



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

LEANDRA CRISTINA CREMA

**CLARIFICAÇÃO POR FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO
(FAD) DA CALDA DE AÇÚCAR CRISTAL PARA PRODUÇÃO
DE AÇÚCAR REFINADO**

São José do Rio Preto – SP

Julho de 2012

LEANDRA CRISTINA CREMA

**CLARIFICAÇÃO POR FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO
(FAD) DA CALDA DE AÇÚCAR CRISTAL PARA PRODUÇÃO
DE AÇÚCAR REFINADO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Roger Darros-Barbosa

São José do Rio Preto – SP

Julho de 2012

Crema, Leandra Cristina.

Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado / Leandra Cristina Crema. – São José do Rio Preto: [s.n.], 2012.

128 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Roger Darros-Barbosa

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Flotação. 2. Flotação com ar dissolvido (FAD). 3. Clarificação. 4. Calda de açúcar cristal. 5. Tecnologia sucroalcooleira. I. Darros-Barbosa, Roger. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado.

CDU - 664.1.057

LEANDRA CRISTINA CREMA

**CLARIFICAÇÃO POR FLOTAÇÃO COM AR DISSOLVIDO (FAD)
DA CALDA DE AÇÚCAR CRISTAL PARA PRODUÇÃO DE
AÇÚCAR REFINADO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roger Darros-Barbosa
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a Vânia Regina Nicoletti Telis
Professor Adjunto Doutor
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Cláudio Lima de Aguiar
Professor Assistente Doutor
ESALQ/USP – Piracicaba

São José do Rio Preto, 13 de Julho de 2012.

Dedicatória

Dedico...

Aos meus pais, Rubéns e Ozeny, pelo incentivo, amor e ensinamentos recebidos durante toda a minha vida e pelo incondicional apoio em todas as minhas decisões.

Ao meu marido Pedro Alexandre, pelo seu amor, amizade, paciência e compreensão.

Amo muito todos vocês.

Leandra Cristina Crema

Agradecimentos

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento da dissertação, não só adquiri experiência técnica e profissional, como também tive oportunidade de conhecer pessoas que conseguiram conquistar a minha admiração, pois, tratando-me com paciência, respeito e amizade transmitiram-me os seus conhecimentos. É para elas que deixo aqui uma palavra de agradecimento:

“À DEUS, por todos os dias de minha vida e por dar forças para superar todas as dificuldades e alimentar meu corpo e mente para suportar o cansaço;

Ao Prof. Roger, que me orientou e supervisionou, procurando sempre ensinar-me, apoiar-me, corrigi-me e, principalmente, pela constante disponibilidade, paciência e amizade;

Aos integrantes da banca examinadora de minha qualificação e defesa, Prof. João Cláudio Thoméo, Prof^a. Vânia Regina Nicoletti Telis e Prof. Cláudio Lima de Aguiar pelas observações e contribuições;

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, que proporcionou oportunidade e infra-estrutura necessárias;

À FAPESP, pelo apoio financeiro com bolsa de estudo MS (Processo N^o 2010/03103-7);

À coordenadora do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos, Prof^a. Maria Aparecida Mauro, por conduzir o programa com fiel dedicação.

Aos professores, funcionários e alunos do DETA (Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos) que de alguma forma contribuíram para esse trabalho;

Aos técnicos dos laboratórios do DETA, Ginaldo, Newton, Jesuíno, Luís, Tânia e Alana pela constante disponibilidade, paciência, dedicação e confiança;

À Usina Santa Isabel S/A, unidade de Mendonça, S.P., representada pelo Sr. Rodrigo Topan, por ter cedido uma das matérias primas para essa pesquisa e, principalmente, por me socorrer nas horas de dúvidas;

À Usina Guarani, unidade Cruz Alta em Olímpia, S. P., por ter cedido uma das matérias primas para essa pesquisa e, principalmente, por disponibilizar a indústria e o laboratório da refinaria no que eu precisasse;

Leandra Cristina Crema

Agradecimentos

À Skill Química, representada pelo Sr. Henrique e Sra. Renata, pelas informações e amostras fornecidas da linha Flonex.

À Michele Hubel pela amizade, paciência, dedicação e auxílio nos experimentos.

Ao Everton Carpanezi, pela colaboração, apoio e disponibilidade.

Aos colegas de laboratório, Lina, Tereza, Eduardo, Victor e Fernanda, pela amizade, compreensão, colaboração, incentivo, paciência e descontração;

A todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Dissertação de Mestrado, o meu muito obrigado.”

Epígrafe

*“O verdadeiro conhecimento,
como qualquer outra coisa de valor,
não é para ser obtido facilmente.
Deve-se trabalhar por ele,
estudar por ele, e mais que tudo,
rezar por ele.”
(Thomas Arnauld)*

Leandra Cristina Crema

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de açúcar de cana o qual apresenta grande importância para o crescimento do País. Uma das etapas mais importantes na produção de açúcar refinado é a etapa de clarificação da calda de açúcar, a partir da dissolução do açúcar cristal bruto (Demerara, VHP ou V-VHP), pois influencia as etapas subsequentes do processo para obtenção de produto de boa qualidade. No Brasil, geralmente nos processos convencionais de produção de açúcar, as usinas e refinarias utilizam a sulfitação para clarificar o caldo e xarope de cana, que emprega o dióxido de enxofre (SO₂), a qual tem sido muito questionada por gerar problemas operacionais, tecnológicos, ambientais e restrições nas normas de segurança alimentar. Neste sentido, existe uma forte demanda por pesquisas que visem o desenvolvimento de tecnologias que busquem um melhor rendimento, qualidade do produto e aproveitamento dos recursos naturais existentes. Entre essas tecnologias, o processo de flotação com ar dissolvido (FAD) utilizando um polímero catiônico para a neutralização e coagulação de partículas coloidais e em suspensão, pode ser uma opção viável para o setor sucroalcooleiro. Esta pesquisa visou à obtenção e avaliação dos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez, filtrabilidade, floco alcoólico) e cinéticos por um flotor (saturador de ar) de bancada para remoção de partículas coloidais e em suspensão presentes na calda de açúcar (66 °Brix), para produção de açúcar refinado. O processo FAD foi avaliado através da medida da concentração de ar dissolvido no meio líquido, variando a pressão (95 a 895 kPa), a temperatura (26, 50 e 70 °C) e a agitação mecânica do flotor (0 a 300s). Diferentes dosagens do polímero catiônico (10 a 1000 ppm) foram avaliados quanto à redução dos parâmetros físico-químicos, visando à determinação da faixa ótima de dosagem para os experimentos otimizados e, posteriormente, para a avaliação e modelagem matemática da cinética do processo FAD. Nos ensaios de dissolução de ar para a avaliação da pressão e agitação mecânica do flotor verificou-se que para a água deionizada, a agitação mecânica não influenciou na porção de ar, mas para a calda de açúcar mostrou grande influência, devido à alta concentração de sólidos, que acarreta considerável aumento da viscosidade. Verificou-se ainda que em altas pressões a quantidade de ar dissolvido aumenta consideravelmente, o que pode favorecer a separação de fases (sólido-líquido) e ascensão das partículas presentes no meio líquido, quando a pressão é reduzida na descompressão. Os ensaios FAD para a clarificação da calda de açúcar (1º lote) também mostraram que é possível reduzir a cor e o teor de cinzas, e as dosagens de 150 a 300 ppm do polímero catiônico proporcionaram os melhores resultados. Nos experimentos otimizados FAD para a clarificação da calda de açúcar (2º lote) com o auxílio do polímero catiônico, obteve-se redução de até 36 % da cor e 100 % da turbidez, aumento de 67 % na filtrabilidade, porém aumento de até 21 % no teor de cinzas da calda clarificada. A cinética do processo FAD foi uma ferramenta importante para o estudo, na qual foram monitorados os parâmetros

físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) durante o processo de separação de fases (sólido-líquido). A máxima redução de cor (38,3 %) foi obtida no tempo de 300 s e a máxima redução de turbidez (97,7 %) ocorreu no final do processo, no tempo de 7200 s. Embora os dados experimentais não se ajustassem de forma adequada às ordens cinéticas propostas, devido à grande dispersão dos dados, uma simulação foi apresentada.

Palavras-chave: Flotação. Flotação com ar dissolvido (FAD). Clarificação. Calda de açúcar cristal. Tecnologia sucroalcooleira.

ABSTRACT

Brazil is the world largest sugar cane producer which has a great importance for the Brazilian economy and in the increasing growth for the country. The clarification process is considered of major importance for the production of refined sugar from the dissolution of the raw crystal sugar (brown, VHP or V-VHP), since it affects the subsequent steps to obtain high quality products. In Brazil, usually in the conventional sugar refining processes, refineries apply sulfitation as the clarifying process for the sugarcane syrup or for the dissolved sugar, a process that uses sulfur dioxide (SO₂), which has been questioned due to operational, technological and environmental issues, mainly related to food safety regulatory restrictions. In this way, there is a strong demand for research aiming to develop technologies that may improve the use of resources such as the flotation with air dissolved (FAD), with the help of clarifying agents such as cationic polymers for the neutralization and coagulation of colloidal and suspended particles, which can be a viable option for the sugarcane industry. The objective of this research was to obtain and evaluate the kinetics and physico-chemical parameters ash, color, turbidity, filtrability and alcoholic flake for a bench scale flotator for suspended and colloidal particle removal from a dissolved sugar solution (66 °Brix) for refined sugar production. The FAD process was evaluated through dissolved air concentration measurements, at varying pressures (95 to 895 kPa), temperatures (26, 50 and 70 °C) and flotator mechanical agitation times (0 to 300 s). Different dosages of a cationic polymer (10 to 1000 ppm) were evaluated for the reduction of the physico-chemical parameters in order to obtain the optimum dosage and for the kinetic modeling of the FAD process. Mechanical agitation time did not affect the dissolved air concentration for deionized water, but a great influence was found for the dissolved sugar solution due to the high solid contents resulting in a great increase in viscosity. Higher pressures also significantly increase the concentration of dissolved air, which may favor the phase separation (solid-liquid) after the depressurization and transferring the air saturated suspension. The results also showed that FAD process reduce color and ash from dissolved sugar solution, with 150-300 ppm of cationic polymer giving the best clarified product. The optimized condition for FAD experiments allowed reductions up to 36% for color and 100% for turbidity, and 67% for filtrability of the clarified syrup. The kinetics of FAD process was an important tool by which the physico-chemical parameters (color, ash, and turbidity) were monitored during phase separation process. Maximum color reduction (38.3%) was achieved at 3000 s and maximum turbidity removal (97.7%) at 7200 s. Ash was not significantly affected during the optimized condition process. Although the experimental data did not fit adequately to the proposed kinetic models due to the highly dispersed data, a simulation was presented.

Keywords: Flotation. Air dissolved flotation (FAD). Clarification. Crystal sugar solution, Sugarcane technology.

Leandra Cristina Crema

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Fluxograma do processo de extração e tratamento do caldo de cana, para produção de açúcar cristal (bruto e branco).....	33
FIGURA 2: Fluxograma de processo convencional de produção de açúcar (bruto e branco) a partir do caldo clarificado.....	34
FIGURA 3: Coloração dos principais tipos de açúcares cristais produzidos no Brasil.....	37
FIGURA 4: Fluxograma do processo convencional para produção de açúcar refinado a partir do açúcar cristal bruto.....	40
FIGURA 5: Fenômeno de neutralização de cargas e coagulação.....	47
FIGURA 6: (a) Flotador (saturador de ar) de bancada; (b) Flotador acoplado ao agitador mecânico.....	60
FIGURA 7: Esquema do flotador (saturador de ar) de bancada.....	60
FIGURA 8: Esquema do flotador (saturador de ar) acoplado ao agitador e seta indicativa de movimento.....	61
FIGURA 9: (a) Funil de separação, tipo pêra; (b) Funil de separação graduado, com divisões volumétricas de 1 mL.....	62
FIGURA 10: Aparato utilizado nos experimentos FAD.....	64
FIGURA 11: Fluxograma dos ensaios FAD.....	65
FIGURA 12: Aparato utilizado para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.....	77
FIGURA 13: Concentração de ar dissolvido na água deionizada a 26 °C após a despressurização do flotador ($C_{ar, na\ água}^{Desp}$) em função da pressão e tempo de agitação mecânica.....	91
FIGURA 14: Concentração de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) após a despressurização do flotador ($C_{ar, na\ calda}^{Desp}$) em função da pressão e tempo de agitação mecânica.....	91
FIGURA 15: Comparação entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar, na\ água/calda}^{Sar}$) e ar dissolvido após a despressurização do flotador ($C_{ar, na\ água/calda}^{Desp}$) na água deionizada e na calda de açúcar (66 °Brix), a 26 °C e tempo de agitação de 300 s em função da pressão.....	93

FIGURA 16: Diferença entre a concentração de saturação do ar sob pressão (C_{ar}^{Sat}) e a concentração do ar dissolvido após a despressurização do flotor (C_{ar}^{Desp}) na água deionizada e na calda de açúcar a 66 °Brix, a 26 °C e tempo de agitação de 300 s, em função da pressão.	94
FIGURA 17: Concentração de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix) após a despressurização do flotor ($C_{ar, na calda}^{Desp}$), com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.	96
FIGURA 18: Comparação entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar, na calda}^{Sat}$) e ar dissolvido após a despressurização do flotor ($C_{ar, na calda}^{Desp}$) na calda de açúcar (66 °Brix), com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.	97
FIGURA 19: Diferença entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar, na calda}^{Sat}$) e a concentração do ar após a despressurização do flotor ($C_{ar, na calda}^{Desp}$) na calda de açúcar (66 °Brix) em função da pressão e temperatura.	99
FIGURA 20: Separação de fases pelo processo FAD após a despressurização e transferência da calda ao funil de separação: (a) logo no início do processo; (b) após 20 minutos do início do processo.	100
FIGURA 21: FAD auxiliado pelo polímero catiônico, em detalhes partículas maiores flotadas.	101
FIGURA 22: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.	103
FIGURA 23: Cor ICUMSA da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.	104
FIGURA 24: Turbidez da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.	105
FIGURA 25: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.	108
FIGURA 26: Cor ICUMSA da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.	109
FIGURA 27: Turbidez da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.	110

FIGURA 28: Filtrabilidade da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.	111
FIGURA 29: Volume do clarificado em função do tempo pelo processo FAD. ...	113
FIGURA 30: Taxa de clarificado pelo processo FAD.	113
FIGURA 31: Cor ICUMSA da calda clarificada em função do tempo.	115
FIGURA 32: Turbidez da calda clarificada em função do tempo.	115
FIGURA 33: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função do tempo. ...	117
FIGURA 34: Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético (Equação 23) para turbidez da calda clarificada em função do tempo.	119
FIGURA 35: Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético (Equação 20) para cor da calda clarificada em função do tempo.	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Variações da composição da cana-de-açúcar.	27
TABELA 2: Principais componentes sólidos (solúveis e insolúveis) do caldo de cana.	28
TABELA 3: Composição dos não-açúcares no caldo extraído da cana-de-açúcar. .	30
TABELA 4: Classificação das partículas dispersas no caldo de cana.	30
TABELA 5: Concentração de cátions e ânions do caldo de cana.	32
TABELA 6: Especificações do açúcar cristal branco.	37
TABELA 7: Especificações dos açúcares refinados granulado e amorfo.	42
TABELA 8: Constante de Henry.	72
TABELA 9: Planejamento experimental para os ensaios FAD para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.	76
TABELA 10: Condições de processo nos experimentos otimizados FAD.	78
TABELA 11: Planejamento fatorial para os experimentos otimizados FAD.	79
TABELA 12: Planejamento experimental para a coleta de alíquotas da calda clarificada.	80
TABELA 13: Caracterização da calda de açúcar à 66 °Brix preparada com o açúcar cristal do 1º lote.	87
TABELA 14: Caracterização da calda de açúcar preparada com o açúcar cristal do 2º lote.	88
TABELA 15: Concentração média de O ₂ dissolvido na água deionizada a 26 °C [(mg) (L) ⁻¹] após a despressurização do flotador em função da pressão e tempo da agitação mecânica.	89
TABELA 16: Concentração média de O ₂ dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) após a despressurização do flotador em função da pressão e tempo da agitação mecânica.	89
TABELA 17: Concentração média de O ₂ dissolvido na calda de açúcar a 66 °Brix [(mg) (L) ⁻¹] após a despressurização do flotador, com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.	95

TABELA 18: Eficiência da flotação (ε [%]), com relação aos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.	102
TABELA 19: Eficiência da flotação (ε [%]), com relação aos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.	107
TABELA 20: Eficiência da flotação (ε [%]) para teor de cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função do tempo de flotação.	114
TABELA 21: Parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos propostos de ordem 0, 1 e 2 para turbidez pelo método integral.	118
TABELA 22: Parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos propostos de ordem 0, 1 e 2 para cor pelo método integral.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{Brix}$	Teor de sólidos solúveis totais	[%]
C	Concentração, para o parâmetro físico-químico:	
	- Cinzas condutimétricas	[%]
	- Cor ICUMSA	[UI]
	- Turbidez	[NTU]
$C_{i, \text{na água/calda}}^{\text{Sat}}$	Concentração de saturação do gás (O_2 e ar) dissolvido na água deionizada ou na calda de açúcar	[(mg) (L^{-1})]
$C_{\text{O}_2, \text{na água/calda}}^{\text{Desp}}$	Concentração do gás (O_2 e ar) dissolvido na água deionizada ou na calda de açúcar após a depressurização	[(mg) (L^{-1})]
$C_{t=0}$	Concentração inicial do parâmetro físico-químico no tempo $t = 0$	Cinzas [%], Cor [UI], turbidez [NTU]
$C_{t=t}$	Concentração do parâmetro físico-químico com o tempo t .	Cinzas [%], Cor [UI], turbidez [NTU]
dC/dt	Varição da concentração do parâmetro físico-químico com o tempo t	[(Cinzas [%], Cor [UI], turbidez [NTU]) (s^{-1})]
dV_{clarif}/dt	Varição de volume de clarificado com o tempo	[(m^3) (s^{-1})]
g	Aceleração da gravidade	[(m) (s^{-2})]
gh	Grau de hidratação da solução	[(número de moles de sacarose) (número de moles totais) $^{-1}$]
H_{i-H_2O}	Constante de <i>Henry</i> para o gás (O_2 e ar) dissolvido em água, a uma determinada temperatura	[(kPa) (número de moles totais) (número de moles do gás) $^{-1}$]
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis	/
k	Constante cinética	[(s) $^{-1}$]
M_{sacarose}	Massa de sacarose	[kg]
M_i	Massa do gás (O_2 e ar)	[kg]
$M_{\text{água}}^{\text{Ligada}}$	Massa de água ligada às moléculas de sacarose	[kg]
$PM_{\text{água}}$	Massa molar da água	[(kg) (kg-mol) $^{-1}$]
PM_{sacarose}	Massa molar da sacarose	[(kg) (kg-mol) $^{-1}$]
$\overline{PM}_{\text{ar}}$	Massa molar média do ar	[(kg) (kg-mol) $^{-1}$]
\overline{PM}_i	Massa molar média do gás (O_2 e ar)	[(kg) (kg-mol) $^{-1}$]
$M_{\text{água}}^{\text{Total}}$	Massa total de água	[kg]

n	Ordem cinética	/
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez	/
P_{ar}	Pressão total do ar	[kPa]
$P_{atm}^{z=0}$	Pressão atmosférica para $z = 0$	[kPa]
$P_{atm}^{z=z}$	Pressão atmosférica no local do experimento	[kPa]
$P_{manométrica}$	Pressão manométrica no flotador	[kPa]
p_i	Pressão parcial do gás (O_2 e ar)	[kPa]
p_{O_2}	Pressão parcial do O_2	[kPa]
ppm	Partes por milhão	/
R	Constante dos gases	$[(Pa) (m)^3 (kg\text{-}mol)^{-1} (K)^{-1}]$
R^2	Coefficientes de determinação	/
r_A	Taxa de flotação	/
SD	Desvio médio	/
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[s]
T_{abs}	Temperatura absoluta	[K]
Teste F	Teste <i>Fisher</i> – diferenças entre duas médias	/
UI	Unidades de ICUMSA	/
V	Volume	[L]
V_{calda}	Volume total da calda	[L]
V_{clarif}	Volume do clarificado	[L]
V_{total}	Volume total	[L]
<i>VHP</i>	<i>Very high polarization</i>	/
<i>V-VHP</i>	<i>Very, very high polarization</i>	/
x_i	Fração molar de equilíbrio do gás (O_2 e ar) dissolvido no meio líquido	$[(\text{número de moles do gás}) / (\text{número de moles totais})^{-1}]$
y_{O_2}	Fração molar do O_2 presente no ar atmosférico	$[(\text{número de moles do gás}) / (\text{número de moles totais})^{-1}]$
z	Altitude no local do experimento	[m]
α	Significância estatística	/
$\rho_{\text{água}}$	Densidade da água	$[(mg) (L)^{-1}]$
Φ	Diâmetro	[μm]
ε	Eficiência da flotação	/
ε_{∞}	Eficiência de equilíbrio da flotação	/
ε [%]	Eficiência da flotação em porcentagem	[%]

SUMÁRIO

Dedicatória.	iii
Agradecimentos.	iv
Epígrafe.	vi
Resumo.	vii
Abstract.	ix
Lista de Figuras.	x
Lista de Tabelas.	xiii
Lista de Abreviaturas e Símbolos.	xv
Sumário.	xvii

CAPÍTULOS

1- INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.	22
2- OBJETIVOS.	25
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	26
3.1- Cana-de-açúcar e componentes do caldo extraído.	28
3.1.1- Açúcares.	29
3.1.2- Não açúcares.	29
3.1.3- Substâncias coloidais.	29
3.2- Processo convencional de produção de açúcar cristal bruto.	32
3.2.1- Colheita, recepção, lavagem e extração (moagem) do caldo da cana.	33
3.2.2- Tratamento e concentração do caldo e clarificação do xarope.	35
3.2.3- Cristalização, turbinagem, secagem e armazenamento.	36
3.2.4- Tipos de açúcares cristais.	36
3.3- Processo convencional de produção de açúcar refinado.	38
3.3.1- Dissolução do açúcar cristal e clarificação da calda de açúcar.	39

