520	2947	178	4050
Açúcar Redutor	6,67	3,93	3,27	6,67	6,45	22,01	6,67	5,68	5,94
Pol calculado	25,52	19,20	20,65	25,52	16,99	18,03	25,52	16,48	18,45
Cor calculada	1172	980	1085	1172	845	1925	1172	835	3085

Ali= alimentado; Per= permeado; Ret= retido.

O desempenho das membranas na microfiltração do caldo, medido em termos de redução e rejeição (%), de acordo com as Equações (III-3) a (III-8) é mostrado na Tabela IV.10. Pode-se observar que, na membrana com diâmetro de poro de 0,2 μm , o pH aumenta com o aumento de pressão e o brix diminui com o aumento da pressão. Na membrana com diâmetro de poro de 0,4 μm , o Brix, a turbidez e o açúcar redutor, aumentam com o aumento de pressão, já a cor diminui com o aumento da pressão. Na membrana com diâmetro de poro de 0,6 μm , o pol, o Brix e a cor aumentam com o aumento de pressão.

Observou-se que as membranas com menores diâmetro de poros apresentaram maior redução de cor ICUMSA. A redução de turbidez foi superior a 92% para todos os experimentos.

Tabela IV.10 – Avaliação dos parâmetros para o cálculo do IQP das membranas na microfiltração do caldo de cana

Membranas	0,2 μm			0,4 μm			0,6 μm		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Pressão									
Redução de pH (%)	20,37	22,75	24,49	26,14	20,40	26,61	26,06	24,04	24,95
Rejeição de Brix (%)	24,40	22,81	15,24	15,35	17,05	19,05	16,23	25,44	25,44
Redução de Turbidez (%)	95,67	98,10	95,25	95,97	96,33	99,31	96,30	92,90	93,96
Rejeição de açúcar redutor (%)	15,67	42,73	21,33	05,68	11,08	16,64	41,08	03,37	14,84
Rejeição de açúcar (Pol) (%)	17,40	22,96	20,24	22,82	20,67	23,55	24,76	33,42	35,42
Redução de cor (%)	36,04	66,72	21,65	42,69	28,26	25,34	16,38	27,90	28,75

Para a avaliação da melhor combinação e pressão utilizada foi calculado o IQP dado pela Equação III-2. Pode-se observar na Tabela IV.11 que a membrana, com diâmetro de poro 0,4 μm e 2 bar de pressão, foi a que apresentou maior IQP, cujo valor é 12,09. Deve-se ainda considerar o fluxo de permeado nesta condição que foi de 63,93 Kg/ h.m², considerado muito bom, para clarificação do caldo de cana segundo a Tabela II.8, do Capítulo II, que foi usada como referencia.

Tabela IV.11 – Índice de qualidade do permeado, a 20°C.

Membrana	0,2 μm			0,4 μm			0,6 μm		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Pressão									
IQP	9,65	1,24	11,09	8,86	12,09	10,87	9,11	8,90	7,35

IV.2.5 Efeito da Temperatura sobre o Fluxo de Permeado

Nesse trabalho o efeito da temperatura só foi avaliado para a membrana que obteve a melhor condição, ou seja, maior valor do IQP.

A variação nos fluxos de permeado em função do tempo para diferentes temperaturas pode ser verificada na Figura IV.9. Para a membrana cerâmica com diâmetro médio de poro de 0,4 μm e pressão transmembrana de 2 bar, foram utilizadas duas condições de temperatura 20 e 35°C. Observou-se que a elevação da temperatura ocasionou um aumento no fluxo permeado. Este aumento no fluxo pode ser devido a diminuição da

viscosidade do caldo, como poderá ser comprovado a frente no estudo reológico. De fato, KISHIHARA *et al.* (1981), observaram que um aumento da temperatura de 30 para 60°C dobrou o fluxo permeado. Fato este que foi atribuído a diminuição da viscosidade do caldo com o aumento da temperatura. NIELSE *et al.* (1982) e NENE *et al.* (2000) também obtiveram fluxos permeados maiores em temperaturas elevadas.

O fluxo permeado médio para a membranas cerâmica, em função da temperatura é mostrado na Figura IV.10. Observa-se que, para um aumento de 15°C na temperatura provocou um aumento de 69,3 kg/h·m² no fluxo do permeado.

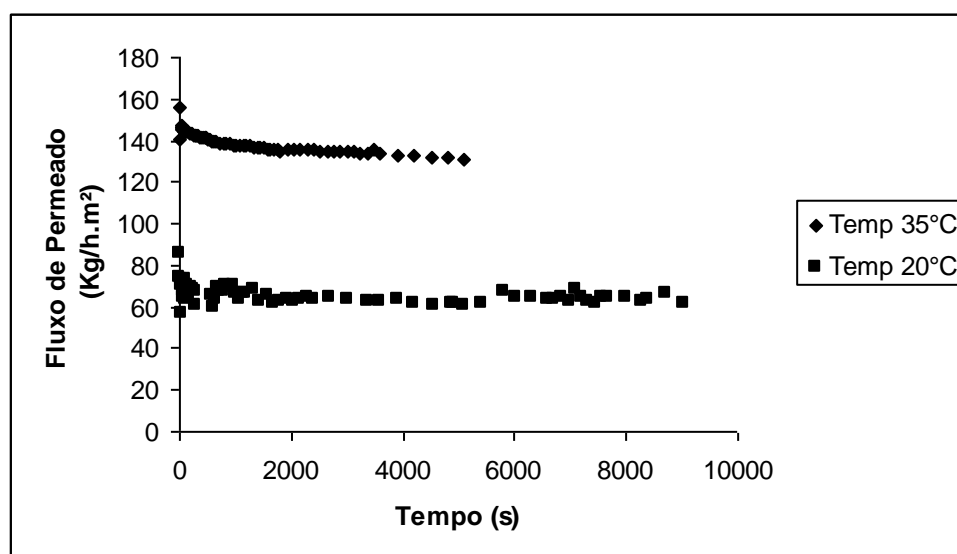


Figura IV.9 – Fluxos de permeado na MF do caldo de cana, da membrana 0,4 µm a 2 bar, nas temperaturas de 20 e 35°C.