3.3.2- Filtração e evaporação.	40
3.3.3- Cristalização, secagem e armazenamento.	41
3.3.4- Tipos de açúcares refinados.	41
3.4- Clarificação do caldo e xarope de cana e calda de açúcar.	42
3.4.1- Tratamento físico-químico para auxiliar na clarificação.	42
3.4.1.1- Agentes químicos.	43
3.4.1.2- Agentes poliméricos.	44
3.4.2- Avaliação físico-química da clarificação.	44
3.4.3- Fenômeno de coagulação.	47
3.4.4- Coagulação por neutralização de cargas.	48
3.5- Fundamentação teórica da flotação.	49
3.5.1- Fundamentos e aplicações do processo de flotação.	49
3.5.2- Flotação com ar dissolvido (FAD).	51
3.5.3- Clarificação do caldo e xarope de cana e calda de açúcar pelo processo de flotação.	52
3.5.4- Modelagem para o processo FAD.	54
3.5.4.1- Método integral.	56
3.5.4.1- Método diferencial.	56
4- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.	57
4.1- Materiais.	57
4.1.1- Açúcar cristal.	57
4.1.2- Agente auxiliar de neutralização e coagulação.	58
4.1.3- Flotador (Saturador de ar).	59
4.1.4- Ar comprimido.	59
4.1.5- Funil de separação.	61
4.2- Métodos Experimentais.	61
4.2.1- Dissolução do açúcar cristal.	61

4.2.2- Preparação do polímero catiônico.	62
4.2.3- Processo de flotação com ar dissolvido (FAD).	63
4.2.4- Métodos analíticos.	66
4.2.4.1- Cinzas condutimétricas.	66
4.2.4.2- Cor ICUMSA.	67
4.2.4.3- Turbidez.	67
4.2.4.4- Filtrabilidade.	67
4.2.4.5- Floco alcoólico.	68
4.2.5- Determinação das variáveis operacionais para a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD.	68
4.2.5.1- Determinação da concentração de O ₂ dissolvido em função da pressão e tempo de agitação mecânica do flotor.	68
4.2.5.2- Determinação da concentração de O ₂ dissolvido em função da pressão e temperatura.	70
4.2.5.3- Cálculo da concentração de saturação de ar a partir da medida de O ₂ dissolvido.	70
4.2.5.4- Cálculo da concentração de ar dissolvido a partir da medida de O ₂ dissolvido e da concentração de saturação de ar calculada.	75
4.2.5.5- Determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.	75
4.2.6- Ensaio FAD nas condições otimizadas.	77
4.2.7- Determinação da cinética do processo FAD.	79
4.2.8- Modelo cinético para o processo FAD.	81
4.2.8.1- Modelagem pelo método integral.	82
4.2.8.2- Modelagem pelo método diferencial.	85
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.	87
5.1- Caracterização da calda de açúcar cristal.	87
5.2- Efeito da pressão e agitação mecânica na concentração de ar dissolvido.	88

5.3- Concentração de saturação do ar e concentração de ar dissolvido em função da pressão.	92
5.4- Efeito da pressão e temperatura na concentração de ar dissolvido.	95
5.5- Concentração de saturação do ar e concentração de ar dissolvido em função da pressão e temperatura.	96
5.6- Faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.	99
5.7- Ensaio FAD nas condições otimizadas.	106
5.8- Determinação da cinética do processo FAD.	112
5.9- Modelagem para o processo FAD.	117
5.9.1- Método integral.	118
5.9.2- Método diferencial.	121
6- CONCLUSÕES.	122
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	125

Capítulo 1

1- INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O processo de flotação é utilizado há mais de 100 anos na indústria de mineração para separar minérios de uma mistura homogênea (RICHTER, 2009) e atualmente a aplicação desse processo também está destinada em distintas áreas da engenharia como no tratamento de águas de abastecimento e de diferentes efluentes industriais, tratamento de celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, entre outros (RUBIO, MATIOLO, 2003). Na indústria alimentícia, em se tratando de fluidos alimentícios, a flotação está começando a ser empregada para clarificação de sucos de frutas e vinhos (ALBUQUERQUE, 2009; ARAYA-FARIAS *et al.*, 2008; LEA, 1995; SINDOU *et al.*, 2008), com objetivo de eliminar as partículas coloidais em suspensão, reduzindo ou eliminando a turbidez e impurezas indesejáveis que eventualmente acompanham o produto final.

A flotação é um processo inverso ao da sedimentação, ou seja, a fase sólida suspensa num meio aquoso é separada por ascensão, que é obtida introduzindo-se microbolhas de ar. A fase sólida adere às microbolhas, formando combinados de partículas e bolhas, que ficam com a densidade menor que a do meio, flutuam até a superfície do líquido, e de onde são removidos. Em condições normais, sem adição de microbolhas, essas partículas sedimentariam.

A flotação com ar dissolvido (FAD) consiste em gerar e introduzir ar no meio líquido, com o auxílio de um vaso saturador, denominado flotador com pressão de ar. Após a introdução do ar, o líquido é injetado em um tanque de floculação por descompressão, reduzindo bruscamente sua pressão, onde o ar em excesso é liberado sob forma de microbolhas, nas quais os sólidos suspensos e partículas coloidais existentes no meio líquido aderem-se, promovendo assim sua ascensão até a superfície.

Para a otimização e eficiência dos vários microprocessos envolvidos na FAD, a etapa de coagulação é um dos fatores de extrema importância, pois desempenha um grande papel por modificar as características superficiais e interfaciais das partículas. Agentes clarificantes (químicos e poliméricos) de diferentes origens são usados, mas eles não

devem afetar ou fazer com que modifiquem a composição química que afetaria negativamente à qualidade do produto final. Os compostos auxiliares de clarificação devem apenas remover os componentes indesejáveis, reagindo com as cargas elétricas do material coloidal disperso no meio líquido, desestabilizando-o e formando partículas de alta densidade, causando a coagulação na qual precipitam.

Para a produção de açúcar refinado, o açúcar cristal bruto [Demerara (*Raw sugar*), *VHP* (“*Very high polarization*”) ou *V-VHP* (“*Very, very high polarization*”)] é dissolvido em água, originando uma calda denominada de calda de açúcar, para posteriormente receber tratamento adequado com agentes clarificantes. A função do refino dos cristais é remover a cor e reduzir a quantidade dos não açúcares inclusos dentro dos cristais e a quantidade de mel na parte externa dos cristais, pois o açúcar refinado é um produto mais puro, com alta pureza de sacarose e com melhor aspecto visual que o açúcar cristal. Os não açúcares são considerados como impurezas, e podem ser reduzidos a um mínimo pelo uso de técnicas que os removam, sendo a etapa de clarificação da calda de açúcar, essencial para produção de açúcar refinado com qualidade superior, sendo complementada pelas etapas subsequentes de cozimento, cristalização e centrifugação (ALBUQUERQUE, F., 2009; CARPANEZI, 2010; LEME JÚNIOR, BORGES, 1965; PAYNE, 1989; RIBEIRO, 2003; REIN, 2007).

No Brasil, geralmente nos processos convencionais de produção de açúcar cristal e refinado é utilizada a sulfitação para clarificar o caldo e xarope (caldo concentrado) de cana e a calda de açúcar, a partir do açúcar cristal bruto dissolvido em água, que emprega o dióxido de enxofre (SO_2), o qual têm sido muito questionado por gerar problemas operacionais, tecnológicos, ambientais e restrições devido às normas de segurança alimentar. Segundo Chou *et al.* (2006), a sulfitação é conhecida por seus graves problemas com relação à instabilidade do processo, às dificuldades operacionais, baixa produtividade devido à perda de sacarose, má qualidade do produto final e, principalmente, incluindo, mas não limitando, a alta concentração de SO_2 que leva à problemas de estocagem, como escurecimento ao longo do tempo e odor característico indesejável.

A sedimentação tem sido amplamente utilizada na maioria das usinas produtoras de açúcar refinado, como sendo uma maneira relativamente simples e eficiente de se promover a clarificação da calda de açúcar. Entretanto, muitos autores questionam pela existência de situações que desfavorecem o emprego deste processo quando comparado ao processo de flotação. Um dos fatores mais questionados no processo de sedimentação é o

tempo de retenção necessário para uma decantação eficiente, pois a velocidade terminal de uma partícula depende muito do seu tamanho e as mais finas não são sedimentadas, sendo carregadas junto com subproduto tratado, e dificilmente separadas no processo de filtração. Outros fatores que desfavorecem o processo é o uso de agentes clarificantes auxiliares no processo, a dificuldade para a remoção do material sedimentado, baixa eficiência do processo, maior custo operacional e a necessidade de um espaço físico superior ao da flotação (CHOU *et al.*, 2006; ENGENHO NOVO, 2010; RICHTER, 2009).

No Brasil, a totalidade da sacarose é produzida a partir da cana-de-açúcar, que constitui uma cultura de grande importância para o crescimento do país, e a cada ano que passa, tem se expandindo ainda mais, estando há alguns anos no topo da lista de maior produtor mundial de açúcar de cana. É um recurso totalmente renovável, a partir do qual se produz açúcar, álcool anidro e álcool hidratado, além de possibilitar a geração de energia elétrica por meio da queima do bagaço, produzir plástico biodegradável a partir do açúcar e todos os resíduos industriais serem utilizados na lavoura como insumos e fertilizantes (BRASIL, 2010a).

Nas usinas e refinarias produtoras de açúcar, a flotação já vem sendo utilizada há algum tempo, mas os projetos utilizados são antigos, nos quais não foram incorporados melhoramentos das novas tecnologias da flotação, que na maioria das vezes necessitam de grandes quantidades de reagentes químicos auxiliares no processo, resultando num aumento no custo da produção e baixa qualidade do produto final obtido (ENGENHO NOVO, 2010).

Estudos científicos sobre o processo de flotação, referente à área alimentícia são bastante escassos, e, diante deste cenário, torna-se evidente a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias e/ou aprimoramento dos métodos de clarificação e técnicas convencionais já existentes, para melhor entendimento, controle e aplicação da flotação.

Capítulo 2

2- OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a clarificação da calda de açúcar cristal dissolvido, visando a produção de açúcar refinado, empregando o processo de flotação com ar dissolvido (FAD).

Os objetivos específicos foram:

1. Estabelecer a melhor combinação das condições de operação para o processo FAD: pressão, temperatura, tempo de agitação mecânica e quanto à dissolução de ar na calda de açúcar.

2. Investigar o processo FAD para a clarificação da calda, obtida a partir da dissolução do açúcar cristal obtido da cana-de-açúcar, auxiliado por um agente catiônico, através da comparação da calda não tratada com a calda clarificada obtida pelo processo.

3. Determinar a melhor dosagem do polímero catiônico pelo processo FAD, para obtenção de um produto clarificado, com o monitoramento dos parâmetros físico-químicos: turbidez, cor, cinzas condutimétricas, filtrabilidade e floco alcoólico.

4. Investigar o comportamento do sistema líquido-gás da FAD quanto à cinética e eficiência do processo para remoção de partículas coloidais e impurezas suspensas e obter dados para a modelagem matemática do processo.

Capítulo 3

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na agroindústria da cana-de-açúcar a composição da matéria-prima e a compreensão das propriedades químicas e reações envolvidas de seus componentes durante as etapas de produção são essenciais para estabelecer uma tecnologia flexível e eficiente e, principalmente, rendimentos econômicos para o processo de extração e refinamento do açúcar cristal a partir da cana-de-açúcar (SPENCER, MEADE, 1967).

Neste capítulo são apresentados os componentes do caldo extraído da cana-de-açúcar, os processos convencionais de produção de açúcar cristal bruto [Demerara (*Raw sugar*), VHP (“*Very high polarization*”) ou V-VHP (“*Very, very high polarization*”)] e branco para consumo direto, e açúcar refinado e as principais alternativas para a clarificação do caldo e xarope de cana para produção de açúcar cristal e calda de açúcar, a partir do açúcar cristal bruto para a produção de açúcar refinado, atualmente utilizadas nas usinas sucroalcooleiras e refinarias brasileiras.

3.1- Cana-de-açúcar e componentes do caldo extraído

A cana-de-açúcar pertence à família das gramíneas e ao gênero *Saccharum*. As primeiras variedades de cana cultivadas no Brasil para fins industriais pertenciam à espécie *Saccharum officinarum* L., a mais rica em açúcar e mais pobre em fibra. Atualmente existem mais quatro espécies adicionais (*S. berberie*, *S. sinense*, *S. spontaneum* e *S. robustum*), sendo a mais cultivada, é originada da hibridação complexa da espécie *S. officinarum* com outras espécies. Esta recombinação entre espécies tem a finalidade de gerar variedades com diferentes características genéticas, que se caracterizam pela resistência a determinadas moléstias, mais ricas em açúcar e mais produtivas, no sentido de manter e elevar o rendimento cultural e industrial. O ciclo de crescimento e maturação da planta se repete anualmente, num curso de 12 a 14 meses (CASTRO, ANDRADRE, 2007;

LEME JÚNIOR, BORGES, 1965; MARAFANTE, 1993; TAUPIER, RODRÍGUES, 1999).

A cana compõe-se essencialmente por três partes, uma delas são as raízes profundas, por onde absorve toda riqueza orgânica e mineral do solo; as folhas, que realizam as funções de respiração, transpiração e elaboração dos aminoácidos, açúcares, proteínas e compostos lignocelulósicos (fotossíntese); e o colmo, que é a haste principal da planta, e tecnologicamente representa a parte mais importante, pois é onde é acumulado todo açúcar produzido pelas folhas, contendo aproximadamente 90% de caldo (CASTRO, ANDRADRE, 2007; MARAFANTE, 1993; TAUPIER, RODRÍGUES, 1999).

Qualquer que seja a matéria-prima para processamento industrial, a sua composição é de grande importância quando deseja o máximo do seu aproveitamento industrial. Em se tratando de um vegetal como a cana-de-açúcar, a sua composição química (Tabela 1) pode variar largamente segundo uma série de fatores, dentre os quais, os de mais importância, se destacam a variedade, clima, natureza do solo, adubação, estado de maturação, tratos culturais, irrigação, florescimento, sanidade da cultura, tipo de colheita (verde, sem queimar ou queimada; manual ou mecanizada), período da safra, condições e tempo de armazenamento (DELGADO *et al.*, 1971).

TABELA 1: Variações da composição da cana-de-açúcar (adaptado de DELGADO *et al.*, 1971; LEME JÚNIOR, BORGES, 1965).

Componentes da cana	Peso [%]
Água	65 — 75
Fibras	8 — 14
Sólidos Solúveis	12 — 18
Sólidos Totais	13 — 20

O caldo extraído da cana-de-açúcar é uma solução complexa de sacarose impura e diluída, cujas impurezas se encontram dissolvidas e em dispersão coloidal. Dentre os componentes existentes, encontram-se açúcares (sacarose, glucose e frutose), os não açúcares (sais orgânicos e inorgânicos, proteínas, pectinas, gomas, ceras, gorduras) e diversas impurezas externas da própria cana, as quais podem ser de origem vegetal e/ou

mineral, constituída de bagacilho, areia, terra, clorofila, albumina, entre outros. A coloração do caldo é bastante variável, sendo um líquido turvo, que vai do castanho claro ao verde escuro, e logo após a extração, a solução é ácida (CASTRO, ANDRADRE, 2007; CÉSAR, SILVA, 1993; COPERSUCAR, 199-?).

No caldo da cana a água está numa proporção variável de 75 a 82% e os sólidos entre 18 a 25%, que são divididos em açúcares, 15,5 a 24%, e os não açúcares, 1,0 a 2,5% (DELGADO *et al.*, 1971). A Tabela 2 mostra intervalos aproximados das concentrações dos principais componentes do caldo de cana madura, normal e sadia.

TABELA 2: Principais componentes sólidos (solúveis e insolúveis) do caldo de cana (adaptado de HONIG, 1953; MEAD, 1963; MEAD, CHEN, 1977).

Componentes do Caldo	Variação [%]
1. Açúcares	75 a 93
- Sacarose	70 a 91
- Glucose	2 a 4
- Frutose	2 a 4
2. Não açúcares	11 a 25
- Sais	3 a 5
- Ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
- Ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
- Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
- Aminoácidos	0,5 a 2,5
- Proteínas	0,5 a 0,6
- Amido	0,001 a 0,05
- Gomas	0,3 a 0,6
- Ceras e gorduras	0,05 a 0,15
- Substâncias corantes vegetais e outros	3,0 a 5,0

3.1.1- Açúcares

Entre os açúcares presente no caldo de cana, o de maior interesse é a sacarose, que se destaca tecnologicamente em grande proporção na produção de açúcar. A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é um dissacarídeo do tipo *trehalose*, que por hidrólise (absorção de uma molécula de água) forma uma molécula de glucose (dextrose) e uma molécula de frutose (levulose). Compõe-se dos monossarídeos α -D *pírano-glucose* e β -D *furano-frutose*, com

Leandra Cristina Crema

denominação científica α -D-glucosido-1,5- β -D-frutosídeo-2,5 (BAIKOW, 1982; CASTRO, ANDRADRE, 2007; LEME JÚNIOR, BORGES, 1965).

A glucose e a frutose são conhecidas como açúcares redutores e são encontradas no caldo extraído em quantidades variáveis. São monossarídeos, as quais possuem a mesma fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$), sendo que a glucose possui um grupo aldeído livre que pode ser oxidado por soluções alcalinas de sais de cobre, iodo e entre outros agentes oxidantes, e a estrutura química da frutose é um *cetohexose*, com o oxigênio ligado ao carbono 2, em vez de estar no carbono 1 (CASTRO, ANDRADRE, 2007; HARLOFF, SCHMITH, 1914; JENKINS, 1966).

3.1.2- Não Açúcares

Todos os componentes presentes no caldo, excluindo a sacarose, a glucose e a frutose, são denominados não açúcares, os quais apresentam-se como elementos indesejáveis durante a produção de açúcar e, principalmente, quando este açúcar é destinado ao refino (SPENCER, MEADE, 1967).

Os não açúcares, quando presentes no caldo de cana após a clarificação são responsáveis pela turbidez excessiva e redução na velocidade de precipitação, por estarem dissolvidos ou dispersos no meio líquido. Estes compostos também exercem grande influência na etapa de cristalização, com um decréscimo na pureza e conseqüentemente diminuição da eficiência e rendimentos industriais (CASTRO, ANDRADRE, 2007; WALFORD, 1996). Os não açúcares são apresentados na Tabela 3, onde as quantidades estão expressas em percentuais [%], conforme dados apresentados por Gillett (1969).

3.1.3- Substâncias coloidais

O caldo de cana é uma suspensão coloidal, onde as partículas coloidais apresentam diferentes faixas de tamanhos e composição química heterogênea, contendo desde íons até partículas grosseiras (COPERSUCAR, 199-?). As partículas coloidais são classificadas de acordo com seu tamanho, percentuais em peso e carga elétrica, conforme apresentado na Tabela 4.

TABELA 3: Composição dos não açúcares no caldo extraído da cana-de-açúcar (adaptado de GILLET, 1969).

Componente não açúcar	Peso [%]
1- Polissacarídeos:	
- Hemiceluloses e pentosanas (xilana),	8,5
- Pectinas.	1,5
2- Compostos orgânicos nitrogenados:	
- Proteínas,	9,0
- Aminoácidos (glicina, ácido aspártico),	9,5
- Aminas ácidas (asparagina, glutamina).	15,5
3- Ácidos orgânicos: aconítico, oxálico, succínico, glicólico, málico.	13,0
4- Pigmentos: clorofila, antocianinas, sacaretina, taninos.	17,0
5- Ceras e matérias graxas.	17,0
6- Sais inorgânicos: fosfatos, cloretos, sulfatos e nitratos, de sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e ferro.	7,0
7- Sílica.	2,0

TABELA 4: Classificação das partículas dispersas no caldo de cana (adaptado de COPERSUCAR, 199-?).

Dispersões	Diâmetro (Φ) [μm]	Peso [%]	Espécies
Grosseiras	$\Phi > 1$	2 - 5	Bagacilho, areia, terra, gravetos
Coloidais	$0,001 < \Phi < 1$	0,05 - 0,3	Cera, gordura, proteínas, gomas, corantes, dextrana, amido
Moleculares e iônicas	$\Phi < 0,001$	8 - 21	Açúcares: sacarose, glucose, frutose, manose. Sais minerais: sulfatos, cloretos silicatos, fosfatos. Ácidos orgânicos: aconítico, oxálico, málico, etc.

Segundo classificação da Copersucar (199-?), os coloides são macromoléculas de polímeros orgânicos, que estão dispersos num meio líquido, com diâmetro entre 1 μm a 1 μ e podem ser classificados em liofílicos (hidrofílicos) e liofóbos (hidrofóbicos):

(i) **Coloides liofílicos:** podem apresentar cargas positivas, negativas ou não apresentarem cargas, possuem alto peso molecular (proteínas e sabões) que exercem uma forte afinidade na fase dispersa do meio, com diâmetros da ordem 0,001 a 0,01 μ . Possuem em torno de si, uma camada de moléculas de água dissolvida o que dificulta sua complexação, sendo rapidamente hidratados, devido às características de intumescimento e alta viscosidade.

(ii) **Coloides liofóbicos:** podem apresentar cargas positivas ou negativas, possuem pouca afinidade com o meio por estarem dispersos e por terem seu tamanho reduzido, que variam entre 0,01 a 1 μ . Devido às cargas opostas e por serem menos hidratados, permanecem em dispersões mais instáveis, sendo o coloide carregado negativamente, o mais fácil de complexar. Nesta classe está a maioria dos compostos inorgânicos como partículas metálicas de certos hidróxidos.

As partículas coloidais encontradas no caldo de cana são estáveis em seu meio pelo fato de que a maioria das partículas transporta consigo uma carga elétrica negativa na qual se repelem e, carregam consigo uma camada protéica adsorvida à sua superfície, que é fortemente hidratado e se dispõe de uma molécula de água ligada (BENNETT, 1975; COPERSUCAR, 199-?).

Para que ocorra a precipitação das partículas coloidais, a carga iônica deve ser neutralizada ou revertida, e para a reversão da carga, partículas de carga positiva devem ser introduzidas no caldo, já que a maioria dos coloides, presentes no caldo possuem cargas negativas, ou, a ocorrência de absorção de íons positivos de eletrólito, que são obtidos através da adição de leite de cal (fosfato de cálcio), onde as partículas positivas de cálcio são atraídas pelas impurezas coloidais negativas. Porém, as partículas de fosfato de cálcio não carregam consigo as partículas coloidais negativas do caldo por adsorção, os quais permanecem em solução, e os flocos formados de fosfato carregam consigo apenas as dispersões grosseiras nas quais têm uma carga muito pequena por unidade de peso. Para a coagulação de todas as partículas coloidais, as cargas positivas e negativas (Tabela 5) devem ser neutralizadas (COPERSUCAR, 199-?; MATHUR, 1975).

A quantidade de partículas coloidais presente no caldo é dependente do tipo de moagem, pressão hidráulica aplicada na extração do caldo, quantidade de água para embeber as fibras (MATHUR, 1975) e também a carga microbiana que acompanha o

caldo de cana podem favorecer a aparição de substâncias coloidais, as quais retardam a sedimentação, reduzindo também a capacidade e a eficiência da produção de açúcar de cana (CASTRO, ANDRADRE, 2007).

TABELA 5: Concentração de cátions e ânions no caldo de cana (adaptado de WALFORD, 1996).

	Constituinte	Peso [%]
Cátions	Potássio (K_2O)	0,77 - 1,31
	Sódio (Na_2O)	0,01 - 0,04
	Cálcio (CaO)	0,24 - 0,48
	Magnésio (MgO)	0,10 - 0,39
	Ferro (Fe_2O_3)	0,006 - 0,04
	Alumínio (Al_2O_3)	0,005 - 0,17
	Cobre (CuO)	0,002 - 0,003
	Zinco (ZnO)	0,003 - 0,012
	Manganês (MnO)	0,007
	Cobalto (CoO)	0,00007
	Sílica (SiO_2)	0,016 - 0,101
Ânions	Cloreto (Cl)	0,16 - 0,27
	Fosfato (P_2O_5)	0,14 - 0,40
	Sulfato (as SO_3)	0,17 - 0,52

3.2- Processo convencional de produção de açúcar cristal bruto

Encontra-se na literatura variações nos processos de produção, dos diversos tipos especiais de açúcares cristais produzidos atualmente no Brasil, por outro lado, cada indústria adapta-se ao processo mais viável ao produto produzido e, que tenha máxima eficiência produtiva e econômica. Com essas considerações, na sequência, são descritos de forma simplificada o processo convencional de produção de açúcar cristal, usualmente empregado pelas usinas sucroalcooleiras brasileiras, e as operações unitárias envolvidas, produtos obtidos durante o processo e as principais características do produto final. Os fluxogramas de processo de extração e tratamento do caldo de cana e do processo

convencional de produção de açúcar cristal (bruto e branco) estão demonstrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

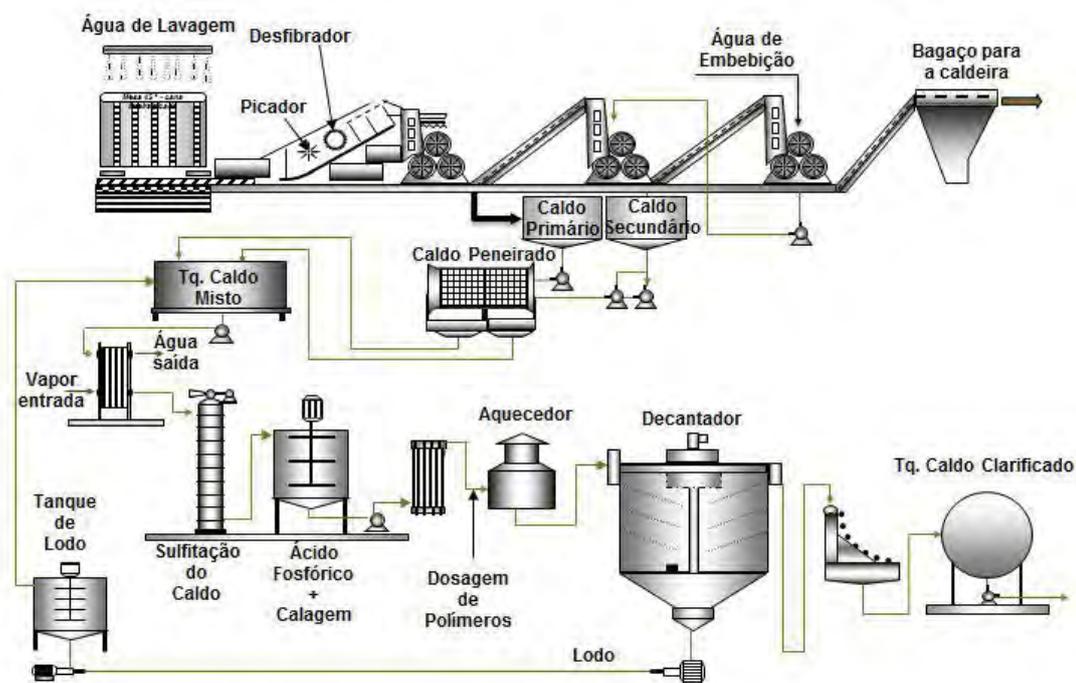


FIGURA 1: Fluxograma do processo de extração e tratamento do caldo de cana, para produção de açúcar cristal (bruto e branco).

3.2.1- Colheita, recepção, lavagem e extração (moagem) do caldo da cana

A cana-de-açúcar pode ser colhida verde, sem queimar ou queimada, manualmente ou mecanicamente, inteira ou picada. Após pesagem, a cana é conduzida para lavagem, para retirada da terra proveniente da lavoura, que logo após, passa por picadores que trituram os colmos para desfibrar e facilitar a extração do caldo. Após este preparo, a cana desfibrada é enviada à moenda (primeiro terno) para extração do caldo primário, do qual o caldo extraído segue para o processo e o bagaço é retornado para o segundo terno da moenda, onde é embebecido com água para diluir o açúcar existente no interior das células do bagaço (COPERSUCAR, 2010; MARAFANTE, 1993).

O caldo misto (caldo primário + caldo secundário) obtido no processo de moagem contém quantidades variáveis de impurezas em suspensão, como resíduos de terra e bagacilho, provenientes da própria cana, e desta forma, o caldo misto é peneirado para eliminação dessas impurezas (COPERSUCAR, 2010).

3.2.2- Tratamento e concentração do caldo e clarificação do xarope

O caldo misto peneirado ainda contém impurezas menores, que podem estar solúveis, insolúveis ou no estado coloidal, e deverá receber tratamentos físico-químicos, para sua clarificação, a fim de eliminar as impurezas presentes no caldo extraído. As principais etapas são: (i) elevação do pH, poderá ser efetuado antes ou depois do aquecimento, dependendo do processo aplicado e do tipo de açúcar a ser produzido; (ii) aquecimento, em trocadores de calor, nos quais o caldo flui, aumentando gradativamente sua temperatura; (iii) tratamento com agentes clarificantes (químicos e poliméricos), que envolve basicamente diversos métodos físico-químicos; (iv) decantação, que é a remoção das impurezas coaguladas formadas pelo tratamento com agentes clarificantes que, por serem mais densas que o meio líquido depositam-se no fundo do decantador, de onde são eliminados na forma de lodo (material sedimentado) e, o caldo clarificado sai pela parte superior do decantador, já isento da maioria das impurezas encontradas no caldo misto; (v) peneiramento, para a retirada do bagacilho que normalmente não é eliminado na decantação e que permanece no caldo tratado em pequenas quantidades (BRASIL, 2010b; COPERSUCAR, 2010; MARAFANTE, 1993; PAYNE, 1989; PROSUCAR, 2005).

Após o tratamento do caldo de cana, ele é concentrado em evaporadores até a faixa de 65 a 70 °Brix, passando a ser denominado “xarope”. O xarope obtido contém menos impurezas do que o caldo inicial, devido ao tratamento físico-químico, o qual receberá um novo tratamento com agentes clarificantes para retirada de impurezas dissolvidas ou dispersas no meio, que geralmente são separadas por decantação e raramente por flotação (COPERSUCAR, 2010; MARAFANTE, 1993; PAYNE, 1989).

3.2.3- Cristalização, turbinagem, secagem e armazenamento

A cristalização é a formação inicial de cristais de açúcar, onde o xarope clarificado com 65 a 70 °Brix é concentrado para a cristalização da sacarose, até adquirir 85 a 95 °Brix, obtendo consistência sólida, denominada de “massa cozida”, que contém sacarose cristalizada ou cristalizável juntamente com o licor-mãe (mel residual). Nesta etapa, ocorre o processo de nucleação, onde o mel é totalmente separado por turbinagem (centrifugação) dos pequenos cristais puros de sacarose. Durante a turbinagem, é necessária a lavagem dos cristais com água, para a redução do filme de mel que envolve os cristais, de modo a dar a polarização desejada ao tipo de açúcar a ser produzido (ALBUQUERQUE, F., 2009; BRASIL, 2011; MARAFANTE, 1993; PAYNE, 1989).

A operação de secagem do açúcar consiste basicamente na redução de sua umidade com resfriamento simultâneo, a níveis que permitam sua armazenagem por períodos mais ou menos longos, sem apresentar alterações significativas de suas características, preservando assim sua qualidade, que foram definidas e estabelecidas nas etapas anteriores, de acordo com o nível de qualidade do produto final (ALBUQUERQUE, F., 2009). Após a secagem e resfriamento, o açúcar é enviado para silos e desses para as empacotadeiras e posteriormente armazenados sob condições adequadas de temperatura e umidade (CARPANEZI, 2010).

3.2.4- Tipos de açúcares cristais

A diversidade dos tipos de açúcares de cana é bastante ampla no Brasil, isso muda de acordo com cada indústria produtora, que incrementa a variedade de produtos finais, cuja produção implica em diferenças significativas, que fazem a diferença quanto a sua utilização. O que muda nessa diversidade de açúcares é o tratamento recebido pelo caldo e xarope de cana, obtendo diferentes graus de pureza da sacarose (polarização) e coloração no produto final, os quais levam as usinas produtoras, a terem diversos tipos de tratamento para produzirem de acordo com a necessidade do mercado consumidor. Atualmente os principais tipos de açúcares cristais produzidos pelas usinas brasileiras são: açúcar cristal branco para consumo direto e os açúcares cristais brutos denominados de Demerara, VHP e V-VHP. As especificações e tipos de tratamentos sofridos durante a produção para cada tipo de açúcar cristal estão apresentados na sequência.

- ✓ **Açúcar Cristal Branco:** é conhecido como açúcar cristal branco para consumo direto (Figura 3-a), sendo produzido através de dois processos de clarificação do caldo, um deles é o processo de sulfitação seguido de calagem, ou pelo processo de carbonatação. É destinado ao mercado interno sem refino, para consumo direto e para processos alimentícios, sendo qualificado de acordo com um padrão estabelecido por legislação (Tabela 6) ou pela própria indústria para atender as especificações exigidas pelas indústrias alimentícias (COPERSUCAR, 1999; DELGADO, 1990; GRUPO FARIAS, 2011; RIBEIRO, 2003).



FIGURA 3: Coloração dos principais tipos de açúcares cristais produzidos no Brasil.

TABELA 6: Especificações das diversas variações do açúcar cristal branco para consumo direto (adaptado de RIBEIRO, 2003).

Açúcar cristal branco	Polarização Mín. [%]	Cor Máx. [UI]	Cinzas Máx. [%]	Umidade Máx. [%]
Standard	99,3	760	0,15	> 0,05
Superior	99,5	480	0,10	< 0,04
Especial	99,7	230	0,07	< 0,04
Especial Extra	99,8	150	0,05	< 0,04

- ✓ **Açúcar Demerara (*Raw sugar*):** é o açúcar cristal bruto produzido pelo processo de clarificação por sulfitação, no qual o caldo de cana é tratado apenas pelo dióxido de enxofre (SO₂), e na etapa de cristalização do açúcar, a massa cozida sofre lavagem reduzida, originando cristais que possuem uma fina camada intacta de mel residual (licor-mãe), apresentando cristais regulares e de coloração escura (Figura 3-b). A polarização mínima é de 96 %, levando a um rendimento de 93,4 % de açúcar, a

partir da sua refinação, com alta coloração e percentuais de umidade (HUGOT, 1977b; LEME JÚNIOR, BORGES, 1965; PAYNE, 1989; REIN, 2007).

✓ **Açúcar VHP (“Very high polarization”)**: é um açúcar cristal bruto, no qual o caldo de cana é clarificado sem o processo de sulfitação e a calagem, o xarope obtido após a concentração do caldo é clarificado pelo processo de flotação, onde são utilizados agentes poliméricos para remoção dos não açúcares, o que o torna um produto com coloração diferente do açúcar cristal branco para consumo direto, e a massa cozida sofre lavagem reduzida, ficando com menor umidade, sendo ideal para exportação, já que a ausência de umidade facilita o transporte a granel. Apresenta coloração amarela (Figura 3-c), sua polarização mínima é de 99,3 %, com um rendimento acima de 97 % de açúcar, a partir da sua refinação, com coloração de 1100 – 2000 UI e umidade abaixo de 0,10 % (COSAN, 2011; GRUPO FARIAS, 2011; JALES MACHADO, 2011; REIN, 2007).

✓ **Açúcar V-VHP (“Very, very high polarization”)**: é um açúcar cristal bruto, produzido como o açúcar VHP, mas eventualmente há correção de fosfato pela adição de ácido fosfórico, no qual obtém qualidade superior ao do açúcar VHP, por possuir alta pureza de sacarose, o que lhe dá como diferencial em sua coloração (Figura 3-d) e redução do custo de refino. Sua polarização mínima é de 99,6 %, com coloração de 300 – 700 UI e baixa umidade (GRUPO FARIAS, 2011; REIN, 2007).

3.3- Processo convencional de produção de açúcar refinado

A principal tarefa da refinaria é remover a cor e reduzir a quantidade dos não açúcares presentes no açúcar cristal bruto (Demerara, VHP ou V-VHP), utilizado como matéria-prima, a fim de produzir um açúcar comercial mais puro, com melhor preço com maior aceitação no mercado nacional e externo.

O açúcar refinado é um produto mais puro, com alta pureza de sacarose e com melhor aspecto visual (polarização, cor, granulometria, *etc.*) que o açúcar cristal branco para consumo direto. Para a refinação dos cristais, o açúcar cristal bruto é totalmente dissolvido, com a finalidade de diluir a película de mel residual (licor-mãe) que os envolve facilitando o processo de clarificação. As várias operações unitárias envolvidas no

processo de refino são direcionadas para remoção das impurezas presentes no açúcar cristal bruto, de modo a produzir um açúcar com grau de pureza mais elevado (LEME JÚNIOR, BORGES, 1965; REIN, 2007; RIBEIRO, 2003). Segundo Rein (2007), o processo de refinamento do açúcar, é designado pela qualidade do açúcar cristal bruto, utilizado como matéria prima, que será processado, e em alguns casos, uma alta qualidade do açúcar bruto é produzido pelas usinas, para facilitar o refinamento e reduzir o custo do processo.

O processo convencional para a produção de açúcar refinado é dividido por etapas aparentemente simples, onde o açúcar cristal bruto obtido após a secagem, provindo da usina com cor ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) em torno de 200 a 400 UI (Unidades de ICUMSA) é enviado para a refinaria para ser dissolvido em água, e posteriormente receber tratamento adequado para a clarificação com agentes clarificantes (CARPANEZI, 2010; SPENCER, MEADE, 1967). As operações unitárias envolvidas em uma refinaria (Figura 4) são similares às de uma usina sucroalcooleira, para produção de açúcar cristal bruto e branco para consumo direto.

3.3.1- Dissolução do açúcar cristal e clarificação da calda de açúcar

A dissolução do açúcar cristal bruto é a primeira etapa de produção do açúcar refinado, a qual origina uma solução densa, denominada de “calda de açúcar”, possuindo 65 a 70 °Brix. Essa dissolução é feita em tanques especiais denominados dissolvedores com agitação e recirculação com trocadores de calor que utilizam vapor saturado, com tempo de retenção de trinta minutos (CARPANEZI, 2010). Após a dissolução do açúcar, a calda é tratada por agentes clarificantes (químicos e poliméricos) para coagulação e precipitação de materiais corantes solúveis e pequenas partículas sólidas que se encontram presentes no meio, formando pequenos flocos com densidade suficiente para serem retirados por processo de separação sólido-líquido, promovendo assim a clarificação. O tratamento físico-químico é efetuado de acordo com o tipo de açúcar que se deseja produzir (COPERSUCAR, 199-?; MATHUR, 1975; PAYNE, 1989; ORDÓÑEZ, 2005).

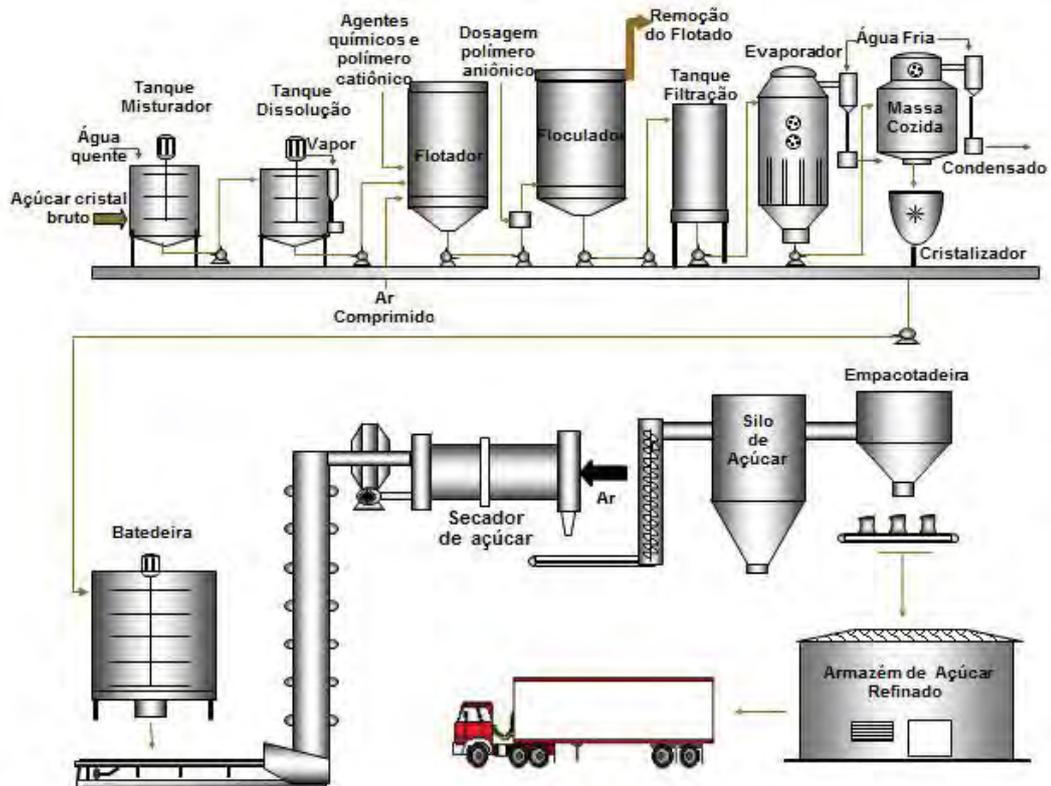


FIGURA 4: Fluxograma do processo convencional para produção de açúcar refinado a partir do açúcar cristal bruto.

3.3.2- Filtração e evaporação

Após o tratamento físico-químico, a calda é filtrada para retirada de algumas impurezas e flocos residuais e posteriormente concentrada através de evaporadores, com temperatura de no máximo 120°C, que tem por objetivo a pré-concentração, retirando parte do conteúdo de água presente na calda de açúcar, obtendo uma massa quente e úmida de açúcar, com cristais sem forma definida. A massa de açúcar, provinda da evaporação ainda contém certa quantidade de água, sendo necessário concentrar ainda mais, obtendo-se no final uma massa cozida de 95 a 96 °Brix (CARPANEZI, 2010; RIBEIRO, 2003; UNIÃO, 2010).

3.3.3- Cristalização, secagem e armazenamento

A cristalização tem por objetivo a ocorrência da nucleação dos cristais de sacarose presentes na massa cozida de açúcar. Após a evaporação, a massa de açúcar é imediatamente transferida para um tanque com agitação mecânica denominada “batedeira”, onde é submetida a uma leve agitação, sofrendo nucleação rápida, originando o açúcar refinado com aproximadamente 97 a 98 °Brix. O açúcar refinado obtido pela cristalização ainda contém certa quantidade de água, sendo a etapa de secagem essencial para a retirada dessa umidade. Os secadores de açúcar, geralmente são rotativos, onde há passagem de ar quente e frio em contra corrente com a finalidade de secar e resfriar. Após a secagem e resfriamento, o açúcar refinado é enviado para silos e posteriormente às empacotadeiras, e armazenados sob condições adequadas de temperatura e umidade (CARPANEZI, 2010).

3.3.4- Tipos de açúcares refinados

A classificação dos principais tipos de açúcares refinados, conforme descrito por Carpanezi (2010), Copersucar (2010), Cosan (2011), Novamerica (2011) e Ribeiro (2003) são descrito a seguir.

✓ **Açúcar refinado granulado:** é obtido através da dissolução do açúcar cristal bruto recebendo um tratamento por agentes clarificantes para eliminação das impurezas, passando pelo processo de cristalização controlada em um cozedor à vácuo, obtendo-se um açúcar com cristais bem definidos e granulometria homogênea (fina, média ou grossa), com baixa coloração, brancura excepcional, ausência de corantes e empedramento para assegurar a fluidez e baixo teor de umidade, sendo especial para processos industriais que exijam açúcares com elevada pureza. A especificação físico-química está apresentada na Tabela 7.

✓ **Açúcar refinado amorfo:** é obtido da mesma forma que o açúcar refinado granulado, mas é solidificado através de um choque térmico. Este tipo de açúcar possui granulometria muito fina e irregular, com baixa coloração, brancura excepcional, e é extremamente higroscópico. A especificação físico-química está apresentada na Tabela 7.

TABELA 7: Especificações dos açúcares refinados granulado e amorfo.

Características Físico-químicas	Refinado Granulado	Refinado Amorfo
Polarização Mínima [%]	99,8	99
Cor ICUMSA Máxima [UI]	20	60
Teor de cinzas Máximo [%]	0,02	0,2
Umidade Máxima [%]	0,04	0,3
Sulfito (SO ₂) Máximo [(mg) (kg) ⁻¹]	2	40

3.4- Clarificação do caldo e xarope de cana e calda de açúcar

3.4.1- Tratamento físico-químico para auxiliar na clarificação

Entre as várias operações unitárias envolvidas na produção de açúcar refinado, a principal é a clarificação, que tem grande influência na manufatura do açúcar, atuando não só sobre a qualidade futura do produto e rendimento, como também, sobre as etapas subsequentes de produção (LEME JÚNIOR, BORGES, 1965).