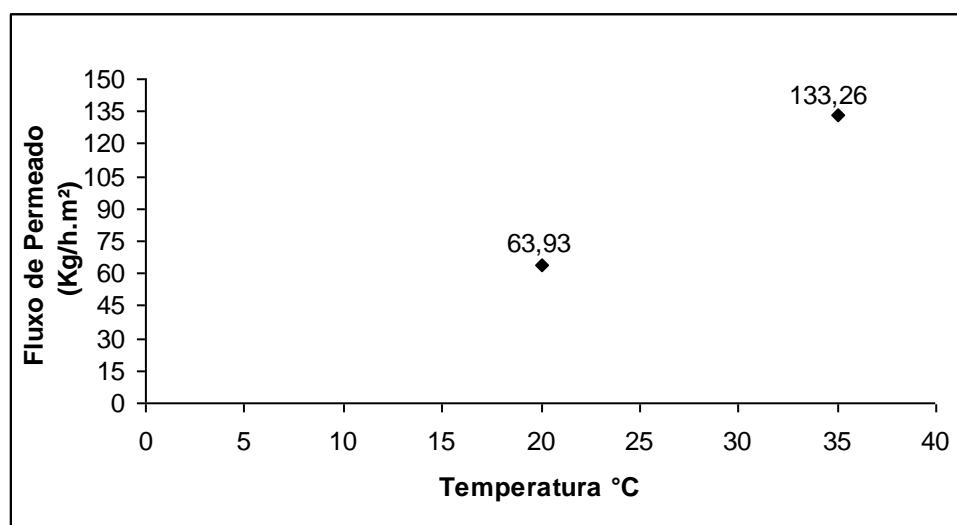


Figura IV.10 – Fluxos médios da membrana 0,4 µm a 2 bar, nas temperaturas de 20 e 35°C

IV.2.6 Cálculo do IQP

O IQP foi utilizado para determinar as condições na MF a ser comparada com o método convencional.

Na Tabela IV.12 temos os parâmetros analisados para o caldo de cana microfiltrado com a membrana 0,4 μ m e 2 bar de pressão em diferentes temperaturas.

Tabela IV.12 – Características físico-químicas do caldo de cana na membrana de 0,4 μ m e 2 bar de pressão transmembrana nas diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	20			35		
	Ali	Per	Ret	Ali	Per	Ret
Propriedades						
pH	5,54	4,41	5,55	5,40	4,30	5,45
Brix	21,70	18,00	20,80	19,00	17,00	18,00
Turbidez (FAU)	2966	109	2997	2998	58	3010
Açúcar Redutor	3,88	3,45	4,19	6,11	5,86	6,49
Pol calculado	18,82	14,93	18,63	10,26	9,52	9,90
Cor calculada	1150	825	2565	1530	895	1500

Na Tabela IV.13 observa-se o desempenho da membrana, nota-se que a redução de turbidez e de cor é mais acentuada na temperatura de 35°C, já dos outros parâmetro avaliados a redução é menor do que na temperatura de 20°C.

Tabela IV.13 – Desempenho da membrana 0,4 μ m e 2 bar de pressão nos ensaios com diferentes temperaturas.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	20	35
Redução de pH (%)	20,40	20,37
Rejeição de Brix (%)	17,05	10,53
Redução de Turbidez (%)	96,33	98,07
Rejeição de açúcar redutor (%)	11,08	04,09
Rejeição de açúcar (Pol) (%)	20,67	07,21
Redução de cor (%)	28,26	41,50

Na Tabela IV.14 observa-se que o valor de IQP, na condição de temperatura de 35°C foi superior a de 20°C.

Tabela IV.14 – Valores de IQP para a membrana 0,4 μ m e 2 bar de pressão para as diferentes condições de temperaturas

Membrana	0,4	
Temperatura	20	35
IQP	12,09	13,37

Portanto a membrana escolhida para se comparar com o método convencional é 0,4 μ m de diâmetro médio de poro e operada a 2 bar de pressão transmembrana e 35°C de temperatura.

IV.2.7 Estudo Reológico

Os resultados dos reogramas obtidos no Reômetro Programável Brookfield (modelo DV III) do caldo de cana *in natura*, do retido e do caldo permeado pela membrana 0,4 μ m na pressão de 2 bar estão apresentados nas Figuras IV.11, IV.12 e IV.13, respectivamente:

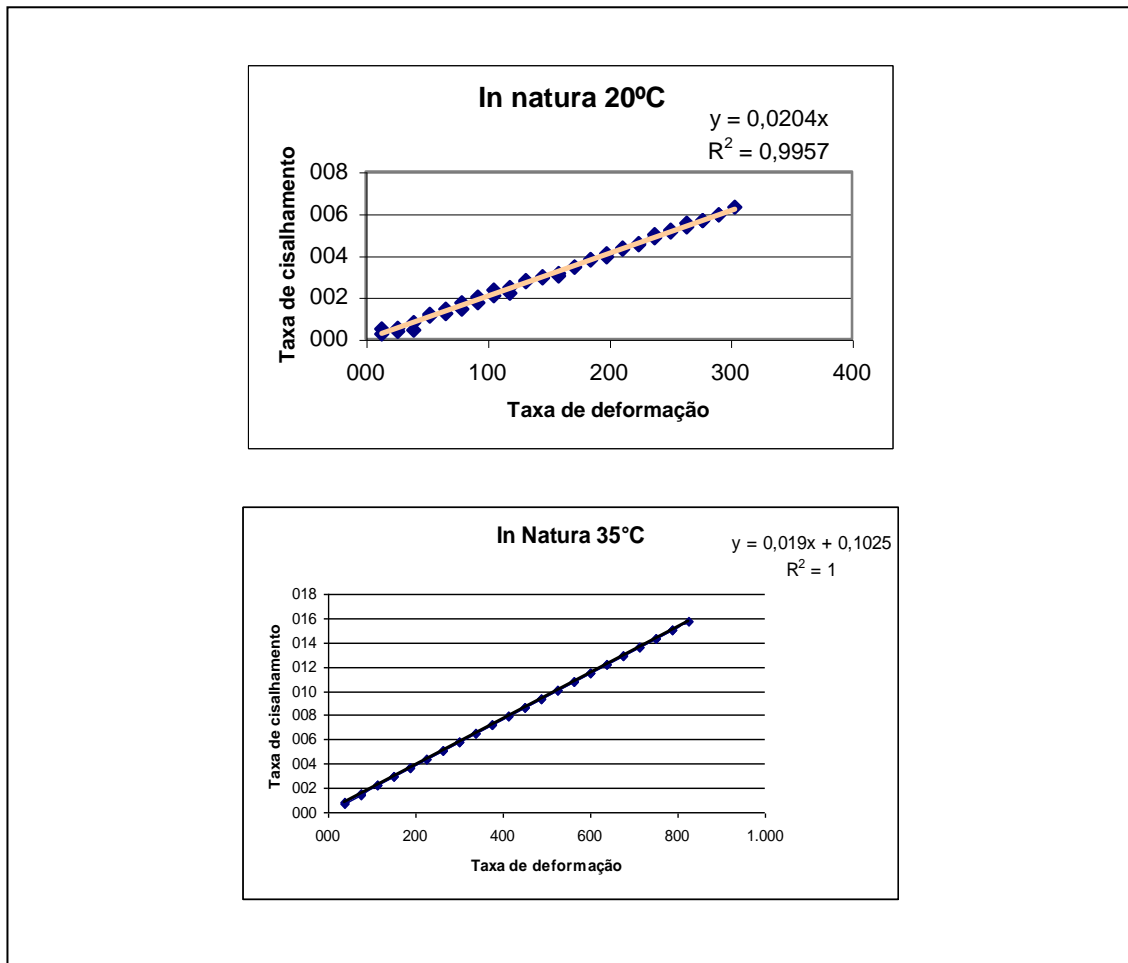


Figura VI.11 - Reograma do caldo in natura

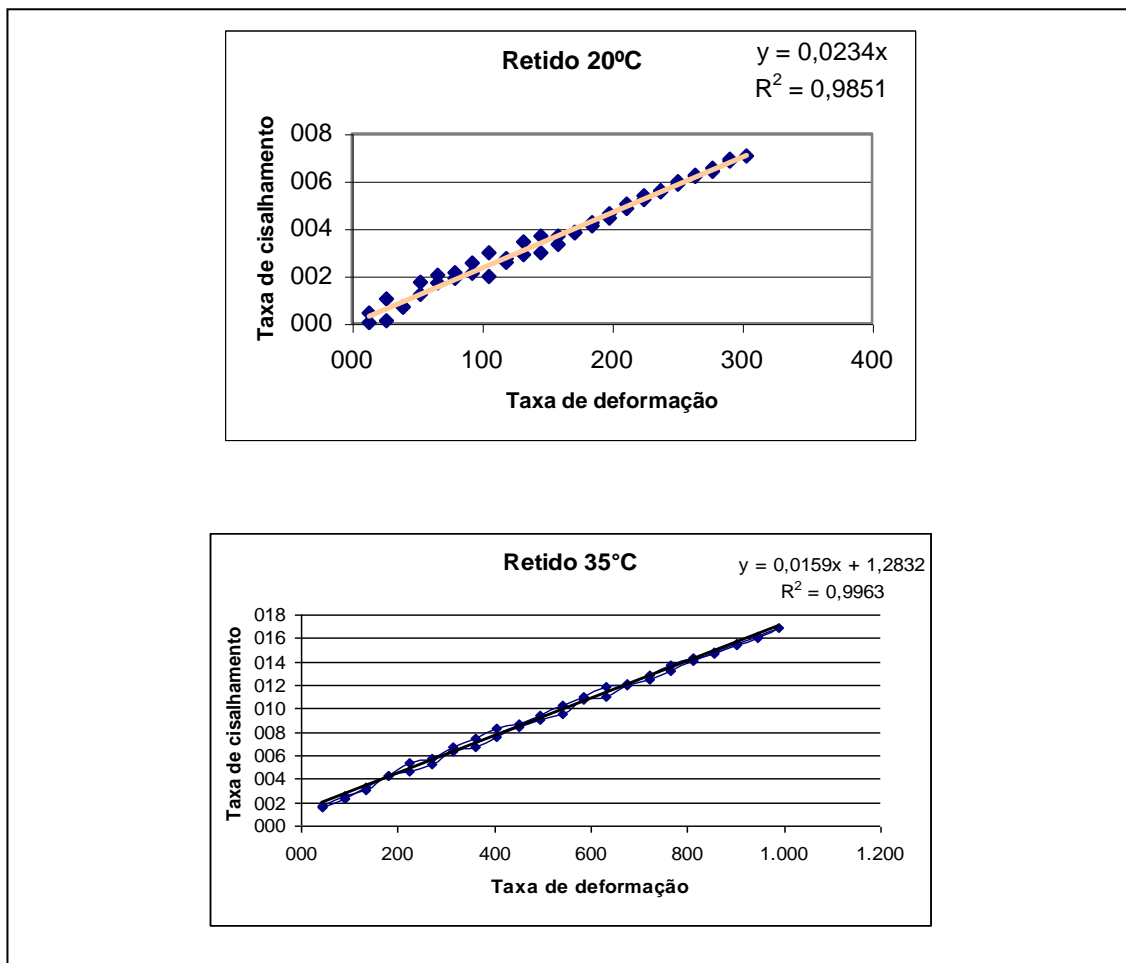


Figura IV.12 – Reograma do caldo retido na microfiltração

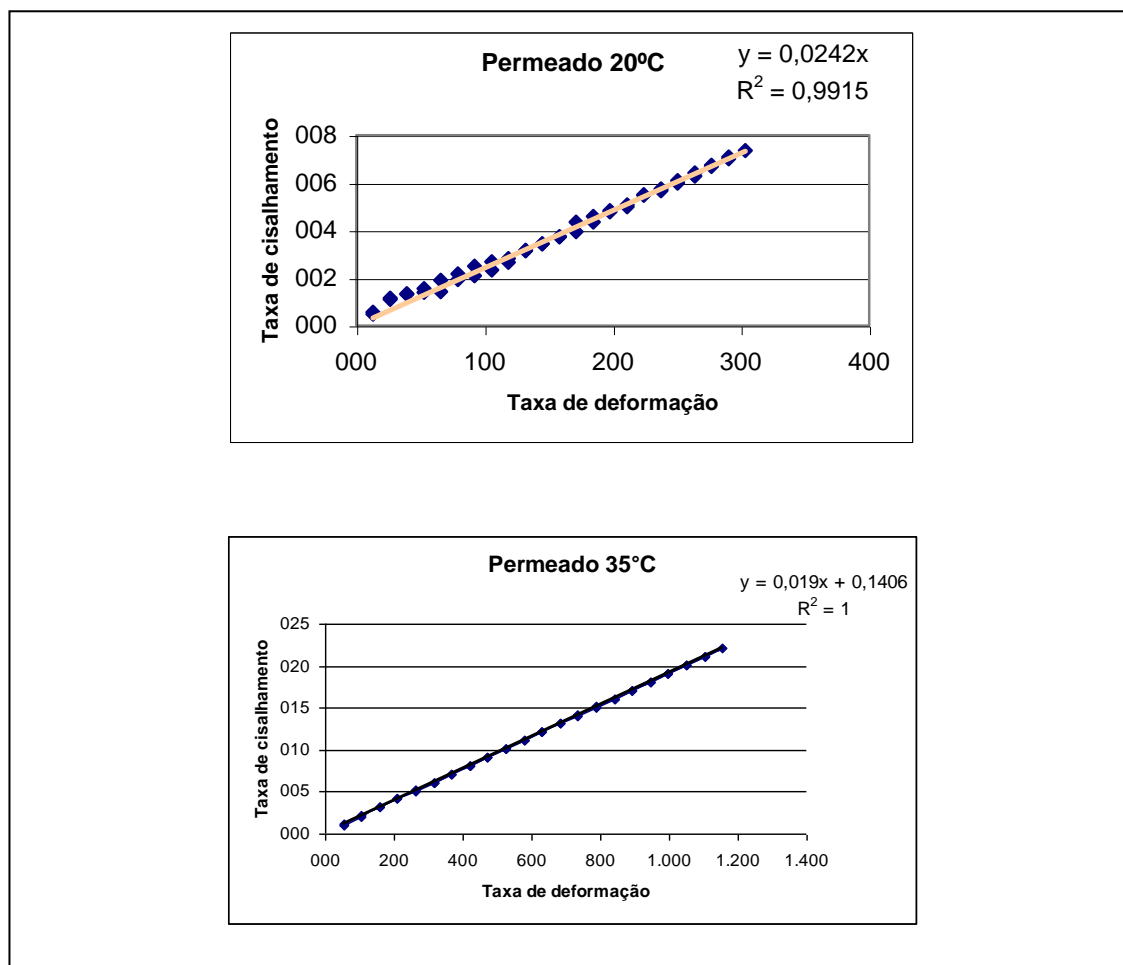


Figura IV.13 – Reograma do permeado na microfiltração

Pelos reogramas apresentados, podemos ver que até a temperatura de 35°C os fluidos se comportam como Newtonianos. Observa-se que o aumento da temperatura causa uma redução da viscosidade.

IV.3 GRUPO 3 – COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, MICROBIOLÓGICA E SENSORIAL ENTRE OS DOIS MÉTODOS DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

Nesse grupo está descrito a comparação entre os dois métodos de clarificação do caldo de cana. Para se realizar as análises pelo método convencional, o caldo de cana clarificado foi acrescido do suco de maracujá, parabeno como conservante, ácido ascórbico como antioxidante e a pectina como espessante. Para o método de clarificação usando membrana, o caldo recebeu os mesmos produtos citados no método convencional e foi

reconstituído com 50% retido já pasteurizado. Essa reconstituição se fez necessária para que o permeado obtenha as características visuais semelhantes ao caldo de cana *in natura*.

Na Tabela IV.15 encontram-se os resultados das análises físico-químicas realizadas no caldo de cana obtido a partir dos dois métodos, convencional e membrana, sendo o caldo de cana da membrana reconstituído com 50% do retido pasteurizado.

Tabela IV.15- Características físico-químicas do caldo de cana obtido da clarificação pelos dois métodos

Parâmetros	Convencional	Membrana
pH	4,09	4,10
Brix	16,5	17,0
Turbidez (FAU)	619	609
Açúcar Redutor	5,45	10,39
Pol	9,59	10,88
Cor	624	645

Pode-se observar que os resultados são semelhantes para ambos os métodos, os únicos parâmetros que diferem são de açúcar redutor e pol. Conclui-se então que a clarificação com membranas possui uma quantidade maior açúcar que o método convencional. Isso pode ser comprovado pela análise sensorial.

Na Tabela IV.16 pode-se verificar que o caldo de cana clarificado e reconstituído pelo método convencional possui melhor qualidade microbiológica que o processado pela membrana. Porém ambos encontram-se dentro do padrão estabelecido pela resolução RDC nº12 (BRASIL, 2001) para o caldo de cana “*in natura*”, isolado ou em mistura, que somente estabelece como máximo de 10^2 NMP/ml de coliformes totais.

Tabela IV.16 – Estudo microbiológico da bebida obtida pelos dois métodos