Os principais objetivos da clarificação é obter subprodutos (caldos e xaropes de cana e caldas de açúcar) límpidos e claros, mediante a coagulação e posteriormente a precipitação e remoção de impurezas suspensas e dispersas, responsáveis pelo incremento da cor e turbidez, aumento da atividade microbiana e produtos com baixa pureza e qualidade (JENKINS, 1966). Entretanto, esses objetivos podem não ser atingidos, se não houver uma perfeita interação entre o meio a ser clarificado com os agentes clarificantes (químicos e poliméricos) e, principalmente, a temperatura, o pH do meio e o tempo de retenção dos agentes clarificantes no meio líquido à ser tratado, para promover a precipitação das impurezas e, conseqüentemente, a separação no sistema sólido-líquido, pois são fatores que determinam o caráter físico da separação entre as fases (MARAFANTE, 1993).

Entre os não açúcares presentes no subproduto (caldo, xarope e calda de açúcar), os mais importantes a serem separados são os sais, as proteínas, as gomas, os minerais (potássio, sódio, cálcio, magnésio, ferro, alumínio) e também a sílica, os sulfatos e os fosfatos (JENKINS, 1966; PERK, 1973). Esses não açúcares podem ser separados por meio de vários processos físico-químicos, combinados de acordo com o tipo de açúcar que se quer produzir. Atualmente as indústrias açucareiras utilizam agentes clarificantes para

auxiliar na remoção dos não açúcares, que têm a função de precipitar ou adsorver impurezas, responsáveis pela coloração e turvação do subproduto, indesejáveis no produto clarificado. Assim, o tratamento físico-químico é principalmente dirigido para a coagulação e precipitação dessas impurezas, auxiliadas pela ação do calor, juntamente com os agentes clarificantes, e são removidas por sedimentação e/ou pelo processo de flotação e posteriormente a filtração (PROSUCAR, 2005).

Os principais agentes clarificantes utilizados para auxiliar na clarificação do caldo e xarope de cana para produção de açúcar cristal (bruto e branco para consumo direto) e também da calda de açúcar, para a produção de açúcar refinado, são descritos a seguir, sendo a aplicação de acordo com o tipo de açúcar a produzir.

3.4.1.1- Agentes químicos

(i) Calagem: A calagem consiste na adição de cal hidratada ao caldo, xarope e calda de açúcar, elevando o pH do meio a valores da ordem de 6,8 a 7,2, promovendo a coagulação, o qual assegura uma remoção satisfatória dos componentes indesejáveis, fornecendo subprodutos clarificados e com condições adequadas para a etapa de recuperação do açúcar. Durante o método de clarificação por calagem, várias espécies de fosfato de cálcio presentes no meio líquido precipitam-se, devido à absorção de íons positivos de eletrólito, neutralizando os colóides carregados negativamente, formando pequenos flocos durante a reação com a cal (COPERSUCAR, 199-?; MARAFANTE, 1993; MATHUR, 1975; PAYNE, 1989; PERK, 1973).

(ii) Fosfatação: A fosfatação consiste na correção do teor de fosfato (P_2O_5) presente no caldo, xarope e calda de açúcar, deficiente em fosfato natural, que diminui o pH do meio, coagulando e precipitando alguns colóides presentes, que só são removidos pela adsorção do fosfato de cálcio (HUGOT, 1977a; PAYNE, 1989).

(iii) Sulfitação: O processo de sulfitação consiste na absorção do dióxido de enxofre (SO_2), reduzindo o pH a valores entre 4,0 a 4,5, facilitando a precipitação das proteínas, diminui a viscosidade do meio e a formação de complexos com açúcares redutores, e conseqüentemente impedindo a decomposição dos açúcares e controle na formação

indesejável de cor (COPERSUCAR, 199-?; PROSUCAR, 2005). A sulfitação baseia-se na formação de sulfito de cálcio, que é um sal pouco solúvel e, posteriormente é removido durante o processo de produção (MARAFANTE, 1993).

3.4.1.2- Agentes poliméricos

Atualmente usinas sucroalcooleiras e refinarias produtoras de açúcar a partir da cana-de-açúcar, durante a etapa de clarificação, além dos agentes químicos, também utilizam agentes poliméricos (polímeros catiônicos e aniônicos), os quais promovem o agrupamento dos flocos formados pelos agentes químicos, durante a etapa de coagulação, formando novas unidades de flocos maiores e mais densos, os quais aumentam a velocidade de precipitação, e posteriormente a separação do meio líquido. Os agentes poliméricos também são bastante aplicados em processos voltados para a separação de insolúveis e partículas sólidas em suspensão, neutralizando e coagulando partículas dissolvidas e/ou dispersas carregadas eletricamente, compactando e reduzindo o volume de lodo (material sedimentado ou flotado), diminuindo o percentual de sacarose (polarização) presente nas tortas de filtro e reduzindo a turbidez do meio a ser tratado, produzindo assim produtos clarificados mais límpidos, mais puros de sacarose e de fácil filtrabilidade. Os agentes poliméricos possuem peso molecular variado, solubilizam facilmente em água, não modificam o pH do meio a ser tratado e sua aplicação muda de indústria para indústria onde utilizam pequenas quantidades, posteriormente diluídas em água, antes de serem adicionados, que variam de acordo com a qualidade da matéria-prima e do produto final (COPERSUCAR, 199-?; COPERSUCAR, 1987; PAYNE, 1989; PROSUCAR, 2005; SPENCER, MEADE, 1967).

3.4.2- Avaliação físico-química da clarificação

Na sequência é avaliado o impacto da cor, turbidez, cinzas condutimétricas, filtrabilidade e floco alcoólico, em relação à remoção dos não açúcares, considerados como impurezas, na clarificação do caldo, xarope de cana e calda dissolvida para a produção de açúcar.

(i) Cor: A cor é um dos critérios de qualidade mais importantes para o açúcar, a qual classifica o tipo do açúcar produzido. Assim, quanto mais baixo o índice de cor, mais puro, mais claro e mais branco será o produto final. A cor pode ser atribuída aos pigmentos clorofila, antocianinas, sacaretina e taninos provenientes da própria cana-de-açúcar e também pelas reações químicas indesejáveis e produtos formados durante o processo de produção do açúcar, devido a combinação dos constituintes da cana com a temperatura e mudança do pH do meio (BOURZUTSCHKY, 2005; GILLETT, 1969; HARLOFF, SCHMITH, 1914; MARAFANTE, 1993; SPENCER, MEADE, 1967).

As usinas e refinarias produtoras de açúcar utilizam a medida da cor ICUMSA, para a determinação da quantidade de pigmentos provenientes da própria cana-de-açúcar e produtos formados durante a produção de açúcar. Este método é baseado na determinação de absorvância (ou transmitância), por espectrofotometria, onde o pH da amostra é neutralizado e, posteriormente, filtrada em membrana, para remoção da turbidez (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; COPERSUCAR, 2005b; COPERSUCAR, 2009; MEADE, CHEN, 1977; REIN, 2007).

(ii) Turbidez: A turbidez geralmente é atribuída à presença de coloides, que são partículas que se encontram num estado disperso permanente, as quais não se precipitam naturalmente, sendo maiores que as moléculas, porém, menores que a mais fina suspensão (DELGADO *et al.*, 1971). A opacidade é causada, além dos coloides, pelas proteínas, pectinas e compostos inorgânicos que também ocasionam a elevação da viscosidade do meio, como por exemplo, a sílica, as gomas e as albuminas (JENKINS, 1966, LEME JÚNIOR, BORGES, 1965; PROSUCAR, 2005).

A turbidez é a expressão usada para descrever a propriedade óptica referente ao espalhamento e a absorção de um feixe de luz quando esta passa através de uma amostra. A turbidez é indicativa de um aspecto opaco ou nublado de uma solução, que não apresenta sedimentação de partículas em um espaço de tempo razoável, sendo uma propriedade de difícil quantificação visual, pois depende da concentração, tamanho e cor das partículas coloidais que causam a turbidez (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; COPERSUCAR, 2011; MEADE, CHEN, 1977).

(iii) Cinzas condutimétricas: As cinzas condutimétricas constitui na medida da concentração de sais solúveis ionizados presentes na amostra, medido através de

condutividade elétrica (COPERSUCAR, 2005a). O controle do conteúdo total de cinzas é de grande importância para a classificação do produto final, principalmente quando o açúcar produzido é destinado ao refino, no qual, mesmo com ótima eficiência de refino, ainda permanecem cerca de 15 % de cinzas no produto final. O refino é o principal método para remoção das cinzas e o controle do teor de cinzas, é tradicionalmente realizado em conjunto com as análises de cor ICUMSA (ALBUQUERQUE, F., 2009; REIN, 2007).

(iv) Filtrabilidade: A análise de filtrabilidade de uma solução de sacarose é uma das mais importantes análises utilizadas na maioria das refinarias, que tem o propósito de avaliar a quantidade real de sacarose, presente na solução, em relação à presença dos não açúcares. Os fatores determinantes que influenciam negativamente no desempenho da taxa de filtração estão relacionados com as características do material filtrado, como por exemplo, os polissacarídeos (amidos, dextranas, gomas) e principalmente, as substâncias coloidais insolúveis, as quais são originárias do próprio caldo de cana, que não foram eliminadas durante o processo de produção do açúcar cristal bruto, e quando presentes na calda de açúcar, aumentam a viscosidade do meio, retardam a sedimentação e a flotação, reduzindo assim a eficiência e capacidade de refino (HUGOT, 1977b; PAYNE, 1989; REIN, 2007).

(v) Floco alcoólico: A análise de floco alcoólico tem por objetivo indicar a probabilidade da presença de polissacarídeos nas soluções de sacarose. Esta análise permite identificar o ponto de equilíbrio do grau de presença de flocos que possam antecipar a formação de flocos ácidos no produto final. Essa presença é facilmente identificada por flocos característicos ou por uma nuvem de flocos aglutinados no corpo da solução, quando o teste for positivo, indicando a presença de polissacarídeos (COPERSUCAR, 2005). Este teste é qualitativo, sendo ideal sua associação com o teste de filtrabilidade, pois quanto maior os flocos formados, menor será a filtrabilidade, indicando a presença de polissacarídeos na solução analisada.

3.4.3- Fenômeno de coagulação

Encontram-se na literatura, diferentes interpretações para o termo “coagulação”, porém é um processo ainda não perfeitamente compreendido, e sobre ela, estabeleceram-se teorias que são objeto de comprovações experimentais, não mutuamente exclusivas, como: (i) a que procura explicar a coagulação pela compressão da dupla camada de íons que envolve a partícula ou; (ii) a que admite que a coagulação por reações químicas específicas entre as partículas e os agentes coagulantes (RICHTER, 2009).

Segundo Richter (2009), pesquisas feitas recentemente nas estações de tratamento de água, observou-se através de análise de microscopia, a formação de pequenos coágulos pela adição de um agente coagulante para o tratamento de água. Nessas pesquisas, verificou-se que adsorção de íons e o entrelaçamento entre as partículas e o coagulante, explicam melhor o fenômeno da coagulação do que a teoria da compressão da dupla camada.

Desta forma, assume-se que a coagulação é um processo físico-químico onde são realizadas reações químicas com agentes coagulantes, as quais desestabilizam dispersões de partículas sólidas (Figura 5-a), formando precipitados insolúveis (Figura 5-b) com massa e peso suficientes para serem retirados por um simples processo de separação mecânica sólido-líquido (GENDA, 1991; RICHTER, 2009).

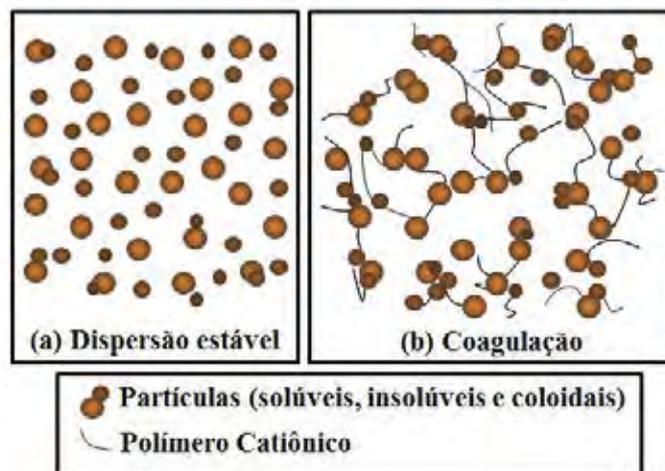


FIGURA 5: Fenômeno de neutralização de cargas e coagulação.

A coagulação com agentes poliméricos é realizada principalmente por adsorção-desestabilização sendo completada por um efeito de ligação por pontes entre partículas. O polímero catiônico é efetivo no processo de adsorção-desestabilização de coloides orgânicos, pois se adere aos mesmos, ligando-se às diversas partículas como laços em uma corda (Figura 5-b). Estas reações de adsorção-desestabilização por agentes poliméricos realiza-se sob baixas condições de pH e são extremamente rápidas, ocorrendo em frações de segundo (RICHTER, 2009).

Nas estações de tratamento de água, a coagulação é determinada por testes laboratoriais, onde são utilizadas diversas dosagens de coagulantes à água a ser tratada, que após o tratamento por coagulantes, sofre uma agitação mecânica e, posteriormente um repouso por um determinado tempo para a decantação de precipitados insolúveis, coagulados pelo polímero. A avaliação das dosagens de coagulantes é efetuada pelas análises de turbidez e cor residual, bem como outros parâmetros de interesse no processo (RICHTER, 2009).

3.4.4- Coagulação por neutralização de cargas

As partículas constituintes do caldo, xarope e calda de açúcar formam uma dispersão estável devido às forças eletrostáticas de repulsão (MARAFANTE, 1993), e podem ser desestabilizadas por agentes poliméricos, os quais atraem cargas elétricas opostas, provocando a coagulação e posteriormente a precipitação. Quanto melhor for a coagulação das partículas, maior será a remoção das impurezas, tornando o caldo, xarope e calda mais límpidos (MARAFANTE, 1993).

As partículas presente, no caldo de cana e calda de açúcar diferem largamente em composição e tamanho, sendo as partículas maiores ($\Phi > 1 \mu\text{m}$) instáveis e sedimentam em poucos minutos, e as partículas menores ($\Phi < 1 \mu\text{m}$) permanecem estáveis em suspensão por muitas horas e dificilmente sedimentam. Assim, para ocorrer uma rápida separação de fases é necessário a desestabilização e neutralização entre as partículas carregadas eletricamente presentes no meio líquido (COPERSUCAR, 199-?). Segundo Bennett (1975) a desestabilização e neutralização dessas partículas podem ser provocadas por dois métodos:

(i) Neutralização das cargas negativas: como a magnitude da carga depende do pH, e o ponto isoelétrico do caldo, xarope e calda é de cerca de 3,5, a desestabilização das partículas pode ser provocada pela adição de ácido fosfórico ou dióxido de enxofre (SO₂) para baixar o pH do meio e neutralizar as cargas negativas.

(ii) Redução do grau de hidratação: quando o caldo, xarope e calda são aquecidos, componentes proteicos são desnaturados e precipitados do meio e se aglomeram com as partículas suspensas presentes no meio líquido. Essa precipitação ocorre devido às partículas estarem menos hidratada, tornando assim uma solução instável. Alternativamente, este grau de hidratação pode ser reduzido pela adição de agentes poliméricos com superfície catiônica ativa, em que a adsorção de uma cadeia de hidrocarbonetos não polares desloca-se da superfície das partículas para a água.

Para a desestabilização e coagulação das partículas dissolvidas e dispersas no meio líquido, geralmente as usinas sucroalcooleiras e refinarias, durante a etapa de clarificação do caldo, xarope e calda de açúcar, utilizam combinações de agentes clarificantes, para alterar sensivelmente as cargas elétricas transportadas pelas partículas. Segundo Marafante (1993), o objetivo principal desses mecanismos, é a máxima eliminação dos não açúcares e coloides, originando subprodutos com máxima taxa de sedimentação e/ou flotação, baixa turbidez, mínima formação de cor, conteúdo mínimo de cálcio e pH adequado para o processo de produção de açúcar de cana.

Algumas refinarias baseiam-se no fato de que a maioria das impurezas corantes presentes na calda pode ser precipitada pelo uso de agentes poliméricos catiônicos, já que a maioria dos coloides possuem cargas iônicas negativas, os quais agregam-se às pequenas partículas que são carregadas negativamente (ALBUQUERQUE, F., 2009; CARPANEZI, 2010; COPERSUCAR, 199-?; MATHUR, 1975; PAYNE, 1989).

3.5- Fundamentação teórica da flotação

3.5.1- Fundamentos e aplicações do processo de flotação

A flotação é um processo de separação de partículas líquidas ou sólidas de um meio aquoso (fase líquida) devido à diferença de densidade entre elas. As partículas

flutuam até a superfície, por apresentarem densidades menores que a do meio. Para facilitar a separação das fases, são introduzidas microbolhas de ar no meio líquido, que provocam a ascensão das partículas para a superfície, de onde são removidos em fase de espuma, denominado de flotado.

Há mais de cem anos, o processo de flotação é aplicado na indústria de mineração para separação de minérios e suas impurezas, e também no tratamento de esgotos domésticos e águas residuais industriais. A sua aplicação no tratamento de águas para abastecimento é bastante recente, iniciada há cerca de 30 anos na Suécia e África do Sul (RICHTER, 2009).

Com a aplicação e a troca de experiência no decorrer dos anos, o processo de flotação têm levado a novos e melhores procedimentos e têm se expandido a outras áreas de engenharia, como química, ambiental e civil. Atualmente, a flotação é utilizada para remoção de particulados, sólidos ou líquidos presentes em dispersões (sólido/líquido), emulsões (líquido/óleo ou líquido/líquido) e misturas de sólido/líquido (RUBIO, MATIOLO, 2003; RUBIO *et al.*, 2002).

Na indústria alimentícia, a flotação tem sido empregada há algum tempo por algumas usinas produtoras de açúcar de cana-de-açúcar, para clarificação do caldo, xarope e calda de açúcar e recentemente aplicada na clarificação de sucos de maçã, limão, uva, laranja (suco secundário extraído da parte central do bagaço da laranja) e vinho branco. Embora existam algumas aplicações na área alimentícia, trabalhos de pesquisa científica são bastante restritos.

Lea (1995) descreveu o processo de clarificação de suco de maçã concentrado desenvolvido pelo sistema *Clarifruit*, no Canadá, para remoção dos flocos existentes no suco, utilizando o processo de flotação com nitrogênio, separando as partículas suspensas no meio líquido com menos de duas horas.

Araya-Farias *et al.* (2008), buscaram uma tecnologia simplificada para clarificação do suco de maçã através da eletroflotação. Primeiramente o suco passou por um tratamento enzimático para degradação da pectina e na sequência realizou-se o processo de eletroflotação, introduzindo a baixo do tanque de flotação uma tela de aço inoxidável, ligado a fios elétricos e eletrodos que transmitiam uma corrente elétrica com densidade $20 [(mA) (cm)^{-2}]$ e, juntamente com o suco foram adicionados diferentes concentrações de gelatina, para floculação dos sólidos suspensos e partículas coloidais,

demonstrando no final do processo que a coloração do suco foi melhorada e a concentração de sólidos solúveis e o pH não foram afetados.

Sindou *et al.* (2008), compararam o processo de flotação utilizando o nitrogênio e o ar como agentes de espuma na produção de vinho branco da cultivar Debina e em suco de laranja. Os autores obtiveram bons resultados com a técnica de flotação utilizando o nitrogênio para a elaboração de vinho branco, mostrando que a turbidez ficou mais baixa quando comparado com o clarificado sedimentado de controle, e indicando também que a técnica poderá ser aplicada a outras cultivares de uva semelhantes. Para a elaboração de suco de laranja a técnica também mostrou eficaz desde que, associando o processo de flotação com o nitrogênio e enzimas pectinolíticas.

Albuquerque, C. (2009) empregou um pré-tratamento com enzimas pectinolíticas seguido do processo de flotação com ar dissolvido (FAD) auxiliado por agentes clarificantes (bentonita, gelatina e sílica sol) para separar os sólidos solúveis recuperados da polpa e membranas da laranja, durante a etapa de extração industrial de suco secundário da parte central do bagaço da fruta, denominado de *corewash*. Este suco contém cerca de 5% de sólidos solúveis e uma série de outros compostos insolúveis provenientes da casca da laranja, os quais contribuem para a baixa qualidade, amargor e adstringência. Esse suco recuperado é um subproduto e considerado no setor cítrico como secundário, possuindo alta opacidade e elevado amargor, que precisam ser removidos para o uso como agente de turvação em bebidas ou em outras aplicações industriais. A autora demonstrou que o suco clarificado pelo processo FAD estava totalmente isento de polpa, e que a bentonita quando utilizada em doses maiores, proporciona um produto clarificado com menos resíduos de sólidos suspensos e coloidais.

3.5.2- Flotação com ar dissolvido (FAD)

O processo de flotação com ar dissolvido (FAD) é realizado a partir da introdução de ar sob pressão no meio líquido, seguida da redução brusca de pressão e geração de microbolhas. O ar é injetado no líquido num saturador sob pressão, que pode variar de acordo com a capacidade do flotador, e após a saturação, é injetado à pressão atmosférica no tanque de floculação, onde o ar dissolvido é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase sólida no meio líquido em suspensão, promovendo assim a flotação. A

dissolução do ar no meio líquido é influenciada pela temperatura e a pressão utilizada durante o processo.

Segundo Rodrigues *et al.* (2009), a flotação é considerada um processo físico-químico complexo, onde inúmeras variáveis afetam a sua eficiência, algumas com maior impacto, como o tamanho das bolhas geradas e o tamanho das partículas presentes no meio líquido de onde deseja separar, afetando principalmente a eficiência da união partícula-bolha e do *hold-up* de ar (razão volume de ar / volume de líquido). Um dos grandes fatores limitantes no processo de flotação é a faixa de tamanho das partículas, que deve se dispor de uma determinada distribuição de tamanho e interação das bolhas para que a “captura” das partículas por bolhas seja eficiente.

A coagulação e a aglomeração de partículas em meio líquido é uma operação de suma importância para a eficiência do processo de flotação, que está relacionada com alguns aspectos importantes como: (i) pH do meio, deve estar na faixa ótima para que ocorra a coagulação e precipitação de partículas, sendo fundamental para a formação dos flocos com características adequadas (tamanho, densidade e carga) e para proporcionar agregação adequada entre as microbolhas de ar e os precipitados formados; (ii) natureza da turbidez, que é causada por partículas de vários tamanhos, sendo que o tamanho dessas partículas variam durante o processo de coagulação e em altos níveis de turbidez requerem maiores dosagens de coagulantes; (iii) temperatura do meio, geralmente em baixas temperaturas, a dispersão dos agentes clarificantes é prejudicada, dificultando a coagulação das partículas dissolvidas ou dispersas; (iv) dosagens dos agentes clarificantes, que devem ser adequados para cada caso; (v) tempo de coagulação, é um aspecto muito importante, que também influencia no tamanho e densidade dos flocos formados, contudo na literatura não há convergência com relação ao tempo ideal (EDZWALD *et al.*, 1992; EDZWALD, WINGLER, 1990; TANAC, 2009).

3.5.3- Clarificação do xarope de cana e calda de açúcar pelo processo de flotação

A aplicação da clarificação por flotação, nas usinas de açúcar bruto foi implementado pela empresa *Tate and Lyle*, que aperfeiçoou o processo pelo desenvolvimento de um eficiente floculante de poliacrilamida, aplicando a várias instalações industriais em todo o mundo, para clarificação do xarope de cana (caldo

concentrado). Há muitos anos, a clarificação pela flotação é um processo que tem encontrado extensivo uso por outros países, para o refinamento do açúcar na forma de fosfatação, até recentemente receber uma pequena atenção para aplicação de outros métodos para remoção de particulados, em conjunto com a flotação. A flotação do xarope de cana está se tornando mais amplamente utilizado em outros países, particularmente para a produção de açúcar cristal branco para consumo direto, ou somente para remover a cor e/ou os não açúcares, para obtenção de açúcar com melhor qualidade (REIN, 2007).

Segundo Rein (2007) a separação pela flotação não depende muito do tamanho e densidade relativa das partículas, que estão sendo removidas, como também não depende das suas propriedades superficiais, sendo consideravelmente melhorado pela adição de agentes clarificantes que mudam as propriedades superficiais dessas partículas. O uso de agentes clarificantes na flotação tem um grande efeito no processo, eles conduzem o aprisionamento mecânico das bolhas de ar e das partículas coaguladas e floculadas, auxiliando a separação do meio líquido. A fase gasosa é estável e não requer o uso extensivo de agentes clarificantes, para alterar as propriedades superficiais das partículas presentes no meio a ser tratado.

Os mecanismos envolvidos na formação e flotação das partículas coaguladas são complexos, para os quais poucos trabalhos têm sido realizados para o entendimento dos mecanismos envolvidos, e o processo tem evoluído através de investigações empíricas para um processo viável. Geralmente, para a otimização do processo, as usinas e refinarias efetuam ensaios laboratoriais para simular na prática o processo de flotação, utilizando um determinado xarope de cana ou calda de açúcar para ser tratado, que podem variar de acordo com cada indústria. Este processo é muito atrativo, pois pode ser realizado por equipamento de baixo custo (REIN, 2007).

A indústria açucareira que utiliza a flotação reduz significativamente a dosagem de SO₂, utilizado no processo de sulfitação. Além disso, o teor residual de sulfitos presente no caldo, xarope e calda flotada diminui devido ao aquecimento, em torno de 85 °C, durante o processo de flotação, provocando a precipitação de quantidades significativas de sulfito de cálcio e redução do teor de cinzas, devido à menor solubilidade dos sulfitos e sulfatos em temperaturas elevadas (ALBUQUERQUE, F. 2009).

Segundo Rein (2007), o processo de flotação pode ser ampliado em conjunto com a sulfitação ou fosfatação para encontrar um critério particular da qualidade do açúcar que deseja produzir, mas por causa da viscosidade e alta densidade do xarope e da calda de

açúcar, não é possível remover os sólidos suspensos finos, sendo complementado por uma filtração a vácuo.

Atualmente no Brasil algumas usinas e refinarias têm aplicado o processo FAD para auxiliar a clarificação do xarope de cana e calda de açúcar para produzir açúcar com baixa turbidez e coloração, sendo o açúcar cristal branco, *VHP* e *V-VHP* e alguns tipos de açúcares refinados (amorfo e granulado) como exemplos.

A FAD pode ser aplicada em três distintas etapas de clarificação, sendo duas delas durante o processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar cristal bruto e branco, após o caldo receber o tratamento físico-químico e depois de ser concentrado por evaporação, originando o xarope. A outra aplicação da FAD é no refinamento do açúcar cristal, utilizado como matéria prima nas refinarias, onde o açúcar cristal é dissolvido em água, originando a calda de açúcar e posteriormente tratada com agentes clarificantes.

3.5.4- Modelagem para o processo FAD

Na prática, o estudo cinético é utilizado para estudar diversos processos industriais, que a partir de dados experimentais, possam converter o tempo medido no laboratório, em estado não estacionário, para operações contínuas. O estudo cinético é uma ferramenta muito útil para analisar o comportamento das diversas variáveis envolvidas em um processo, além de auxiliar no desenvolvimento de projetos industriais e dimensionamento de equipamentos (YOVANOVIC, 2004).

Na literatura existem vários modelos para o processo de flotação, quase todos são baseados na premissa de que a flotação é um processo de cinética química homogênea, que de certa forma, há uma analogia entre a velocidade de reação química e o tempo de ascensão de aglomerados de partículas e microbolhas. Desta forma, os modelos propostos, são formulados com base na taxa de ascensão de aglomerados, que pode ser quantificada em termos de alguns fatores físicos e químicos que definem o ambiente no interior dos tanques de flotação.

A formulação de um modelo cinético adequado para a flotação não é simples e deve basear-se em uma análise dos subprocessos individuais no ambiente de flotação. Estes subprocessos podem ser identificados por notar que uma partícula deve completar com sucesso a ascensão até a superfície do meio líquido, a fim de ser removida como fase de espuma, denominado de flotado. Porém, não é possível fazer previsões quantitativas

sobre a estabilidade do flotado e o seu efeito sobre a capacidade de manter na superfície do líquido, essas partículas flotadas ligadas às microbolhas. Além disso, as microbolhas podem ou não colidirem com as partículas coaguladas, ou até mesmo, transportar nenhuma à várias partículas até a superfície. Esta colisão e transporte de partículas por microbolhas dependem das características de superfície das mesmas e, principalmente do tratamento físico-químico aplicado ao meio líquido (YOVANOVIC, 2004; KING, 2001).

O objetivo principal do estudo da cinética da flotação é expressar parâmetros relevantes do processo, abrangendo o estudo da velocidade de separação entre as fases (sólido e líquido) para encontrar as variáveis que possam afetar o processo. Entre as modelagens existentes para descrever a cinética do sistema de flotação, a maioria são baseadas na lei que governa a velocidade das reações químicas, dada pela Equação (1).

$$-r_A = -\frac{d[C(t) V(t)]}{dt} = k C^n(t) V(t) \quad (1)$$

onde $-r_A$ é a taxa de flotação; dC/dt é a variação da concentração do parâmetro físico-químico com o tempo t ; dV/dt é a variação do volume com o tempo t ; k é a constante cinética [$(s)^{-1}$]; n é a constante que caracteriza a ordem cinética ($n = 0, 1$ ou 2).

Para a avaliação do processo de flotação com base na Equação (1), os valores de k são estimados por meio de ajuste de curvas, com o propósito de encontrar a ordem cinética (n) do processo de flotação. Segundo Loyola (2006), a constante cinética (k) depende da distribuição do tamanho das partículas presentes no meio líquido, da dosagem e do tipo de tratamento físico-químico do meio líquido e, principalmente da adsorção dos compostos químicos com as partículas. Além disso, k é dependente do fluxo de área superficial das microbolhas geradas durante o processo de flotação e da perda de partículas flotadas por sedimentação. Esta estimativa para encontrar os valores de k e n são efetuadas através da integração ou diferenciação da Equação (1), com objetivo principal de obter um ajuste satisfatório da equação aos dados experimentais. Desta forma foram descritos os dois métodos para a avaliação da cinética da flotação, sendo o método integral e o diferencial, com base na Equação (1).

3.5.4.1- Método integral

O procedimento geral de análise de dados experimentais pela utilização do método integral consiste em propor uma equação cinética, a qual supõe-se que seja aplicável aos dados que estão sendo estudados. No método integral de análise, a cinética do processo de flotação é determinada pela integração da Equação (1), com o propósito de encontrar a ordem cinética, para $n = 0, 1$ e 2 e a consistência dessa equação resultante, é avaliada através de procedimentos gráficos, onde a curva estimada de C versus t é comparada com os respectivos dados experimentais (FLOGER, 2001; LEVENSPIEL, 2000; SILVEIRA, 1996).

Caso o ajuste não seja satisfatório para nenhuma das ordens testadas ($n = 0, 1$ e 2), o método diferencial é testado para o ajuste dos dados experimentais, onde encontra-se n e k adequados para o processo de flotação.

3.5.4.2- Método diferencial

O método diferencial de análise está baseado na diferenciação dos dados experimentais de concentração (C) em função do tempo (t), onde se propõe diversas relações entre a velocidade da reação e as concentrações dos diversos componentes do sistema em estudo, avaliando-se as hipóteses através de gráficos apropriados. Neste método todos os termos da equação são avaliados, inclusive a derivada (dC/dt) e testa o ajuste da equação aos dados experimentais. Desta forma, é possível determinar n e k , diferenciando numericamente os dados de C versus t , através da Equação (1).

A análise pelo método diferencial é aplicada quando a velocidade cinética é essencialmente em função da concentração (C), o qual necessita da obtenção dos valores experimentais em diferentes intervalos de tempo. Assim, obtêm-se valores para (dC/dt) para que todos os termos da equação sejam avaliados, testando a qualidade do ajuste com os dados experimentais (FOGLER, 2001; YOVANOVIC, 2004; LEVENSPIEL; 2000; SILVEIRA, 1996).

Capítulo 4

4- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A presente pesquisa foi desenvolvida na planta-piloto e nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos e Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Campus de São José do Rio Preto, SP, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), onde foram conduzidos os ensaios de flotação com ar dissolvido (FAD) em amostras de açúcar cristal de cana dissolvido em água (calda de açúcar a 66 °Brix), com a determinação dos parâmetros físicos, químicos e cinéticos, necessários para avaliar a eficiência do processo e submetê-los à modelagem matemática.

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas para o preparo da matéria prima e do polímero catiônico utilizado nos ensaios laboratoriais, a metodologia experimental aplicada ao processo FAD em batelada e as técnicas analíticas, para avaliar o processo de clarificação da calda de açúcar pela FAD.

A calda de açúcar e a solução do polímero catiônico auxiliar de clarificação utilizada nos experimentos eram preparadas no mesmo dia para cada experimento, para preservação das suas características físicas, químicas e composição, evitando alterações como hidrólise da sacarose e possíveis alterações físico-químicas da calda.

4.1- Materiais

4.1.1- Açúcar cristal

Dois lotes de açúcares cristais, análogos aos empregados no processo de refino para obtenção de açúcar refinado, foram utilizados para os experimentos FAD. No primeiro lote, foi utilizado o açúcar fabricado e fornecido pela Usina Santa Isabel S/A (Unidade 2), localizada no município de Mendonça, enquanto que no segundo lote foi utilizado o açúcar fabricado e fornecido pela Usina Guarani (Unidade Cruz Alta),

localizada no município de Olímpia, ambas as usinas localizadas no interior do estado de São Paulo.

O açúcar do primeiro lote (1º lote) foi caracterizado como sendo do tipo cristal, produzido através do método de purificação e clarificação por sulfitação seguido de calagem e polímero aniônico, como auxiliares do processo de sedimentação para separação do material precipitado. Este açúcar possui cristais bem definidos, com granulometria média e homogênea. Trata-se de um açúcar cristal comum, comercializado no território nacional para consumo direto ou para refino, com polarização de 99,82 % e umidade de 0,04 %. O açúcar foi produzido na safra de 2010, durante o mês de agosto.

O açúcar do segundo lote (2º lote) foi caracterizado como sendo do tipo cristal, denominado pela própria indústria como matéria prima para a refinaria, com polarização mínima de 99,7 % e umidade de 0,06 %. Trata-se de um açúcar cristal especial para uso exclusivo da própria refinaria. Para sua produção, o caldo de cana foi purificado e clarificado pelo método de sulfitação em conjunto com a calagem, fosfatação e agentes poliméricos (aniônico e catiônico), como auxiliares dos processos de sedimentação e flotação para separação do material precipitado. Este açúcar possui cristais definidos e granulometria grossa e irregular. O açúcar foi produzido na safra de 2010, durante o mês de novembro.

Cada lote de açúcar cristal (100 kg cada), utilizado como matéria prima, foi homogeneizado, distribuído em sacos plásticos em alíquotas de aproximadamente 7 kg, fechados hermeticamente, identificados e armazenados em câmara fria à 4 ± 2 °C.

4.1.2- Agente auxiliar de neutralização e coagulação

Os experimentos foram realizados utilizando um polímero catiônico, como auxiliar de neutralização e coagulação das partículas dissolvidas e dispersas na calda de açúcar, por possuírem grande afinidade com a interface dessas partículas que estão carregadas eletricamente.

O polímero catiônico utilizado foi o Flonex 7080 SI (SNF Floerger, fornecido pela Skills Química). Trata-se de um polímero coagulante catiônico em solução aquosa, alto peso molecular e alta viscosidade e densidade de carga, tendo a poliamina como substância ativa. Atualmente a aplicação deste polímero desempenha um papel importante

em indústrias relacionadas à alimentação humana, como por exemplo, no tratamento de água potável e como agente descolorante em usinas e refinarias de açúcar de cana. A poliamina não afeta a alcalinidade do meio a ser tratado, não é tóxica e não causa impacto ao meio ambiente, sendo recomendada a dose máxima de 10 [(g) (L)⁻¹] de acordo com as especificações do Food and Drug Administration (F.D.A.) (SKILLS QUÍMICA, 1998).

4.1.3- Flotador (Saturador de ar)

Para realização dos experimentos FAD, foi utilizado um flotador (saturador de ar) de bancada (Figuras 6 e 7) desenvolvido nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP (ALBUQUERQUE, C., 2009), construído em aço inoxidável AISI 304, composto por um cilindro vertical de 3” de diâmetro e 0,45 m de altura, com volume total de 2000 mL, e capacidade de tratamento para 1000 mL de líquido por batelada. A esse cilindro está acoplado uma tampa com um tubo vertical de aço inoxidável de ½” de diâmetro para permitir a injeção do ar comprimido no seu interior. A tampa do flotador tem fechamento hermético, composta por um anel de vedação em borracha sintética Buna-N e braçadeira de fechamento rápido, possuindo um manômetro para medição da pressão (0 a 1100 kPa) e uma válvula de ¼” para conexão do ar comprimido e posterior retirada do líquido após despressurização (Figura 6-a).

O agitador mecânico, desenvolvido para o próprio flotador, é constituído por um motor de 0,5 HP, composto por um sistema de polias, o qual promove a agitação translacional, proporcionando cerca de 100 rpm no eixo do vaso flotador (Figuras 6-b e 8).

4.1.4- Ar comprimido

O sistema de ar comprimido utilizado nos experimentos é composto por um compressor, uma rede de distribuição e um ponto de consumo, o qual possui um filtro regulador de ar (Arcdal 241358D), que permite o controle da pressão (0 a 1100 kPa) e a separação de água e de óleo vindos do próprio compressor. Este sistema contém uma válvula de alívio, para quando houver desenvolvimento máximo de pressão pelo compressor, o ar em excesso, é expulso pela válvula através da descarga.

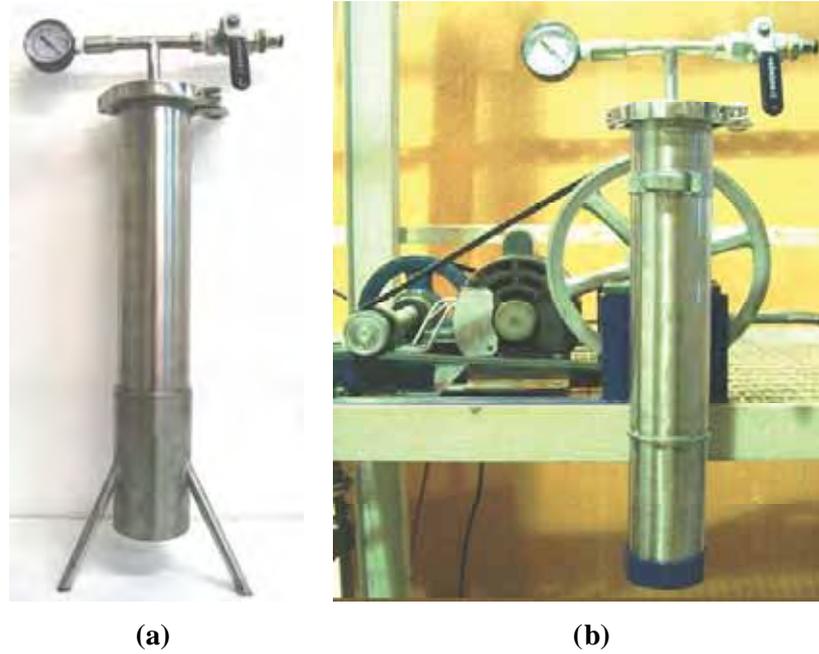


FIGURA 6: (a) Flotador (saturador de ar) de bancada; (b) Flotador acoplado ao agitador mecânico.

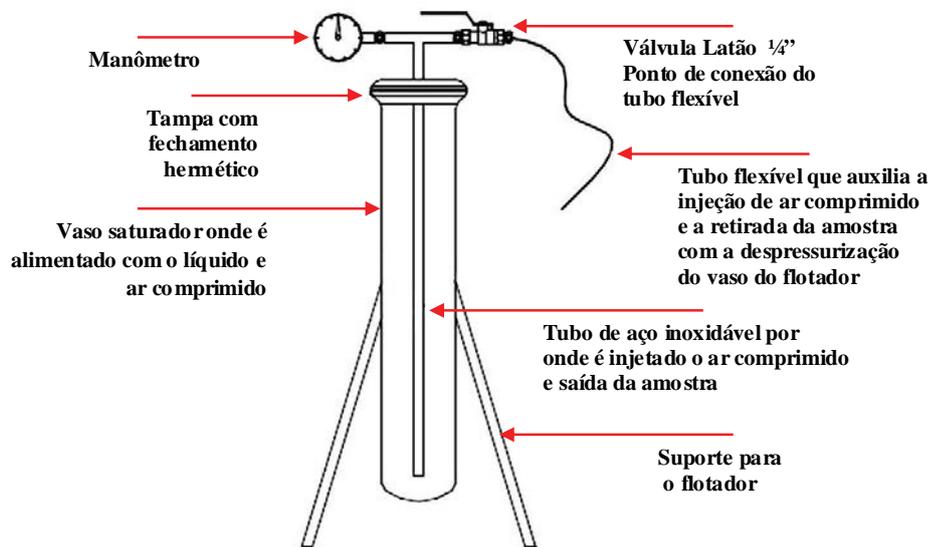


FIGURA 7: Esquema do flotador (saturador de ar) de bancada.

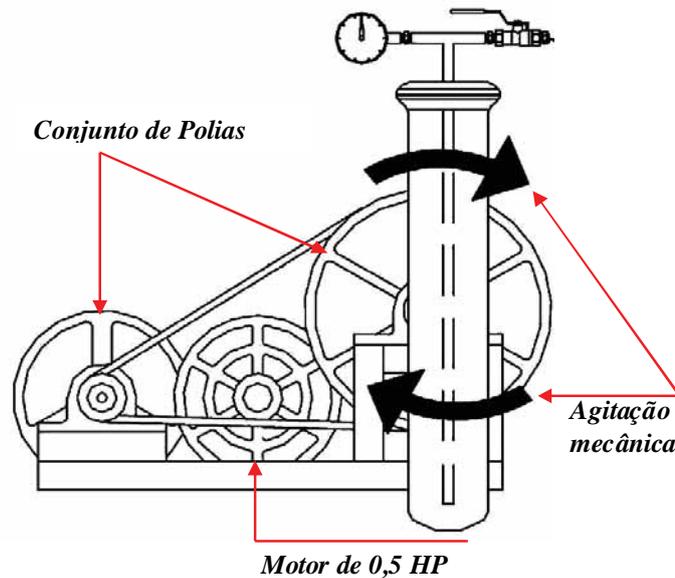


FIGURA 8: Esquema do flotador (saturador de ar) acoplado ao agitador mecânico e seta indicativa de movimento.

4.1.5- Funil de separação

Nos experimentos para a avaliação da clarificação, foi utilizado o funil de separação de vidro, tipo pêra (Figura 9-a) e nos experimentos para a determinação da cinética de flotação, foi utilizado o funil de separação graduado, com divisões volumétricas de 1 mL (Figura 9-b). Ambos funis possuem capacidade de 1000 mL e válvula na parte inferior, que permite facilmente a retirada das alíquotas do produto clarificado e o acompanhamento dos experimentos FAD. A função do funil é a separação física entre os aglomerados (partículas coaguladas e microbolhas de ar) e do líquido clarificado, após a despressurização do flotador.

4.2- Métodos Experimentais

4.2.1- Dissolução do açúcar cristal

Esta etapa consiste em dissolver completamente o açúcar cristal em água, para obtenção de uma calda homogênea. Em um béquer foram pesadas quantidades suficientes

do açúcar cristal homogeneizado, em balança digital semi-analítica (Gehaka BK 3000) e adicionada água deionizada a temperatura ambiente, para obtenção de uma calda com concentração de 66 ± 1 °Brix e $\text{pH } 5,8 \pm 0,2$. Essa mistura de água e açúcar foi aquecida em banho ultratermostatizado (Marconi MA-184) com temperatura controlada de 40 °C e agitada por um mini agitador mecânico eletrônico (Quimis Q235), com agitação de 1700 rpm, até que todo açúcar presente fosse completamente dissolvido, formando uma calda viscosa e homogênea. Após a completa dissolução do açúcar em água, a temperatura da calda de açúcar foi ajustada até a temperatura do experimento, com o °Brix aferido através de um refratômetro digital portátil (Atago PAL-3) e caso necessário, uma eventual correção da concentração. A leitura do pH e da temperatura da calda de açúcar foi efetuada diretamente por um pHmetro calibrado (Tecnal TEC-11) e por um termômetro de mercúrio aferido, com escala graduada e menor divisão de 1 °C.