Exame Microbiológico	Convencional	Membrana
Bactérias Mesófilas (UFC/ml)	$9,5 \times 10^2$	$9,8 \times 10^4$
Bolores (UFC/ml)	3×10^1	$4,5 \times 10^1$
Leveduras (UFC/ml)	<10	$4,1 \times 10^2$
Coliformes Totais (NMP/ml)	<0,3	<0,3
Coliformes Fecais (NMP/ml)	<0,3	<0,3

IV.3.1 Análise sensorial

Para a última etapa da análise sensorial aplicou-se a 30 consumidores não treinados um teste de aceitabilidade quanto aos atributos sabor, cor e impressão global, utilizando-se uma escala Hedônica de 9 pontos variando de *gostei extremamente a desgostei extremamente*. Os consumidores receberam 2 amostras de 50 ml a uma temperatura de 10°C, codificadas : amostra A foi a bebida clarificada pela membrana e a amostra B foi bebida clarificada pelo método convencional. Os resultados das notas dadas as bebidas podem ser conferidos nas tabelas IV.17, IV.18 e IV.19.

Tabela IV.17- Número de provadores por nota para o atributo sabor

Notas dadas as amostras	Números de Provadores	
	Amostra A	Amostra B
Gostei extremamente (9)	11	16
Gostei muito (8)	10	6
Gostei moderadamente (7)	6	5
Gostei ligeiramente (6)	3	3
Não gostei nem desgostei (5)	0	0
Desgostei ligeiramente (4)	0	0
Desgostei moderadamente (3)	0	0
Desgostei muito (2)	0	0
Desgostei extremamente (1)	0	0

Tabela IV.18 – Número de provadores por nota para o atributo cor

Notas dadas as amostras	Números de Provadores	
	Amostra A	Amostra B
Gostei extremamente (9)	3	5
Gostei muito (8)	15	12
Gostei moderadamente (7)	10	11
Gostei ligeiramente (6)	2	2
Não gostei nem desgostei (5)	0	0
Desgostei ligeiramente (4)	0	0
Desgostei moderadamente (3)	0	0
Desgostei muito (2)	0	0
Desgostei extremamente (1)	0	0

Tabela IV.19 – Números de provadores por notas para o atributo impressão global.

Notas dadas as amostras	Números de Provadores	
	Amostra A	Amostra B
Gostei extremamente (9)	3	5
Gostei muito (8)	9	10
Gostei moderadamente (7)	9	8
Gostei ligeiramente (6)	5	6
Não gostei nem desgostei (5)	4	1
Desgostei ligeiramente (4)	0	0
Desgostei moderadamente (3)	0	0
Desgostei muito (2)	0	0
Desgostei extremamente (1)	0	0

Pode-se observar nas Tabelas que as bebidas tiveram grande aceitação para todos os atributos. Nenhum consumidor deu nota abaixo de 4, ou seja, não gostaram das bebidas.

Na figura IV.15 e IV.16 estão demonstrados os resultados calculados através da Equação III- 12. O caldo de cana clarificado pelo método convencional teve mais aceitação pelos consumidores do que o clarificado pela membrana para os atributos sabor e cor.