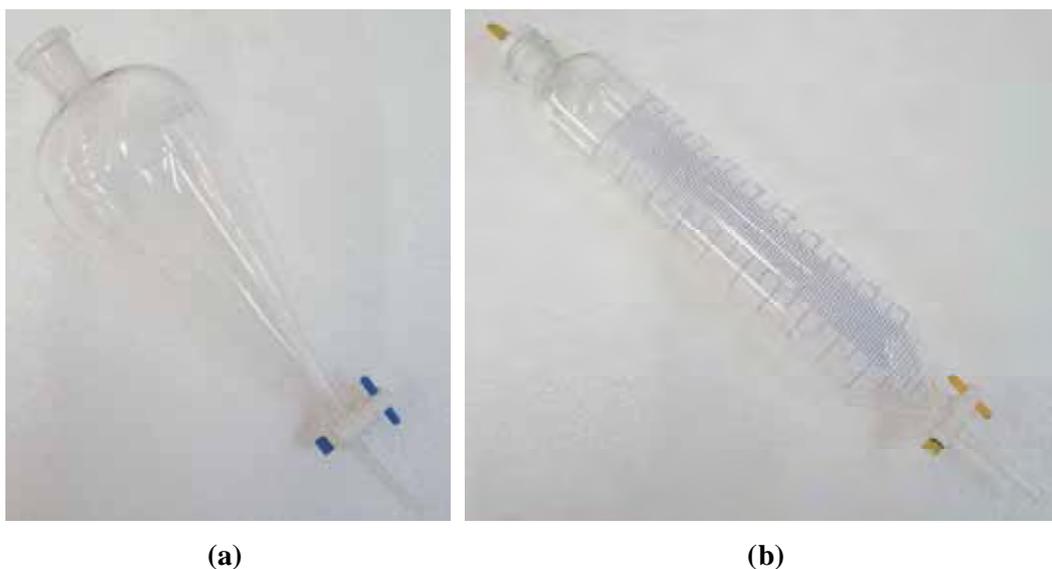


FIGURA 9: (a) Funil de separação, tipo pêra; (b) Funil de separação graduado, com divisões volumétricas de 1 mL.

4.2.2- Preparação do polímero catiônico

Foi preparada solução na concentração de $100 \text{ [(g) (L)}^{-1}]$ do polímero Flonex 7080 SI, para permitir pequenas dosagens em ppm. Para preparar a solução, foi utilizado balão

volumétrico, pesada a quantidade necessária em balança digital semi-analítica (Gehaka BK 3000), e completado o volume com água deionizada. A homogeneização foi manual, de forma bem lenta, agitando apenas o recipiente em forma de círculo, sem o auxílio do bastão, para evitar a quebra da cadeia dos polímeros. Esta solução permaneceu em repouso por 2 h em temperatura ambiente, para a completa dissolução do polímero em água.

4.2.3- Processo de flotação com ar dissolvido (FAD)

Para proceder à clarificação pelo processo FAD, foi utilizada a calda de açúcar com 66 ± 1 °Brix e $\text{pH } 5,8 \pm 0,2$ à qual foi dosada (0 a 1000 ppm) a solução de $100 \text{ [(g) (L)}^{-1}]$ do polímero catiônico, seguida de uma leve agitação manual, auxiliada por um bastão de vidro. A temperatura de operação foi mantida constante, com o emprego de um banho ultratermostatizado (Marconi MA-184), na temperatura referente ao experimento até o momento da transferência da calda tratada ao flotador.

Após o tratamento físico-químico, o flotador é fechado hermeticamente, o ar é injetado no líquido, até a pressão desejada (95 a 895 kPa), através do tubo flexível, acoplado ao ponto de consumo do sistema de ar comprimido e à válvula do flotador (Figura 7). O ar é incorporado no líquido pela parte inferior do flotador. Após injeção do ar, o tubo flexível é desconectado e o flotador é acoplado ao agitador mecânico (Figura 6-b e 8), o qual promove agitação por tempo determinado (0 a 300 s), favorecendo a turbulência e homogeneização do líquido juntamente com o ar injetado.

Após a agitação mecânica, o flotador é colocado no suporte, onde outro tubo flexível é conectado à válvula do flotador, para a retirada do líquido saturado de ar. A válvula é aberta lentamente para depressurização do flotador e transferência da mistura bifásica (calda + ar) para o funil de separação (Figura 9-a), dando início ao processo de separação de fases pela FAD, conforme apresentado na Figura 10.

Na depressurização são formadas milhares de microbolhas, que aderem-se às partículas coloidais (dissolvidas e dispersas) precipitadas, devido à adição do polímero catiônico, formando aglomerados (partículas coaguladas e microbolhas de ar), que ficam com densidade menor que a do meio, os quais sobem até a superfície do líquido, de onde são facilmente removidos.

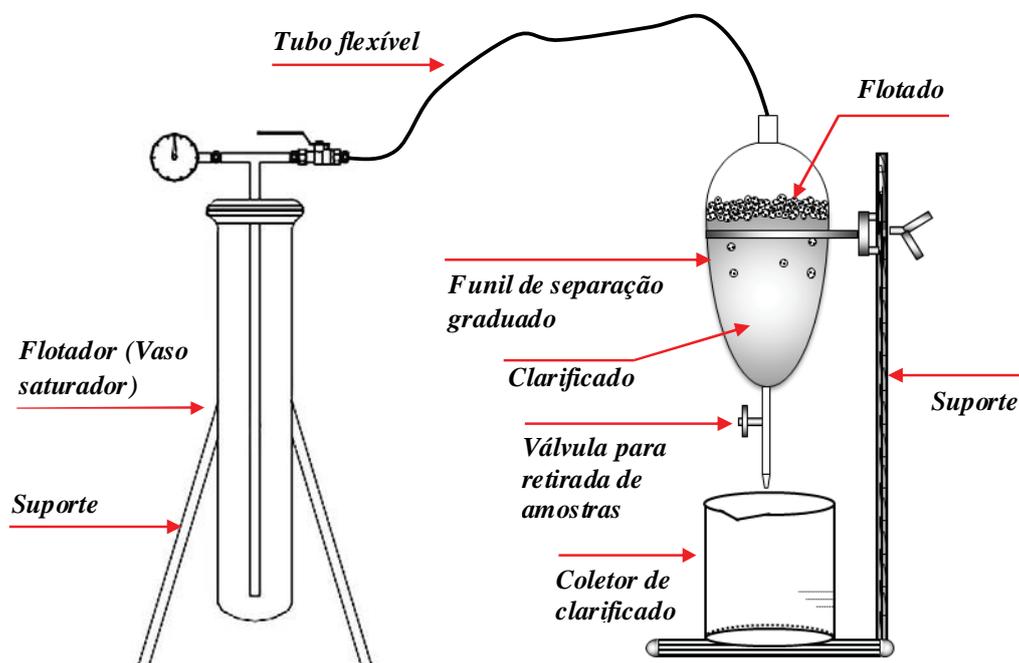


FIGURA 10: Aparato utilizado nos experimentos FAD.

A flotação procede por certo período de tempo, até a completa separação entre as fases, após o qual o líquido clarificado permanece na parte inferior do funil de separação e os aglomerados (partículas coaguladas e microbolhas de ar), denominado de flotado, ficam suspensos na parte superior do líquido. Assim, o líquido clarificado é facilmente removido por meio da válvula existente na parte inferior do funil, e posteriormente a remoção do flotado. Um fluxograma do processo de clarificação pela FAD é apresentado na Figura 11, onde são mostradas as principais etapas.

Foram realizados ensaios preliminares para definição das principais variáveis de operação do processo FAD, sendo a temperatura, a pressão, o tempo de agitação mecânica do flotador, dosagem (concentração) do polímero catiônico e o tempo necessário para completar a separação entre as fases, sendo considerados os fatores de maior importância para o sucesso da clarificação da calda de açúcar por FAD. A partir dos dados obtidos nesses ensaios foram selecionadas as condições de pressão, tempo de agitação mecânica e tempo de separação entre as fases, para avaliação da clarificação da calda de açúcar por FAD para três diferentes temperaturas e as três melhores dosagens do polímero catiônico.

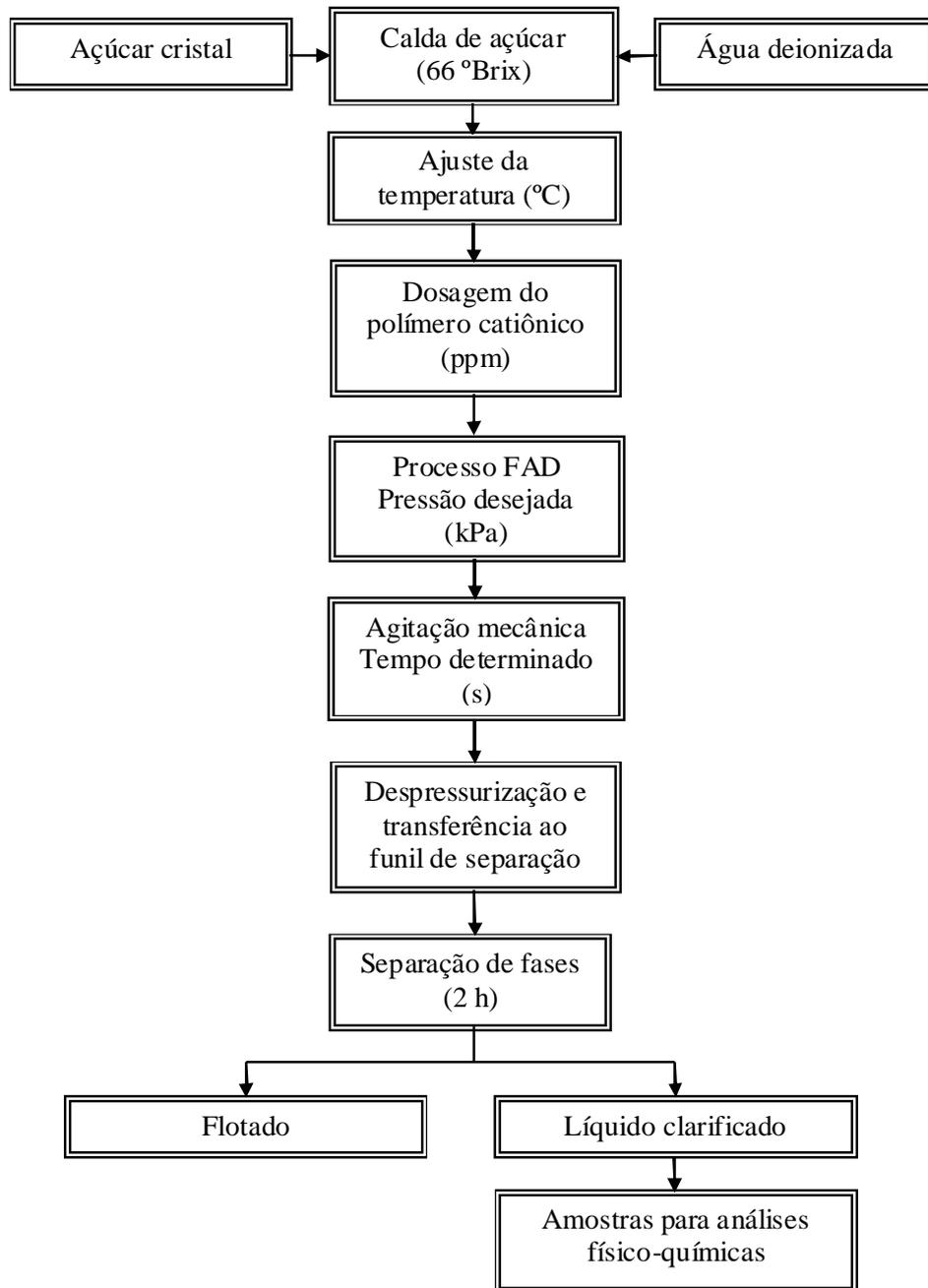


FIGURA 11: Fluxograma dos ensaios FAD.

Todos os materiais e equipamentos foram adequadamente limpos e secos antes de cada experimento. Para a limpeza do flotador foi utilizada água potável, detergente neutro e uma escova de nylon. Para a limpeza dos funis de separação, além da água, detergente e escova, foi utilizado álcool etílico hidratado ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) à 96 %, com 3 % de NaCl para auxiliar na remoção de resíduos do polímero catiônico.

4.2.4- Métodos analíticos

A metodologia empregada para as análises físico-químicas foi proposta pelo Centro de Tecnologia Copersucar (COPERSUCAR, 2005b; 2009; 2011), baseadas nos métodos recomendados pela International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA), utilizados pelas usinas sucroalcooleiras e refinarias brasileiras.

As análises físico-químicas foram realizadas na calda não tratada e na calda clarificada pelo processo FAD, com base nos seguintes parâmetros: cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez, filtrabilidade e floco alcoólico. Tais métodos foram selecionados a partir de uma gama ampla de parâmetros e atributos de qualidade do açúcar e calda de açúcar, após inúmeros ensaios preliminares e mediante consulta e acompanhamento junto às usinas sucroalcooleiras.

A calda não tratada e a calda clarificada foram analisadas seguindo as mesmas metodologias de análises do açúcar cristal, adaptada para o °Brix imposto para procedimento analítico para o caldo de cana, calculado por balanço de massa. Para uma maior confiabilidade dos dados experimentais, todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.4.1- Cinzas Condutimétricas

A metodologia CTC-LA-MT1-006 (28 g), versão 02/2009 (COPERSUCAR, 2005b), foi empregada para a análise de cinzas condutimétricas por meio de condutímetro digital portátil (Analion Q279P), previamente calibrado, o qual possui uma célula de condutividade que gera uma corrente elétrica $[(\text{mS}) (\text{cm})^{-1}]$ quando submetida à amostra com 28 °Brix. Esta condutividade elétrica gerada é proporcional à concentração iônica presente na amostra, e convertida em condutividade, sendo então calculada a

porcentagem de cinzas condutimétricas, conforme apresentada na metodologia. Segundo o manual do próprio condutivímetro, todos os íons presentes na solução participam dessa condução e por essa razão, pode-se dizer que a condutividade fornece uma informação global, por natureza não específica. O resultado é expresso em percentual de cinzas condutimétricas [%].

4.2.4.2- Cor ICUMSA

Para as análises de cor, foi utilizado o método CTC-LA-MT1-007, versão 05/2011 (COPERSUCAR, 2011), por meio de um espectrofotômetro digital (Micronal B342II) com leitura em absorbância, comprimento de onda de 420 nm e comprimento interno da cubeta de 1 cm. O pH da amostra foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ pela solução tampão MOPS (Ácido Morfolinopropanosulfônico – $C_7H_{15}NO_4S$), conforme indicado na metodologia. Considerando que as primeiras leituras de absorbância, foram maiores que 0,7, as análises de cor ICUMSA passaram de 20 g para 10 g de amostra (equivalente a 10 °Brix), conforme indicação da metodologia. A cor ICUMSA é calculada pela equação: [Cor ICUMSA = (Abs / b c) 100], onde Abs é a leitura de absorbância; b é o percurso ótico da cubeta [cm]; c é a concentração de sacarose em função do °Brix [(g) (mL)⁻¹], conforme apresentada na metodologia. O resultado de cor é expresso em unidades de ICUMSA [UI].

4.2.4.3- Turbidez

Para as análises de turbidez, o método empregado foi o CTC-LA-MT1-014, versão 05/2011 (COPERSUCAR, 2011), onde a turbidez da amostra à 50 °Brix é lida em turbidímetro digital portátil (Quimis Q279P). O resultado é expresso em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

4.2.4.4- Filtrabilidade

Para a avaliação da filtrabilidade, o método empregado foi o CTC-LA-MT1-016, versão 02/2009 (COPERSUCAR, 2009), no qual a amostra à 50 °Brix é filtrada a vácuo, avaliando-se o volume de filtrado no tempo máximo de 5 minutos. Para a filtração a vácuo,

foi utilizado um conjunto de Kitassato, provido de um funil de *Buchner*, conectado a outro Kitassato de segurança, com esferas de sílica, para absorção de água, que por sua vez está conectado a uma trompa que proporciona vácuo de 30 polegadas de mercúrio. O resultado é expresso em [(mL) (min)⁻¹].

4.2.4.5- Floco alcoólico

Para avaliar o floco alcoólico, foi utilizada a metodologia CTC-LA-MT1-017, versão 01/2005 (COPERSUCAR, 2005b), onde a amostra é dissolvida em água deionizada até 50 °Brix, adicionando-se álcool etílico a 95 %, que após repouso de uma hora produz ou não a formação de flocos. O resultado é expresso em “Ausente” ou “Presente”.

4.2.5- Determinação das variáveis operacionais para a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD

Ensaio foram realizados, para definir as condições operacionais do processo FAD para a clarificação da calda de açúcar, bem como, os níveis operacionais a serem explorados nas variáveis pressão, tempo de agitação mecânica, temperatura e dosagem do polímero catiônico. Estes estudos compreenderam: (i) determinação da concentração de O₂ dissolvido em amostras de água deionizada e na calda de açúcar (1º lote) a 66 ± 1 °Brix, com duas variáveis, pressão e tempo de agitação mecânica do flotor; (ii) determinação da concentração de O₂ na calda com o tempo de agitação mecânica fixo no flotor, variando a pressão e a temperatura; (iii) cálculo da concentração de saturação de ar e ar dissolvido em função da medida de concentração de O₂ dissolvido na água deionizada e na calda de açúcar; (iv) determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico, avaliando e comparando os parâmetros físico-químicos da calda não tratada com a calda clarificada pelo processo FAD.

4.2.5.1- Determinação da concentração de O₂ dissolvido em função da pressão e tempo de agitação mecânica do flotor

A determinação da concentração de O₂ dissolvido na água deionizada e calda de açúcar em função da pressão e do tempo de agitação mecânica do flotor foram

parâmetros fundamentais para: (i) determinação da pressão de operação e o tempo necessário de agitação do flotador para prosseguir os experimentos FAD; (ii) auxiliar no cálculo da concentração de saturação de ar e ar dissolvido nos líquidos estudados pelo processo FAD, logo após a despressurização do flotador e transferência para o funil de separação; (iii) verificar a absorção do ar no líquido com relação à presença (calda) e ausência (água) de sólidos solúveis no meio líquido.

A medida da concentração de O₂ dissolvido nos líquidos foi realizada com o auxílio de um oxímetro digital portátil (Instrutherm Dissolved Oxygen MO-880). Os ensaios foram divididos em duas etapas, primeiramente foi realizada com água deionizada, e a segunda etapa com a calda de açúcar (66 ± 1 °Brix), sem adição de nenhum agente clarificante. O processo FAD foi conduzido em temperatura ambiente (26 ± 2 °C), conforme metodologia apresentada no item 4.2.3, sem a adição do polímero catiônico.

Na primeira etapa, os ensaios para a determinação da concentração de O₂ foram efetuados com a água deionizada, submetida ao processo FAD, com pressão variando de 95 a 895 kPa, com incrementos de 100 kPa e tempo de agitação mecânica do flotador, variando de 0 a 300 s, com incrementos de 30 s, totalizando onze conjuntos de dados para cada incremento de pressão. Foram utilizados 1000 mL de água deionizada renovada a cada experimento e a leitura da solubilidade de O₂ foi efetuada com o oxímetro logo após a despressurização do flotador e transferência da água saturada de ar para um béquer de 1000 mL.

A princípio, houve dificuldades para a coleta dos dados de concentração do O₂ presente na água deionizada, devido à ascensão rápida e aglomeração das microbolhas no sensor da sonda do oxímetro, formadas no início do processo FAD. Para correção do problema, foi adaptado à sonda, um suporte, possuindo duas camadas de algodão, o qual protegeu o sensor e evitou a aglomeração das microbolhas, facilitando a medida de concentração do O₂ na água, sem interferência e com maior precisão.

Na segunda etapa, os ensaios para a determinação da concentração de O₂ foram efetuados na calda de açúcar (66 ± 1 °Brix), submetido ao processo FAD, variando a pressão entre 95 a 895 kPa, com incrementos de 100 kPa, e tempo de agitação mecânica do flotador variando entre 0 a 300 s, com incrementos de 30 s, totalizando onze conjuntos de dados para cada incremento de pressão.

Para a leitura da solubilidade de O₂ na calda de açúcar, procedeu-se da mesma forma descrita para a água deionizada, não sendo necessária a adaptação da proteção no

sensor do oxímetro, devido à alta viscosidade da calda, que favoreceu uma lenta ascensão das microbolhas no meio líquido.

Os ensaios para a determinação da concentração de O₂ dissolvido nos líquidos (água deionizada e calda de açúcar) foram realizados em duplicada e os resultados expressos como média dos valores originais.

4.2.5.2- Determinação da concentração de O₂ dissolvido em função da pressão e temperatura

A determinação de concentração de O₂ dissolvido na calda de açúcar em função da pressão e temperatura constituiu também um dos parâmetros fundamentais para: (i) definição da temperatura de operação nos experimentos FAD nas condições otimizadas; (ii) auxiliar no cálculo da concentração de saturação de ar e ar dissolvido na calda, pelo processo FAD, logo após a despressurização do flutuador e transferência do líquido; (iii) verificar a permanência do ar na calda com relação à temperatura de operação; (iv) avaliação da influência das altas temperaturas atualmente utilizadas nas usinas sucroalcooleiras e refinarias no processo de flotação, que é de aproximadamente 85 °C.

Os ensaios para a determinação de concentração de O₂ na calda de açúcar (66 ± 1 °Brix) foram conduzidos em três temperaturas, 26, 50 e 70 ± 2 °C. A calda de açúcar (1° lote), sem adição do polímero catiônico, foi ajustada até a temperatura do experimento, a qual foi submetida ao processo FAD, com a máxima pressão de operação de 895 kPa e agitação mecânica de 300 s. O oxímetro digital portátil, foi utilizado para a medida da concentração de O₂ dissolvido na calda. Os ensaios foram realizados em duplicada e os resultados expressos como média dos valores originais.

4.2.5.3- Cálculo da concentração de saturação de ar a partir da medida de O₂ dissolvido

No processo FAD existem pelo menos três fases distintas, a fase sólida dissolvida e/ou dispersa em uma fase líquida e a fase gasosa inserida durante o processo. A quantidade de ar disponível na FAD depende totalmente da pressão de operação do sistema, e a coalescência entre partículas e microbolhas pode ser prejudicada quando a quantidade do ar não é suficiente para diminuir a densidade média dos aglomerados formados no meio líquido. Por outro lado, uma relação adequada entre o ar e a fase sólida

pode favorecer a coalescência entre partículas e microbolhas e, posteriormente, a ascensão até a superfície do meio líquido.

Neste contexto, foram desenvolvidas equações para o cálculo da concentração de saturação do gás (ar e O₂) nos líquidos (água deionizada e calda de açúcar a 66 °Brix) no flutador sob pressão, em função da pressão, temperatura e tempo de agitação mecânica do flutador. Para o cálculo da concentração de saturação do gás (ar e O₂) foram utilizados os dados experimentais adquiridos dos ensaios descritos nos itens 4.2.5.1 e 4.2.5.2.

Desta forma, para prever a relação entre o ar e o líquido, foi utilizado o conceito de solubilidade de gases em meio líquido, e considerando que o ar se dissolve no meio líquido sem reagir com este.

Baseando-se na lei de *Henry* (Equação 2), a solubilidade de um gás, pode ser relacionada com a pressão parcial deste gás no meio líquido, a uma determinada temperatura. Esta lei é constituída pela constante de *Henry* (*H*), que relaciona a solubilidade do gás com a pressão parcial, e depende tanto da natureza do soluto (fase gasosa), quanto do solvente (fase líquida) e, principalmente, da temperatura (WASHBURN, 1928; NETZ, ORTEGA, 2002).

$$p_i = H_{i-H_2O} x_i \quad (2)$$

onde p_i é a pressão parcial do gás [kPa], sendo para o O₂, calculada pela Equação (3) e para o ar, calculada pela Equação (4); H_{i-H_2O} é a constante de *Henry* para o gás dissolvido em água, a uma determinada temperatura (Tabela 8), [(kPa) (número de moles totais) (número de moles do gás)⁻¹]; e x_i é a fração molar de equilíbrio do gás dissolvido no meio líquido [(número de moles do gás) (número de moles totais)⁻¹].

Considerando que o ar atmosférico no local do experimento seja composto por 78 % de nitrogênio (N₂), 21,97 % de oxigênio (O₂) e 0,03 % de dióxido de carbono (CO₂), a pressão parcial do O₂ (p_i) foi calculada através da Equação (3) que se relaciona com a pressão total do ar.

TABELA 8: Constante de Henry (adaptado de Washburn, 1928).

H_{i-H_2O} [(kPa) (número de moles totais) (número de moles do gás) ⁻¹]		
Temperatura (°C)	O ₂	Ar
26	451,30 x 10 ⁴	739,84 x 10 ⁴
50	595,79 x 10 ⁴	958,53 x 10 ⁴
70	671,78 x 10 ⁴	1063,91 x 10 ⁴

$$y_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{ar}} \quad (3)$$

onde y_{O_2} é a fração molar do O₂ presente no ar atmosférico [(número de moles do gás) (número de moles totais)⁻¹]; P_{ar} é a pressão total do ar [kPa], calculada por $P_{ar} = P_{manométrica} + P_{atm}^{z=z}$, onde $P_{manométrica}$ a pressão manométrica no flutuador [kPa] e $P_{atm}^{z=z}$ a pressão atmosférica no local do experimento [kPa], calculada pela Equação (4).

$$P_{atm}^{z=z} = P_{atm}^{z=0} \exp\left(-\frac{g z \overline{PM}_{ar}}{R T_{abs}}\right) \quad (4)$$

onde $P_{atm}^{z=0}$ é a pressão atmosférica para $z = 0$ [kPa]; g é a aceleração da gravidade [(m) (s)⁻²]; z é a altitude no local do experimento [535,91 m]; \overline{PM}_{ar} é a massa molar média do ar [(kg) (kg-mol)⁻¹]; R é a constante dos gases [(Pa) (m³) (kg-mol)⁻¹ (K)⁻¹]; e T_{abs} é a temperatura absoluta [K].

A concentração do gás (ar ou O₂) é a relação entre a sua massa dissolvida no meio líquido e o volume total do líquido. Assim, partindo da definição de fração molar, temos a relação entre o número de moles de um determinado componente e o número total de moles presentes em uma solução, e sabendo que a quantidade de moles de um determinado componente é a relação entre sua massa [kg] e a sua massa molar [(kg) (kg-mol)⁻¹] presente na solução, a concentração de saturação do gás na água deionizada, no flutuador

sob pressão, pode ser determinada pela Equação (5). O resultado é expresso em $[(\text{mg}) (\text{L})^{-1}]$.

$$C_{i, \text{na água}}^{\text{Sat}} = \frac{\left[x_i \left(\frac{PM_i}{PM_{\text{água}}} \right) \right] \rho_{\text{água}}}{(1 - x_i)} \quad (5)$$

onde $C_{i, \text{na água}}^{\text{Sat}}$ é a concentração de saturação do gás (ar ou O_2) dissolvido na água $[(\text{mg}) (\text{L})^{-1}]$; \overline{PM}_i é a massa molar média do gás $[(\text{kg}) (\text{kg}\text{-mol})^{-1}]$; $PM_{\text{água}}$ é a massa molar da água $[(\text{kg}) (\text{kg}\text{-mol})^{-1}]$; $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água, à uma determinada temperatura $[(\text{mg}) (\text{L})^{-1}]$, tomada de Perry e Chilton (1980)].

Para o cálculo da solubilidade do gás (ar ou O_2) na calda de açúcar, foi utilizado o mesmo raciocínio aplicado anteriormente à água deionizada, mas com uma pequena modificação na Equação (5), já que a calda é composta por dois componentes, o açúcar cristal (soluto) dissolvido na água deionizada (solvente).

A sacarose é uma substância polar, isto é, possui regiões carregadas negativamente e positivamente, as quais reduzem as interações atrativas entre íons de cargas opostas e, principalmente, a capacidade de formar pontes de hidrogênio entre si (NETZ, ORTEGA, 2002). Segundo Gharsallaoui *et al.* (2008), pelo menos três tipos de interações moleculares podem ocorrer em soluções de sacarose: água-água, sacarose-sacarose e água-sacarose. Todas essas interações são possíveis, resultando na formação de pontes de hidrogênio intermoleculares ou até mesmo a formação de pontes intramoleculares.

Neste contexto, para o cálculo da solubilidade do gás (ar ou O_2) na calda de açúcar, foi considerado que: (i) o açúcar dissolvido na calda não absorve o gás inserido no processo FAD e, uma parte da água adicionada para dissolver o açúcar e formar a calda, não estará totalmente disponível para absorver o gás e; (ii) há apenas interações entre as moléculas de água e sacarose. Além disso, utilizando o conceito de água livre de soluto, ou seja, uma parcela da água presente na calda é utilizada para manter a sacarose em solução e a outra parcela para hidratá-la, parcela esta não utilizada para dissolver o gás inserido no processo FAD. Assim, por diferença, entre as parcelas de água em solução e água para

hidratar a sacarose, foi calculada a água livre disponível, ou seja, a água livre presente na solução que dissolve uma parcela do gás inserido no processo FAD.

Portanto, usando o conceito de fração molar, interação molecular água-sacarose e água livre de soluto, obtêm-se a Equação (6).

$$x_i = \frac{\left(\frac{M_i}{PM_i}\right)}{\left(\frac{M_i}{PM_i}\right) + \left(\frac{M_{\text{água}}^{\text{Total}} - M_{\text{água}}^{\text{Ligada}}}{PM_{\text{água}}}\right)} \quad (6)$$

onde M_i é a massa do gás [kg]; $M_{\text{água}}^{\text{Total}}$ é a massa total de água presente em 1000 mL de solução [kg]; $M_{\text{água}}^{\text{Ligada}}$ é a massa de água ligada às moléculas de sacarose [kg], calculada pela Equação (7).

$$M_{\text{água}}^{\text{Ligada}} = gh \left(\frac{M_{\text{sacarose}}}{PM_{\text{sacarose}}}\right) PM_{\text{água}} \quad (7)$$

onde gh é o grau de hidratação da solução, à uma determinada temperatura [(número de moles de sacarose) (número de moles totais)⁻¹], tomada de Gharsallaoui *et al.* (2008); M_{sacarose} é a massa de sacarose presente em 1000 mL de solução [kg]; PM_{sacarose} é a massa molar da sacarose [(kg) (kg-mol⁻¹)].

A solubilidade do gás (ar e O₂) na calda de açúcar foi determinada substituindo a Equação (7) em (6). Desta forma, a predição da concentração de saturação do gás (ar ou O₂) na calda de açúcar, no flutador sob pressão, pode ser calculada pela Equação (8). O resultado é expresso em [(mg) (L)⁻¹].

$$C_{i, \text{na calda}}^{\text{Sat}} = \frac{\left[\left(\frac{M_i}{PM_i}\right) (x_i)\right] \left[\left(\frac{M_{\text{água}}^{\text{Total}}}{PM_{\text{água}}}\right) - \left(\left(\frac{M_{\text{sacarose}}}{PM_{\text{sacarose}}}\right) (gh)\right)\right]}{V_{\text{calda}} (1 - x_i)} \quad (8)$$

onde $C_{i, \text{na calda}}^{\text{Sat}}$ é a concentração de saturação do gás (ar ou O_2) dissolvido na calda de açúcar $[(\text{mg}) (\text{L})^{-1}]$; V_{calda} é o volume total da calda [L].

4.2.5.4- Cálculo da concentração de ar dissolvido a partir da medida de O_2 dissolvido e da concentração de saturação de ar calculada

Por meio do oxímetro mediu-se somente a concentração do O_2 , e no processo FAD, interessa-nos é a concentração de ar dissolvido no meio líquido após a despressurização do flutador e transferência do líquido. Assim, para expressar a razão entre a concentração de O_2 medido experimentalmente com a concentração de ar dissolvido, foi relacionada a concentração de saturação do ar e do O_2 ($C_{i, \text{na água/calda}}^{\text{Sat}}$) na água deionizada e na calda de açúcar, calculado pelas Equações (5) e (8), respectivamente, com a concentração do O_2 dissolvido ($C_{O_2, \text{na água/calda}}^{\text{Desp}}$) medida experimentalmente, pelos ensaios apresentados nos itens 4.2.5.1 e 4.2.5.2, por meio da Equação (9). O resultado é expresso em $[(\text{mg}) (\text{L})^{-1}]$.

$$C_{\text{ar, na água/calda}}^{\text{Desp}} = \frac{(C_{\text{ar, na água/calda}}^{\text{Sat}}) (C_{O_2, \text{na água/calda}}^{\text{Desp}})}{(C_{O_2, \text{na água/calda}}^{\text{Sat}})} \quad (9)$$

4.2.5.5- Determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico

A faixa ótima de dosagem do polímero catiônico foi determinada para avaliação da clarificação da calda de açúcar pela FAD, comparando os parâmetros físico-químicos da calda não tratada com a calda clarificada obtida no processo. A falta ou o excesso do polímero catiônico pode resultar num decréscimo na taxa de neutralização e coagulação de partículas presentes na calda de açúcar, resultando alto teor de cinzas, turbidez excessiva e incremento da cor ao produto clarificado.

Os ensaios FAD para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico, foram conduzidos por dosagens variáveis de 10 ppm, 50 a 500 ppm, com incrementos de 50 ppm e dosagens de 500 a 1000 ppm, com incrementos de 100 ppm, totalizando 16 diferentes dosagens (Tabela 9).

TABELA 9: Planejamento experimental para os ensaios FAD para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.

Experimento	Dosagem do polímero catiônico [ppm]	Ordem Aleatorizada
1	10	5
2	50	1
3	100	15
4	150	13
5	200	16
6	250	6
7	300	14
8	350	2
9	400	10
10	450	7
11	500	12
12	600	4
13	700	11
14	800	8
15	900	3
16	1000	9

Nos ensaios para a determinação da dosagem do polímero catiônico, foi utilizada apenas a solução à 1 % do polímero catiônico, conforme descrição no item 4.2.2, dosada à calda de açúcar (1º lote) a 66 ± 1 °Brix, conforme demonstrado na Figura 12, e submetido ao processo FAD conforme metodologia apresentada no item 4.2.3. Nestes ensaios, o processo FAD foi conduzido à temperatura ambiente de 26 ± 2 °C, com a máxima pressão de operação de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h). Após a finalização da separação entre as fases, através da válvula na parte inferior do funil de separação, foram coletados 300 mL da calda clarificada, para avaliação dos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor e turbidez, conforme metodologia apresentada no item 4.2.4.

Para minimizar erros experimentais, nos ensaios FAD para a determinação da dosagem do polímero catiônico, foi utilizado um planejamento experimental em que a sequência de realização dos ensaios foi aleatorizada (Tabela 8). A partir desses ensaios,

foram definidas duas melhores dosagens (mínima e máxima) e uma mediana (média), para os ensaios FAD nas condições otimizadas.

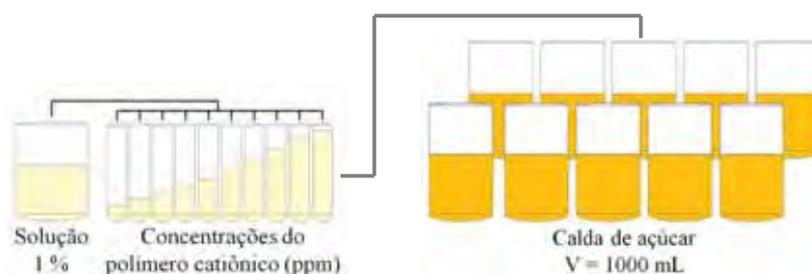


FIGURA 12: Aparato utilizado para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico.

Os ensaios para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico foram realizados em triplicada e os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste *F* e suas médias comparadas entre si pelo teste de *Tukey* a 95 % de probabilidade ($\alpha < 0,05$) e expressos como média dos valores originais, comparando o resultado inicial (calda não tratada) com o resultado final (calda clarificada). O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados com o *software* estatístico *Minitab 15 (Quality. Analysis. Results.®)*, 2008).

4.2.6- Ensaios FAD nas condições otimizadas

A avaliação da temperatura de operação da FAD (item 4.2.5.2) e a avaliação da clarificação da calda de açúcar por dosagens variáveis do polímero catiônico (item 4.2.5.5) foi uma ferramenta importante para a determinação da melhor combinação de temperatura e dosagem do polímero, para a etapa final dos experimentos FAD.

Por razões operacionais e de dificuldades de manuseio do flutuador metálico de aço inoxidável, e considerando os melhores resultados alcançados em temperaturas abaixo de 70 °C optou-se por operar os ensaios FAD em temperaturas na faixa de 26, 40 e 55 °C.

Para os ensaios FAD nas condições otimizadas foi utilizado um delineamento experimental, utilizando um planejamento fatorial 2^3 para dois fatores (temperatura e dosagem do polímero catiônico) com três níveis cada e para minimizar erros

experimentais, a sequência de realização dos ensaios foi aleatorizada. As variáveis controladas foram a temperatura, cujos níveis foram 25, 40 e 55 ± 2 °C e a dosagem do polímero catiônico, cujos níveis foram 150, 225 e 300 ppm (Tabela 10). A Tabela 11 apresenta o planejamento fatorial para estes experimentos, que foram efetuados em triplicata. A variável resposta, neste caso, foi a clarificação da calda de açúcar, comparando os resultados obtidos pelas análises físico-químicas da calda não tratada com a calda clarificada pelo processo FAD, que resultasse na melhor combinação (dosagem e temperatura).

TABELA 10: Condições de processo nos experimentos otimizados FAD.

Variável	Níveis		
Temperatura [°C]	26	40	55
Dosagem [ppm]	150	225	300

Nestes experimentos foram utilizados a calda de açúcar (2º lote) a 66 ± 1 °Brix. A calda foi dosada apenas com o polímero catiônico (item 4.2.2) e submetido ao processo FAD conforme metodologia apresentada no item 4.2.3. O processo foi conduzido nas temperaturas indicadas na Tabela 11, com a máxima pressão de operação de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h). Após a finalização da separação das fases, foram coletados 300 mL da calda clarificada, para avaliação dos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez, filtrabilidade e floco alcoólico, conforme metodologia apresentada no item 4.2.4.

Os resultados foram submetidos à análise estatística para dois fatores e três níveis, com o propósito de se determinar o melhor conjunto representativo das variáveis (temperatura e dosagem do polímero). Os resultados também foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para dois fatores pelo teste de F e suas médias comparadas entre si pelo teste de *Tukey* a 95 % de probabilidade ($\alpha < 0,05$). O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados com o *software Minitab 15*. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados expressos como média dos valores originais.

A melhor combinação de temperatura e dosagem do polímero catiônico, obtido nestes experimentos, foi utilizada para a determinação da cinética do processo FAD.

TABELA 11: Planejamento fatorial para os experimentos otimizados FAD.

Experimento	Temperatura [°C]	Dosagem [ppm]	Ordem Aleatorizada
1	25	150	6
2		225	9
3		300	2
4	40	150	7
5		225	4
6		300	1
7	55	150	8
8		225	3
9		300	5

4.2.7- Determinação da cinética do processo FAD

Os experimentos para determinação da cinética da FAD foram realizados sob condições de batelada, conduzidos em duas etapas, com objetivos diferentes. Na primeira etapa foi determinado a velocidade de separação das fases formadas (clarificado e flotado) após a despressurização e transferência da calda ao funil de separação, e na segunda etapa a clarificação da calda foi avaliada pelos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) em função do tempo.

Nestes ensaios, foi utilizada a calda de açúcar (2º lote), sob a melhor combinação experimental (dosagem do polímero catiônico e temperatura de operação) definida pelos ensaios apresentados no item 4.2.6. O processo FAD foi conduzido conforme metodologia apresentada no item 4.2.3, com a máxima pressão de operação de 895 kPa, o tempo de agitação mecânica do flotador de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h). Para avaliação da cinética foi utilizado o funil de separação valvulado e graduado, conforme apresentado na Figura 9-b.

✓ **Velocidade de separação das fases (flotação):** Na primeira etapa foram realizados ensaios para o monitoramento do grau de clarificação através da verificação da fração volumétrica do clarificado. O volume formado foi registrado a cada 5 minutos, até o final da flotação, para a determinação do volume de clarificado, utilizando a Equação (10).

A variação de volume do clarificado com o tempo também foi determinada pelo cálculo da derivada primeira (dV_{clarif} / dt).

O volume de cada fase, clarificado e flotado, foi medido diretamente no funil de separação graduado, através da leitura em mL. O volume total adicionado ao flotador é constituído pelo volume da calda de açúcar (1000 mL) mais o volume de solução do polímero catiônico (22,5 mL).

$$V [\%] = \left(\frac{V_{clarif}}{V_{total}} \right) 100 \quad (10)$$

onde $V [\%]$ é o percentual do volume do clarificado [%]; V_{clarif} é o volume do clarificado [L]; V_{total} é o volume total adicionado ao flotador [L].

✓ **Velocidade de clarificação:** Na segunda etapa, foram realizados ensaio FAD, com a coleta de alíquotas de 200 mL da calda clarificada, a cada 600 s (10 min), para possibilitar a avaliação dos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez). Como o flotador possui capacidade de tratamento para 1000 mL de líquido por batelada, estes ensaios foram divididos por quatro experimentos para determinar a velocidade da clarificação ao longo do período de tempo total (7200 s) de separação das fases. Os quatro experimentos foram realizados sob condições operacionais idênticas, conforme apresentado na Tabela 12. Todas as amostras coletadas, nos diferentes tempos, foram homogeneizadas antes das análises físico-químicas, para ter homogeneidade e representatividade da calda clarificada em cada instante.

TABELA 12: Planejamento experimental para a coleta de alíquotas da calda clarificada.

Experimentos	1°	2°	3°	4°
Calda não tratada	0	0	0	0
	600	1200	1800	2400
Tempo de flotação (s)	3000	3600	4200	4800
	5400	6000	6600	7200

A cinética do processo FAD foi determinada com base no percentual da eficiência da flotação, onde foram avaliados os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) com o tempo de flotação, utilizando a Equação (11), comparando o resultado inicial (calda não tratada) com o resultado final (calda clarificada). Os ensaios foram realizados em triplicada e os resultados expressos como média dos valores originais. Os dados obtidos nestes experimentos foram utilizados para avaliação da modelagem matemática proposta.

$$\varepsilon [\%] = \left(1 - \frac{C_{t=t}}{C_{t=0}} \right) 100 \quad (11)$$

onde $\varepsilon [\%]$ é a eficiência da flotação, com relação ao parâmetro físico-químico analisado, expressa em [%]; $C_{t=0}$ é a concentração inicial do parâmetro físico-químico da calda não tratada no tempo $t = 0$, calculado para cinzas condutimétricas [%], cor ICUMSA [UI], turbidez [NTU] e, filtrabilidade [(mL) (min)⁻¹]; $C_{t=t}$ é a concentração do parâmetro físico-químico da calda clarificada no tempo t .

4.2.8- Modelo cinético para o processo FAD

Para a avaliação do processo de flotação com base na Equação (1), descrito no item 3.5.4, os valores da constante cinética (k) foram estimados por meio de ajuste dos dados experimentais originais em função do tempo aos modelos propostos. A estimativa de k teve como objetivo principal encontrar a ordem cinética ($n = 0, 1$ ou 2) do processo FAD para validar a modelagem matemática proposta.

Para tal modelagem da FAD em batelada, considerou-se que o sistema é isotérmico com pressão e volume constantes ($dV/dt = 0$), e que o clarificado, ao final do processo FAD, é totalmente isento do polímero catiônico adicionado ao processo, o qual é completamente removido com o flotado. Assim, a modelagem cinética proposta não foi direcionada para um componente de interesse separado pela flotação, mas para obter uma visão cinética do processo em função da eficiência da flotação, com relação aos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) da calda clarificada, obtida pelo processo FAD em

função do tempo (dC/dt). Os modelos cinéticos para avaliação do processo FAD estão apresentados na sequência.

Os resultados obtidos na segunda etapa do item 4.2.7, foram utilizados para a modelagem do processo FAD, onde a calda de açúcar (66 °Brix), sob a melhor combinação de dosagem do polímero catiônico e temperatura de operação, definida nos ensaios apresentados no item 4.2.6, foi avaliada pelos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez).

4.2.8.1- Modelagem pelo método integral

A maioria dos modelos cinéticos para o processo de flotação, propostos na literatura, introduziram na equação resultante da integração da cinética de ordem n (Equação 1) o conceito de eficiência de flotação (ε), definida pela Equação (12), como um segundo parâmetro de ajuste para o modelo proposto, além da constante cinética (k). Desta forma, o processo de flotação pode ser avaliado em termos de eficiência (ε) ou de concentração (C).

$$\varepsilon = \frac{(C_{t=0} - C_{t=t})}{C_{t=0}} \quad (12)$$

onde ε é a eficiência da flotação; $C_{t=0}$ é a concentração do parâmetro físico-químico no início do processo; $C_{t=t}$ é a concentração do parâmetro físico-químico variando com o tempo t .