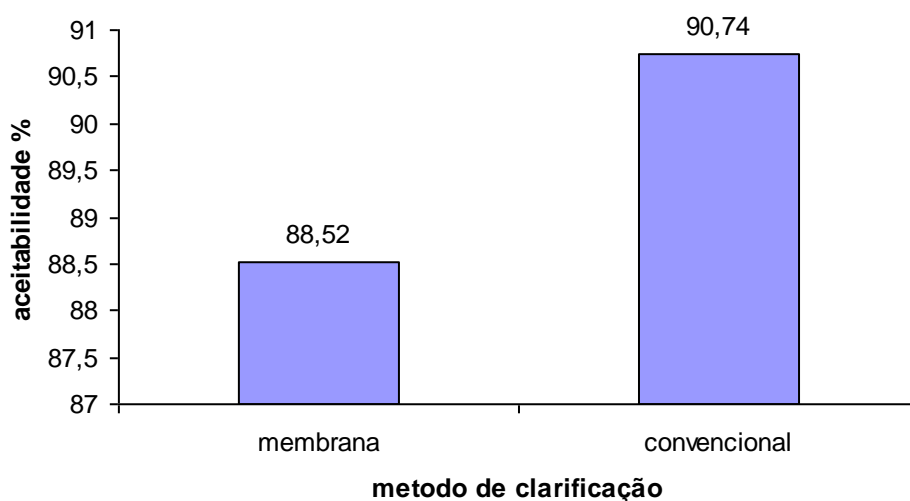


Figura IV.14 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo sabor.

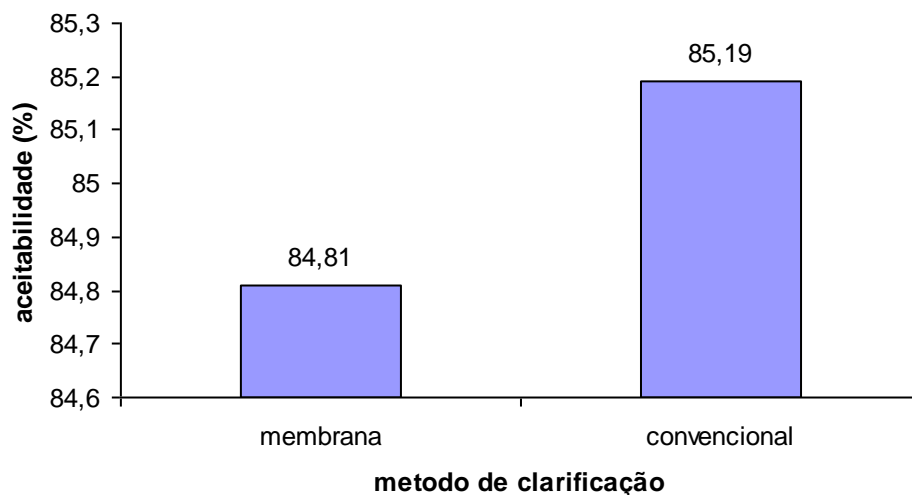


Figura IV.15 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo cor

Na Figura IV.16 verificamos que a impressão global da bebida foi boa para ambos os métodos. O método de clarificação utilizando membrana obteve uma aceitação menor dos consumidores provavelmente por ser mais doce que o do método convencional. Isso pode ser comprovado pelas análises físico-químicas que mostram valores maiores de açúcar redutor, Brix e pol para a clarificação da membrana.

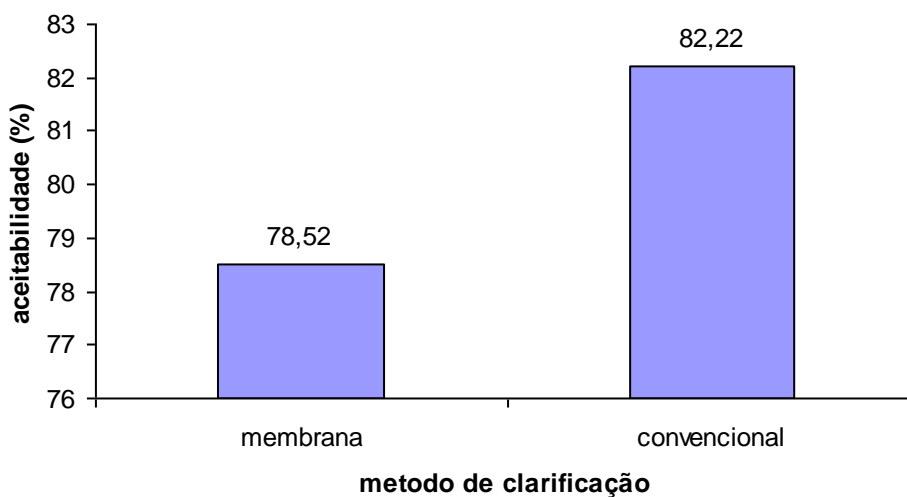


Figura IV.16 – Aceitabilidade do caldo de cana no atributo impressão global

IV.4 GRUPO 4 – ESTUDO DA VIDA DE PRATELEIRA

Podemos observar nas Tabelas IV.20 e IV.21 que para ambos os métodos o pH teve uma redução com o tempo, o Brix aumentou no caldo obtido do processo com membrana e diminuiu no processo convencional. A turbidez aumentou para ambos os métodos, sendo o maior aumento foi obtido para o caldo processado com a membrana, no período de 30 dias, o aumento foi de 19,38%. O pol teve um aumento grande com o tempo para ambos os métodos, já a cor não se alterou tanto e observa-se apenas um pequeno aumento.

Tabela IV.20 – Características físico-químicas da bebida obtida, utilizando-se o método de microfiltração.

	Membrana		
	0 dias	15 dias	30 dias
pH	4,10	4,07	4,03
Brix	17,00	17,20	17,40
Turbidez	609,00	619,00	727,00
Açúcar Redutor	10,39	12,25	12,75
Pol	10,88	12,75	17,49
Cor	645,00	655,00	655,00

Tabela IV.21 – Características físico-químicas da bebida obtida, utilizando-se o método convencional de PRATI (2004) para a clarificação.

	Convencional		
	0 dias	15 dias	30 dias
pH	4,09	4,05	4,00
Brix	16,50	16,50	16,40
Turbidez	619,00	626,00	674,00
Açúcar Redutor	5,45	8,32	12,37
Pol	9,59	15,30	16,47
Cor	624,00	658,00	664,00

A qualidade microbiológica do caldo de cana esta demonstrada na Tabela IV.22.

A determinação para coliformes totais na caldo de cana por ambos os métodos encontram-se dentro do padrão estabelecido pela Resolução RDC n°12 (BRASIL, 2001).

O suco somente poderia ser considerado estéril caso a coleta do permeado na saída da membrana fosse seguida de um envase asséptico. No laboratório tentou-se aproximar-se

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados apresentados as conclusões deste trabalho foram:

- Na primeira análise sensorial foi escolhido o suco que seria acrescentado ao caldo de cana para compor a bebida. A bebida composta pela mistura com o suco de maracujá foi a que obteve maior aceitação entre os provadores com 89,8% e também foi a única bebida que não recebeu nenhuma nota abaixo de 5, comprovando assim que foi a mais apreciada. Verificou-se que a concentração do suco de maracujá que mais agradou os consumidores foi a de 7,5%, com 91,11% de aceitabilidade.
- Os resultados dos testes de clarificação do caldo de cana mostraram que tanto o método usando membranas cerâmicas como o método convencional foram capazes de remover as partículas coloidais, produzindo caldo clarificado.
- Observou-se um comportamento semelhante do fluxo de permeado em função do tempo para todos os experimentos, independente do diâmetro de poro da membrana e da pressão transmembrana aplicada.
- A formação de uma camada secundária de filtração na superfície da membrana ficou evidenciada devido à pouca diferença observada no comportamento do fluxo de permeado em relação ao tempo de filtração, nos experimentos com membranas de diferentes diâmetros de poros.
- O fluxo permeado aumentou com o aumento da pressão transmembrana para as membranas com diâmetro de poro de 0,2 e 0,4 μm . O mesmo não ocorreu com a membrana cujo o diâmetro de poro é de 0,6 μm , nesta o aumento da pressão acarretou uma diminuição no fluxo do caldo permeado. Já o fluxo aumentou com o aumento do diâmetro de poro da membrana independente da pressão transmembrana aplicada.
- Verificou-se que o fluxo permeado pode ser aumentado com o aumento da temperatura de operação porém, em temperaturas muito altas, a eficiência de retenção de impurezas nas membranas diminui. As temperaturas entre 65 e 85°C parecem ser mais indicadas, de acordo com a bibliografia, pois, nestas temperaturas, as reações de caramelização são toleráveis e as membranas apresentam bom desempenho. Mas como o

objetivo do trabalho foi a obtenção de uma bebida para o consumo direto, a temperatura deve ser mais baixa, até 35°C.

- A membrana com diâmetro de poro de 0,4 µm, na pressão transmembrana de 2 bar e temperatura de 35°C foi a que apresentou melhor desempenho, de acordo com o IQP.

- Na comparação entre os dois métodos de clarificação, observou-se que os resultados das análises físico-químicas são semelhantes para ambos, os únicos parâmetros que diferem são de açúcar redutor e pol, os quais possuem um valor mais alto no método de clarificação utilizando membrana. Conclui-se então que a clarificação por membrana permite a passagem de açúcar redutor resultando num caldo com maior concentração do mesmo.

- O caldo de cana clarificado pelo método convencional possui melhor qualidade microbiológica que o processado pela membrana. Porém ambos encontram-se dentro do padrão estabelecido pela resolução RDC nº12 (BRASIL, 2001) para o caldo de cana *in natura*, isolado ou em mistura, que estabelece um máximo de 10² NMP/ml de coliformes totais.

- Pela análise sensorial final concluiu-se que o caldo de cana clarificado pelo método convencional teve mais aceitação pelos consumidores do que o clarificado pela membrana para os atributos sabor e cor, com aceitabilidade 90,74 e 85,19%, respectivamente. Já o atributo impressão global da bebida foi boa para ambos os métodos. O método de clarificação utilizando membrana obteve uma aceitação menor com 78,52% dos consumidores provavelmente por ser mais doce que o do método convencional, que recebeu 82,22% de aceitação.

- Analisando a vida de prateleira de ambos os métodos verificou-se que o pH teve redução, o Brix teve um aumento no caldo clarificado por membrana e uma diminuição no caldo clarificado pelo método convencional modificado, a turbidez aumentou para ambos os métodos, porém, o aumento maior foi para o caldo obtido pelo processo com membrana. O pol teve um aumento grande para ambos os métodos, já para o atributo cor, observou-se apenas um pequeno aumento.

- Em suma, o método de clarificação convencional modificado por PRATI (2004), para uma bebida destinada ao consumo direto, foi superior, em todos os quesitos, ao método com membranas, independente do mesmo possuir mais vantagens.

Algumas sugestões para dar continuidade a este trabalho de forma a viabilizar o emprego do tratamento proposto em escala industrial são a seguir apresentadas:

- Realizar estudos e simulações da dinâmica de decaimento de fluxo permeado com o objetivo de verificar os mecanismos de *fouling* envolvidos na clarificação do caldo de cana com membranas.
- Estudar como melhorar a clarificação pelo processo com membranas, reduzindo a quantidade de açúcar no permeado.
- Aplicar o método de pasteurização rápida para o retido.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12806. Análise Sensorial em Alimentos e Bebidas. Norma técnica, ABNT/CE: 13:014.01, Comitê de Estudos de Análise Sensorial de Alimentos e Bebidas. São Paulo: ABNT, 1993.

ABREU, L. E. V.; SCHIMITZ, C. M. Teor de ácido ascórbico em alimentos de origem vegetal. *Revista do Centro de Ciências Rurais*, v.1, n.4, p. 69-71, 1971

ALENCAR, T. C. *Clarificação do caldo de cana-de-açúcar para obtenção de uma bebida energética*. Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq – Fundação Araucária – UEM.

ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. *Embalagem para sucos de frutas*. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos. v.23, n.2, p. 105-122, jul./dez. 1993.

AMORIM, H. V., ZAGO, E. A., DA SILVA, L. F. L. F., BERNADINO, C.D., 1996, *Métodos Analíticos para o Controle da Produção de Álcool e Açúcar*, FERMENTEC/FEALQ/ESALQ-USP, 2ª ed., Piracicaba-SP.

ARAÚJO, J. M. A. *Conservadores Químicos*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1993. 16p. (Manual Técnico, n.269)

BARROS, S. T. D., 2002, *Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e simulação do fluxo do permeado e determinação dos mecanismos de fouling*, Tese de D.Sc., 239 p., FEQ/UNICAMP, Campinas, SP.

BALAKRISHNAM, M., DUA, M., BHAGAT, J. J., 2000, Ultrafiltration for juice purification in plantation white sugar manufacture, *International Sugar Journal*, v. 102, n 1213, pp 21-25.

- BALAKRISHNAN, M., DUA, M., KHAIRNAR, P. N., 2001, Significance of Membrane Type and Feed Stream in the Ultrafiltration of Sugarcane Juice, *Separation and Purification Technology*, v. 36, n. 4, pp. 619-637.
- BALISCHI, L., 2002, *Tratamento enzimático da polpa integral de acerola empregando as enzimas pectinex Ultra SP-L e Citrozym Ultra L*. Dissertação de M.Sc., 87 p., DEQ/UEM, Maringá, PR. 87 p.
- BAYMA, C. *Tecnologia do Açúcar: da matéria-prima à evaporação*. Manual técnico – Coleção Canavieira, n.13. Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1974, 292p. ()
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 12, 2 jan. 2001. **Diário Oficial**, Brasília, 2001. Seção I, alínea 17i.
- CARVALHO, I. T.; GUERRA, N. B., 1995, Efeitos de diferentes tratamentos térmicos sobre as características do suco de acerola. In: SÃO JOSÉ, A. R.; ALVES, R.E. eds., *Acerola no Brasil: produção e mercado*. DFZ/UESB, Vitória da Conquista, BA, pp. 1-3.
- CHERYAN, M., 1998, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, Lancaster, USA, 552 p.
- COPERSUCAR. *Clarificação*. São Paulo: Centro de Tecnologia Copersucar, 1994. 58p.
- CORRÊA NETO, R. S. *Processamento de suco de laranja pasteurizado em garrafas de polietileno tereftalato (PET)*. 1998. 93p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP, Campinas, 1998.
- COSTA, J. R. M., REGIS, F. G., SERRA, G., VIOTTO, L. A., 2003, *Ultrafiltração do caldo filtrado de lodo decantado da usina açucareira*, In: 4º Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas, Florianópolis, Jul., pp. 372-377.

COSTEL, E.; DURAN, L. El análisis sensorial en el control de calidad de los alimentos. IV. Realización y análisis de los datos. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, v.22, n.1, p.1-21. mar. 1982.

CYBER DIET – Disponível no site www.cyberdiet.com.br . Acesso em 02/10/2006.

DELGADO, A. A. *A clarificação do caldo de canas despalhadas manualmente e a fogo, em função do tempo de espera para a industrialização*. 1975, 148p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP, Piracicaba, 1975 a.

DELGADO, A. A. *Tecnologia dos Produtos Agropecuários I*. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP, 1975 b. p.7-14.

DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. A. *Elementos de Tecnologia e Engenharia do Açúcar de Cana*. v.2. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP, 1989. 752p.

EVANGELISTA, J. *Tecnologia de Alimentos*. 2.ed. São Paulo: Atheneu, 1994. 652p.

FEIAM. Federação das Indústrias do Amazonas. Disponível em: <http://www.feiam.br>.

FERREIRA, V. L. P.; ALMEIDA, T. C. A. de; PETTINELLI, M. L. C. V. *Análise Sensorial Testes Discriminativos e Afetivos*. 1.ed. Campinas: SBCTA, 2000. 127p. (Manual – Série Qualidade)

GALLAGHER, L. C. Lemon juice improves foods. *Food Engineering*, v.35, n.5, p.94-95, May, 1963.

GAVA, A. J. Emprego de conservadores químicos em alimentos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.13, n.3, p.183-194, jul./set. 1984.

- GARRUTI, D. S. *Contribuição ao estudo da estabilização física do suco de maracujá integral (Passiflora edulis f. flavicarpa)*. 1989. 198p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP, Campinas, 1989.
- GILES, R. V; *Mecânica dos Fluidos e Hidráulica – Tradução: Sérgio dos Santos Borde – Editora McGraw-Hill do Brasil, 1976.*
- GOMES, E. R. S. *Concentração de suco de acerola (Malpighia spp.) por ultrafiltração e osmose inversa*. PEQ/UEM, Dr.Sc., Engenharia Química, 2006 – UEM.
- GONÇALVES, G. C. *Clarificação do Caldo de Cana-de-açúcar Utilizando Processos com Membranas e Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Bagaço de Cana*. PEQ/UEM, Dr.Sc., Engenharia Química, 2006 – UEM.
- GRAUMLICH, T. R.; MARCY, J. E.; ADAMS, J. P. Aseptically packaged orange juice and concentrate: a review of the influence of processing and packaging condition on quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.34, n.3, p.402-405, 1986.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., 1997, Apostila do Curso de Processos de Separação com membranas, Rio de Janeiro, COPPE – Escola Piloto de Engenharia Química, UFRJ.
- HOING, P. Principles of sugar technology. New York: Elsevier Publishing Company, 1973. 767p.
- IADEROZA, M.; DRAETTA, I. S. *Ênzimos e Pigmentos – influências e alterações durante o processamento*. In: SOLER, M.P. *Industrialização de frutas*. 2.ed. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1991. cap.2, p.17-31. (Manual Técnico, 8).
- JENKINS, G. H. Introduction to cane sugar technology. New York: Elsevier Publishing Company, 1966, 478p.
- JORNAL CANA, 2006 - Informações sobre o setor sucroalcooleiro. Disponível no site <http://www.jornalcana.com.br>. Acesso em 14/02/2006.

- KISHIHARA, S.; FUJII, S.; KOMOTO, M., 1981, Ultrafiltration of Cane Juice – Influence of Flux and Quality of Permeate, *International Sugar Journal*, v. 83, n. 986, 35-39 pp.
- KOBLITZ, M. G. B. *Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça*. 1998. 85p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP, Campinas, 1998.
- KOBLITZ, M. G. B.; MORETTI, R. H. Polysaccharide removal from refined sugar syrup. *Internacional Sugar Journal*, v.101, n.1206, p.323-325, 1999.
- LEITÃO, M. F. F. Microbiologia de sucos e produtos ácidos. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, n.33, p.9-42, mar 1973.
- LEME, JR, J.; BORGES, J. M. *Açúcar de cana*. Viçosa: Imprensa Universitária, 1965. 328p.
- LUCCHESI, A.A. Cana de açúcar. In: CASTRO, P.R.C.; KLUGE, R.A. (ED). *Ecofisiologia de cultura extrativas: Cana-de-açúcar; Seringueira; Coqueiro; Dendezeiro e Oliveira*. Editora Stoller do Brasil, Cosmópolis, p.13-46, 2001.
- LUCK, E. *Conservacion Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia, 1981. 243p.
- MADOM, P. O teor de sais das diversas variedades de cana e sua influência na fabricação de açúcar e no esgotamento das terras. *Brasil açucareiro*, v.20, n.2, p.89-92, 1942.
- MARAFANTE, L. J., 1993, *Tecnologia de Fabricação do Álcool e do Açúcar*, Editora Ícone, São Paulo-SP, 149 págs.
- MARTIN, J. J.; SOLANES, E.; BOTA, E.; SANCHO, J. Evolucion química y organoleptica del zumo de naranja pasteurizado. *Alimentaria*, p.59-63, abr 1995.

- MARTUCCI, E. T. *Tecnologia de Açúcar de Cana*. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1983. 163p.
- MEADE, G. P.; CHEN, J. C. P. *Cane Sugar Handbook*. New York: Wiley – Interscience Publication, 1977. 947p.
- MEDINA, J. C.; GARCIA, J. L. M.; LARA, J. C.; TOCCHINI, R. P.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V. A.; CANTO, W. L. Maracujá – da cultura ao processamento e comercialização. Campinas: ITAL/governo do Estado de São Paulo, 1980. 207p. (Manual Técnico – Serie de Frutas Tropicais, n.9).
- MONTENEGRO, H. W. S.; CANTARELLI, P. R. Abacaxi – produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. Piracicaba: FEALQ/Governo do Estado de São Paulo, 1990. 48p. (manual Técnico – Serie Extensão Agroindustrial, n.1)
- MORENO, T., Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por microfiltração utilizando membranas cerâmicas, 2005. Relatório semestral de Iniciação Científica. DEQ/UEM.
- NENE, S. N.; KARODE, S. K.; COURTOIS, T., 2000, Filtration of Raw Cane Sugar Solutions With Ceramic Membranes, In: The 8th World Filtration Conference, Brighton, U.K., May 2000, pp. 1096-1099.
- NIELSE, W. K.; KRISTENSEN, S.; MADSEN, R. F., 1982, Prospects and Possibilities in Application of Membrane Filtration Systems within the Beet and Cane Sugar Industry, *Sugar Technology Reviews*, v1, pp. 59-117.
- NÓBREGA, R.; BORGES, C. e HABERT, A., 1997, Apostila do Curso de Processos de Separação com membranas, Rio de Janeiro, COPPE – Escola Piloto de Engenharia Química, UFRJ.
- PRATTI, C. Disponível no site do churrasco grego - <http://www.gardenal.org/churrascogrego>. Acesso em 23 de março de 2005

- PRATI, P.; MORETTI, R. H. *Desenvolvimento de processo para clarificação de caldo de cana para o consumo*. Anais – XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Porto Alegre, 2002.
- PRATI, P. *Desenvolvimento de processo para a estabilização de caldo de cana adicionado de sucos de frutas ácidas*. Tese de Doutorado. Campinas, 2004.
- PRATO, A. M., 2003, *Clarificação por ultrafiltração da polpa integral de acerola tratada enzimaticamente – Membrana Cerâmica*. Dissertação de M.Sc., DEQ/UEM, Maringá, PR., 110 p.
- ROCHE. O emprego do ácido ascórbico (vitamina C) na indústria de alimentos. Roche/Serviço de informação, s.d. 19p. (encontrado no CIAL/ITAL).
- SAVITCI, L. A.; GASPARINO FILHO, J.; MORETTI, V. A. Perfil industrial e mercado para suco de abacaxi. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, v.25, n.2, p.153-168, jul/dez. 1995.
- SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA M. T., 2001, *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso*. 1ª.ed., Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo.
- SHAW, P. E.; MOSHONAS, M. G. Ascorbic acid retention in orange juice stored under simulated consumer home conditions. *Journal of Food Science*, v.56, n.3, p.867-868, 1991.
- SILVA, C. A. B.; GAVA, A. J.; ROBBS, P. G. Estudo preliminar da conservação de suco de maracujá integral por meios químicos. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, n.29, p.39-41, set. 1974.
- SILVA, S. M. *Conservação pós-colheita do limão Tahiti (Citrus latifolia Tanaka): uso de choque frio, atmosfera modificada e refrigeração – aplicação de modelagem matemática*. 1993. 125p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1993.

- SIMÃO, A. M. *Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico*. 2.ed. São Paulo: Nobel, 1985. 274p.
- SOUZA, A. C. G.; SÂNDI, D. Industrialização. In: BRUCKNER, C. H.; PICANÇO, M. C. *Maracujá – tecnologia de produção, pós-colheita, agroindústria e mercado*. Porto Alegre : Cinco Continentes, 2001. cap.12, p.305-343.
- SOUZA, J. *Estudo da eficiência de alguns polieletrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana*. 101p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP. Piracicaba, 1988.
- STREETER, V. L.; WYLIE, E. B.; BEDFORD, K. W.; In: *Fluid Mechanics*. Editora McGraw-Hill, 1998 – pp3-11.
- STUPIELLO, J. P. *Cana de Açúcar: cultivo e utilização*. Campinas: Fundação Cargil, 1987. v.II., p.761-804.
- TEIXEIRA, E. *Apostila de análise físico-sensorial*. Florianópolis, 1995. 105p.
- TOCCHINI, R. P.; NISIDA, A. L. A. C.; MARTIN, Z. J. *Industrialização de polpas, sucos e néctars de frutas*. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1995. 85p. (manual Técnico).
- TOCCHINI, R. P. *Efeito da temperatura e do tempo de armazenamento na qualidade do suco concentrado de laranja pasteurizado embalado assepticamente em Tetra-Brik*. 1985. 51p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP, Piracicaba, 1985.
- TODA FRUTA, 2006. Disponível em: <http://www.todafruta.com.br>. Acesso em 21 de Agosto de 2006

TOKOYA, F. Fabricação da Aguardente de Cana. Manual Técnico – serie fermentações industriais, n.2. Campinas: Fundação tropical de pesquisas e tecnologia “André Tosello”, 1995. 92.

TRÄGÅRDH, G.; GEKAS, V., 1988, Membrane Technology in the Sugar Industry, *Desalination*, v. 69, 9-17pp.

TRIBUNA DO MATO GROSSO, 2006 – Disponível no site http://www.tribunamt.com.br/index.php?f=ver_noticia&id=28554 acessado em 03/06/06

UBOLDI EIROA, M. N. Microorganismos deteriorantes de sucos de frutas e medidas de controle. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.23, n.3/4, p.141-160, jul/dez. 1989.

UNESP, 2006 – Tabelas de calorias de produtos. Disponível no site http://www.faac.unesp.br/pesquisa/nos/bom_apetite/tabelas/cal_ali.htm. Acesso em 15/11/2006

ÚNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar. Disponível no site <http://www.portalunica.com.br/portalunica>. Acesso em 20/01/2006.

VICENTE, A. M.; CENZANO, I.; VICENTE, J. M. Manual de indústria dos alimentos: os aditivos na preparação e conservação dos alimentos. São Paulo: Varela, 1996. cap.2, p.43-69.

WIKIPEDIA, 2006 – A enciclopédia livre. Disponível no site http://pt.wikipedia.org/wiki/Cana_de_a%C3%A7%C3%BAcar. Acesso em 20/01/2006