Para a análise da cinética da flotação pelo método integral, a Equação (1) foi integrada entre os limites: $t = 0$, $C = C_{t=0}$ e $V = V_{t=0}$; $t = t$, $C = C_{t=t}$ e $V = V_{t=t}$. Assim, a taxa de flotação, ou seja, a variação da concentração do clarificado com o tempo t de ordem zero ($n = 0$), primeira ordem ($n = 1$) e segunda ordem ($n = 2$), são representadas pelas Equações (13), (14) e (15), respectivamente.

$$C_{t=t} = C_{t=0} - k t \quad (13)$$

$$C_{t=t} = C_{t=0} e^{-k t} \quad (14)$$

$$C_{t=t} = \frac{C_{t=0}}{1 + C_{t=0} k t} \quad (15)$$

Ou, alternativamente em termos de eficiência de flotação (ε), substitui-se a Equação (12), em (13), (14) e (15), obtendo-se as Equações (16), (17) e (18) para as respectivas taxas de flotação de ordem zero ($n = 0$), primeira ordem ($n = 1$) e segunda ordem ($n = 2$).

$$\varepsilon(t) = \left(\frac{k}{C_{t=0}} \right) t \quad (16)$$

$$\varepsilon(t) = (1 - e^{-k t}) \quad (17)$$

$$\varepsilon(t) = (1 - \varepsilon) C_{t=0} k t \quad (18)$$

Segundo Brożek e Młynarczykowska (2006), a flotação também pode ser considerada como um fenômeno termodinâmico, que ao final do processo (considerando a altura do flotador como infinitamente longa) todas as partículas flotadas sob condições físico-químicas terão sido separadas do meio líquido. Isso significa que, o valor em termos de eficiência (ε), depois de um longo período de flotação, será menor do que 1. Desta forma, impondo uma condição de contorno: $\lim_{t \rightarrow \infty} \varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}$, onde ε_{∞} é a eficiência de equilíbrio da flotação, nas Equações (16), (17) e (18), obtêm-se as Equações (19), (20) e (21), para $n = 0, 1$ e 2 , respectivamente.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{k}{C_{t=0}} \right) t \quad (19)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} (1 - e^{-k t}) \quad (20)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} (1 - \varepsilon) C_{t=0} k t \quad (21)$$

Diferentemente dos primeiros modelos cinéticos descritos anteriormente (Equação 13 à 18), as equações resultantes (Equação 19, 20 e 21) pela condição de contorno, foi introduzida a eficiência de equilíbrio da flotação (ε_{∞}) como um segundo parâmetro de reajuste do modelo, por ser uma constante empírica. Segundo Brożek e Młynarczykowska (2006), não houve premissas teóricas na construção deste modelo que poderia justificar tal medida.

Segundo Loyola (2006), a flotação pode ser um processo geralmente bem representado por uma cinética de primeira ordem, e a Equação (20), sendo um modelo clássico que prediz bem valores quando a flotação for aplicada em sistema com baixa concentração de partículas. Segundo o mesmo autor, para a flotação de primeira ordem ($n = 1$) em um reator de mistura perfeita, pode ser representada pela Equação (22), onde a distribuição exponencial da flotação assumida no modelo dá uma flexibilidade adicional, se comparado ao modelo apresentado pela Equação (20), que para valores baixos de k , o parâmetro mais importante é dado pela eficiência de equilíbrio (ε_{∞}).

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + t/k} \right) \quad (22)$$

Outro modelo proposto por Loyola (2006), para a cinética de segunda ordem ($n = 2$), é expresso por dois parâmetros que descreve a flotação de solução monodispersa com partículas com uma mesma constante cinética (k), dada pela Equação (23).

$$\varepsilon(t) = \left(\frac{\varepsilon_{\infty}^2 k t}{1 + \varepsilon_{\infty} k t} \right) \quad (23)$$

Para avaliação dos modelos propostos, pelo método integral, os valores de k e ε_{∞} foram obtidos pelo método de otimização não linear, empregando o algoritmo GRG (Gradiente Reduzido Generalizado) disponível no aplicativo *Solver* do *software Microsoft Excel* 2010. O ajuste dos modelos cinéticos propostos foi realizado também no *software Microsoft Excel*® 2010, plotando os dados de concentração (C) e em termos eficiência de flotação (ε) do parâmetro físico-químico do clarificado versus t , para obtenção da taxa de flotação. O ajuste matemático foi analisado com base nos parâmetros k e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e desvio médio (SD) da estimativa para 95 % de probabilidade ($\alpha < 0,05$).

4.2.8.2- Modelagem pelo método diferencial

Para os dados experimentais não ajustáveis ao método integral, a Equação (1) foi diferenciada, aplicando o logaritmo natural (\ln) em ambos os membros, obtendo-se as Equações (24) e (25) para análise do método diferencial da cinética da flotação em termo da concentração do clarificado com o tempo t ou, alternativamente em termo de eficiência de flotação (ε), respectivamente.

$$\ln\left(-\frac{dC_{t=t}}{dt}\right) = \ln(k) + n \ln(C_{t=t}) \quad (24)$$

$$\ln\left(-\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = \ln\left[k(C_{t=t})^{n-1}\right] + n \ln(1-\varepsilon) \quad (25)$$

Assim como no método integral, o método diferencial foi avaliado através de procedimentos gráficos, onde a curva estimada de C ou ε versus t foi comparada com os respectivos dados experimentais. A ordem cinética (n) é determinada pela inclinação da reta e a constante cinética (k) pode ser facilmente determinada, isolando k da Equação (1), onde relaciona-se um valor qualquer para as derivadas ($-dC_{t=t}/dt$) ou ($-d\varepsilon/dt$), elevada pela potência da ordem cinética (n), encontrada anteriormente pela a inclinação da reta.

Para obtenção das derivadas ($-dC_{i=t}/dt$) ou ($-d\varepsilon/dt$), os dados experimentais foram ajustados por um polinômio de ordem i , através da derivação da Equação (26), obtendo-se a Equação (27). Assim para qualquer instante t , a velocidade da flotação pode ser determinada.

$$C_{i=t} = \varepsilon = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + \dots + a_it^i \quad (26)$$

$$\left(\frac{dC_{i=t}}{dt}\right) = \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + a_it^{i-1} \quad (27)$$

Capítulo 5

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização da calda de açúcar cristal

Os resultados da caracterização físico-química das caldas de açúcar preparadas com os açúcares do 1º lote e 2º lote são apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente, com base nos seguintes parâmetros: °Brix [%], cor ICUMSA [UI], turbidez por unidades nefelométricas [NTU], teor de cinzas condutimétricas [%], filtrabilidade [(mL) (min)⁻¹] e floco alcoólico [“Ausente” ou “Presente”], como médias das análises das caldas preparadas para os diversos experimentos.

TABELA 13: Caracterização da calda de açúcar à 66 °Brix, preparada com o açúcar cristal do 1º lote.

Parâmetro	Valor
Teor de sólidos solúveis [°Brix]	66 ± 1
Cor ICUMSA [UI]	355 ± 20
Turbidez [NTU]	6,00 ± 1,00
Teor de cinzas [%]	11,0 x 10 ⁻³ ± 0,1 x 10 ⁻³
Filtrabilidade [(mL) (min) ⁻¹]	6,1 ± 0,1
Floco Alcoólico	Ausente

As análises físico-químicas foram realizadas para cada calda de açúcar preparada para clarificação por FAD, pois estas eram preparadas no momento dos experimentos, para preservação das características físico-químicas.

Como pode-se observar nos resultados das análises físico-químicas das caldas (Tabelas 12 e 13), houve variações nos parâmetros físico-químicos analisados, devido à pequenas variações no pH e no °Brix final da calda de açúcar, mesmo sendo um único tipo de açúcar proveniente de um mesmo lote devidamente homogeneizado para cada calda, e preparada da mesma forma. No caso da cor ICUMSA, o desvio foi maior, pois o que

contribuiu para este desvio pode estar relacionado por dois fatores: (i) possível alteração físico-química da solução tampão MOPS (Ácido Morfolinopropanosulfônico) utilizada para o ajuste do pH da amostra a ser analisada, já que sua durabilidade em temperatura ambiente é de até 2 horas (tempo suficiente para o término das análises) e de 15 dias sob refrigeração, conforme indicação da metodologia, e; (ii) pequenas variações na leitura de absorvância e do °Brix da amostra a ser analisada, provocam grandes variações no valor de cor ICUMSA, calculada pela equação apresentada no item 4.2.4.2. Destaca-se que os experimentos e todas as análises físico-químicas foram realizados em triplicata.

TABELA 14: Caracterização da calda de açúcar preparada com o açúcar cristal do 2º lote.

Parâmetro	Valor
Teor de sólidos solúveis [°Brix]	66 ± 1
Cor ICUMSA [UI]	428 ± 20
Turbidez [NTU]	5,00 ± 1,00
Teor de cinzas [%]	7,13 x 10 ⁻³ ± 0,01 x 10 ⁻³
Filtrabilidade [(mL) (min ⁻¹)]	5,5 ± 0,5
Floco Alcoólico	Ausente

5.2- Efeito da pressão e agitação mecânica na concentração de ar dissolvido

A determinação experimental da concentração de O₂ dissolvido nos líquidos a 26 °C (água deionizada e calda de açúcar a 66 °Brix) após a despressurização do flotor e o cálculo da concentração de saturação de ar sob pressão, a partir da medida de O₂ dissolvido, permitiu prever a concentração de ar dissolvido nos líquidos investigados em função da pressão e do tempo de agitação mecânica do flotor.

Os dados experimentais da concentração de O₂ em função da pressão e agitação mecânica na água deionizada e na calda de açúcar (66 °Brix), após a despressurização do flotor e transferência do líquido ($C_{O_2, na\ água/calda}^{Desp}$) estão apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente, como média dos valores originais, ambos líquidos a 26 °C. A partir desses valores foram calculadas as concentrações de ar dissolvido nos líquidos. Esses valores calculados para concentração de ar dissolvido em ambos os líquidos em estudo, após a

despressurização do flotor ($C_{ar, na\ água/calda}^{Desp}$), com a aplicação do equacionamento apresentado no item 4.2.5.3 e 4.2.5.4, estão apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

TABELA 15: Concentração média de O₂ dissolvido na água deionizada a 26 °C [(mg) (L)⁻¹] após a despressurização do flotor em função da pressão e tempo de agitação mecânica.

P _{ar} [kPa]	Concentração de O ₂ dissolvido ($C_{O_2, na\ água}^{Desp}$) [(mg) (L) ⁻¹]										
	Tempo de agitação mecânica [s]										
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
95	3,7	3,8	3,8	3,9	4,1	4,1	4,2	4,3	4,5	4,5	4,6
195	9,6	9,6	9,7	9,7	9,7	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
295	10,1	10,1	10,1	10,2	10,2	10,2	10,2	10,3	10,3	10,3	10,3
395	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4	11,4	11,4
495	9,2	9,2	9,2	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
595	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
695	9,5	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
795	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
895	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2

TABELA 16: Concentração média de O₂ dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) após a despressurização do flotor em função da pressão e tempo de agitação mecânica.

P _{ar} [kPa]	Concentração de O ₂ dissolvido ($C_{O_2, na\ calda}^{Desp}$) [(mg) (L) ⁻¹]										
	Tempo de agitação mecânica [s]										
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
95	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
195	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	3,4	3,5	3,8
295	2,7	3,0	3,2	3,4	3,6	4,0	4,3	4,5	4,7	4,7	4,9
395	3,0	3,2	3,8	4,0	4,2	4,5	4,8	5,1	5,5	5,7	6,0
495	3,2	3,5	3,9	4,1	4,3	4,7	5,1	5,4	5,9	6,0	6,5
595	3,4	3,7	4,1	4,3	4,6	4,8	5,6	5,8	6,1	6,3	6,8
695	3,7	3,9	4,4	4,9	5,1	5,6	6,0	6,3	6,7	6,9	7,2
795	4,0	4,3	4,6	5,0	5,4	5,8	6,2	6,6	7,0	7,2	7,7
895	4,3	4,5	4,8	5,2	5,6	6,3	6,6	6,9	7,3	7,7	8,0

Observando e comparando os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15, pode-se verificar, de modo geral, que a porção de O₂ dissolvido na calda de açúcar é inferior ao da água deionizada, devido à presença de sólidos solúveis, o qual proporciona uma quantidade menor de água, disponível para dissolver o O₂ inserido no processo FAD. Também pode-se observar que quanto maior o tempo de agitação mecânica, maior o contato da calda de açúcar com o ar, contrariamente ao da água deionizada, que não foi influenciada pelo tempo de agitação.

A medida da concentração de O₂ e a partir desta, o cálculo da concentração de saturação de ar e a concentração de ar dissolvido na água deionizada e na calda de açúcar (66 °Brix), com temperatura de 26 °C permitiram a avaliação da agitação mecânica do flotor e a determinação da pressão de operação que possibilitasse a obtenção da maior dissolução de ar nos líquidos investigados.

A partir da Figura 13, verifica-se que a agitação mecânica do flotor praticamente não influencia na saturação da água deionizada com o ar inserido no processo FAD. Diferentemente, os resultados de ar dissolvido na calda (Figura 14), quanto maior o tempo de agitação mecânica, maior a concentração de ar, devido à maior turbulência da agitação, promovendo um melhor contato do líquido com o ar, conseqüentemente maior a dispersão e dissolução do ar no meio líquido. A elevada concentração de sólidos solúveis na calda de açúcar acarreta alta viscosidade e conseqüentemente a turbulência gerada pela agitação mecânica promove um aumento do contato entre o ar e o meio líquido. Desta forma, quanto maior o tempo de agitação mecânica, maior é a dissolução do ar na calda de açúcar. Esta maior dispersão e dissolução do ar na calda podem influenciar positivamente na etapa de flotação e posteriormente na separação entre as fases (sólido-líquido).

Na Figura 13 pode-se observar um grande aumento na concentração de ar dissolvido na água deionizada em baixas pressões (95 a 195 kPa), ainda com aumento até a pressão de 395 kPa. Este aumento na dissolução do ar na água em pressões mais próximas da pressão atmosférica, na despressurização e transferência do líquido, há uma quantidade maior de ar dissolvido no meio líquido, devido ao menor gradiente de pressão total para a formação de microbolhas. A máxima dissolução de ar na água é alcançada na pressão de 395 kPa. Em altas pressões (495 a 895 kPa) houve uma pequena diminuição na dissolução do ar na água, tendendo-se à estabilizar, a partir de 495 kPa. Um fato de grande importância é que o ar dissolvido na água foi liberado rapidamente para a atmosfera após a despressurização e transferência do líquido. Desta forma, a maior concentração de ar dissolvido na água

deionizada foi de 31,7 [(mg) (L)⁻¹] com pressão de 395 kPa e tempo de agitação mecânica entre 210 a 300 s.

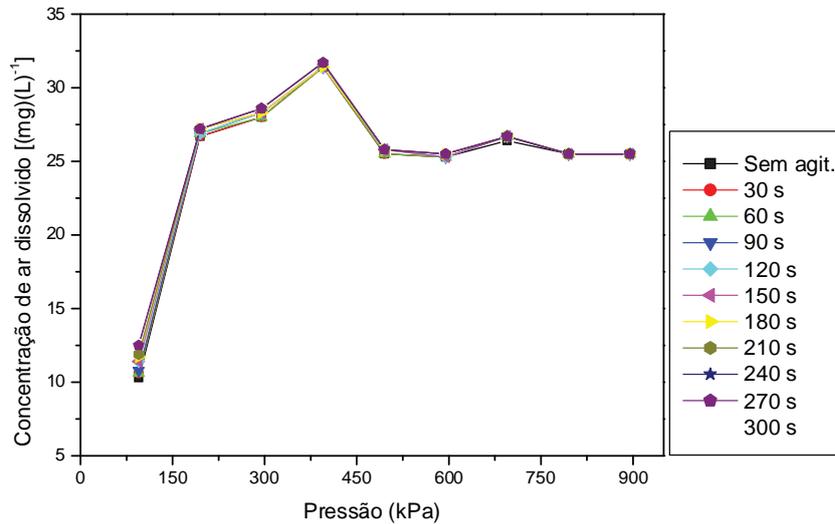


FIGURA 13: Concentração de ar dissolvido na água deionizada a 26 °C após a despressurização do flotor ($C_{ar, na\ água}^{Desp}$) em função da pressão e tempo de agitação mecânica.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

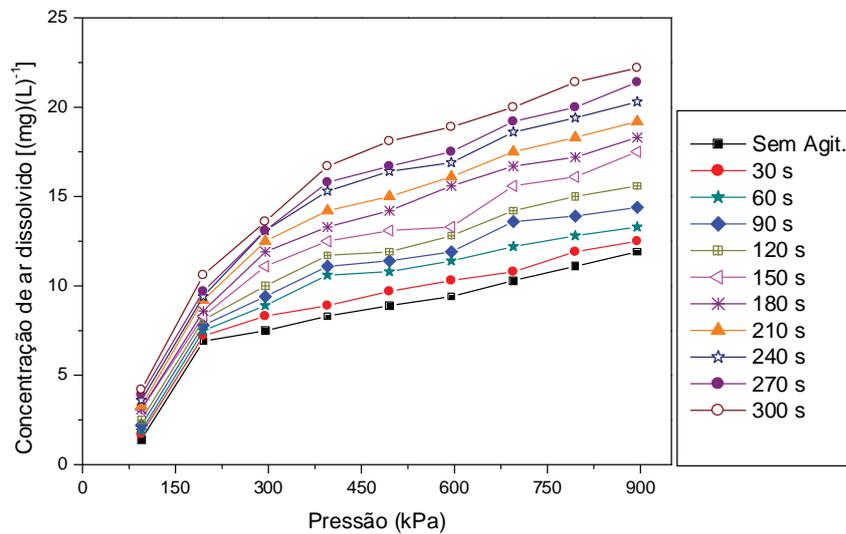


FIGURA 14: Concentração de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) após a despressurização do flotor ($C_{ar, na\ calda}^{Desp}$) em função da pressão e tempo de agitação mecânica.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

Verifica-se pela Figura 14, que em altas pressões a quantidade de ar dissolvido na calda de açúcar, aumentou consideravelmente, quando a pressão é reduzida na decompressão e transferência do líquido, fato este que poderá favorecer a eficiência de separação de fases (sólido-líquido) e ascensão das partículas presentes no meio líquido pelo processo FAD. Assim, quanto maior for a pressão de operação, maior será a dissolução do ar na calda. Outro fato diferente do ocorrido com a água deionizada foi que na calda de açúcar, o alto teor de sólidos solúveis presentes, fez com que o ar dissolvido não fosse liberado facilmente para a atmosfera após a despressurização e transferência do líquido. Esta permanência do ar na calda poderá favorecer a clarificação por FAD, permitindo a agregação das partículas coaguladas na medida em que são formadas as microbolhas. A maior proporção de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) foi de 22,2 [(mg) (L)⁻¹] com a máxima pressão de 895 kPa e o tempo máximo de agitação mecânica do flotor (300 s).

5.3- Concentração de saturação do ar e concentração de ar dissolvido em função da pressão

Os valores calculados para a concentração de ar dissolvido na água deionizada e na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) após a despressurização do flotor ($C_{ar, na\ água/calda}^{Desp}$), utilizando a Equação (9), foram comparados com os valores calculados pelas Equações (5) e (8), para as concentrações de saturação de ar na água deionizada e na calda de açúcar ($C_{ar, na\ água/calda}^{Sat}$) sob pressão no flotor, respectivamente. Para esta comparação, o tempo de 300 s de agitação mecânica foi o que proporcionou a maior dissolução de ar nos líquidos em estudo, e por isso foram utilizados os dados experimentais de concentração de O₂ dissolvido nos líquidos, obtidos neste tempo, nas mesmas condições de pressão (95 a 895 kPa) e temperatura (26 °C) utilizadas nos ensaios. Esta comparação entre a concentração de saturação do ar e concentração de ar dissolvido nos líquidos estudados está apresentada na Figura 15.

Observando-se a Figura 15, verifica-se o aumento linear na concentração de saturação do ar nos líquidos, com o aumento da pressão, tal qual previsto pela Equação (1), mas devido à ausência de sólidos na água deionizada, a concentração de ar dissolvido é superior ao da calda de açúcar, uma vez que parte da água adicionada para dissolver o açúcar e formar a calda, não estava disponível para absorver o ar inserido no processo FAD.

Portanto, este estudo para comparação entre a concentração de ar dissolvido e a concentração de saturação de ar nos líquidos em estudo, demonstrou que a pressão e a agitação mecânica auxiliam sobre maneira quando o líquido possui alto teor de sólidos solúveis, permitindo assim maior dissolução e permanência do ar na calda, e conseqüentemente favorece o processo de clarificação por FAD.

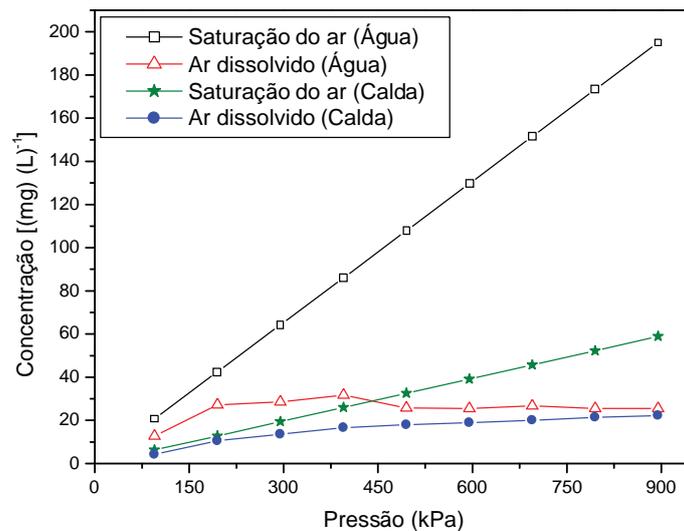


FIGURA 15: Comparação entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar, na \text{ água/calda}}^{Sat}$) e ar dissolvido após a despressurização do flotor ($C_{ar, na \text{ água/calda}}^{Desp}$) na água deionizada e na calda de açúcar (66 °Brix), a 26 °C e tempo de agitação de 300 s em função da pressão.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

Para expressar a concentração de ar que resulta na geração das microbolhas necessárias para o processo FAD, foi calculada a diferença da concentração de saturação do ar na água deionizada ($C_{ar, na \text{ água}}^{Sat}$) e na calda de açúcar ($C_{ar, na \text{ calda}}^{Sat}$) sob pressão, em relação à concentração do ar dissolvido após a despressurização do flotor ($C_{ar, na \text{ água}}^{Desp}$ e $C_{ar, na \text{ calda}}^{Desp}$). Os resultados obtidos para essas diferenças de concentrações do ar ($C_{ar}^{Sat} - C_{ar}^{Desp}$) para os líquidos em estudo a 26 °C e tempo de agitação de 300 s em função da pressão estão apresentados na Figura 16.

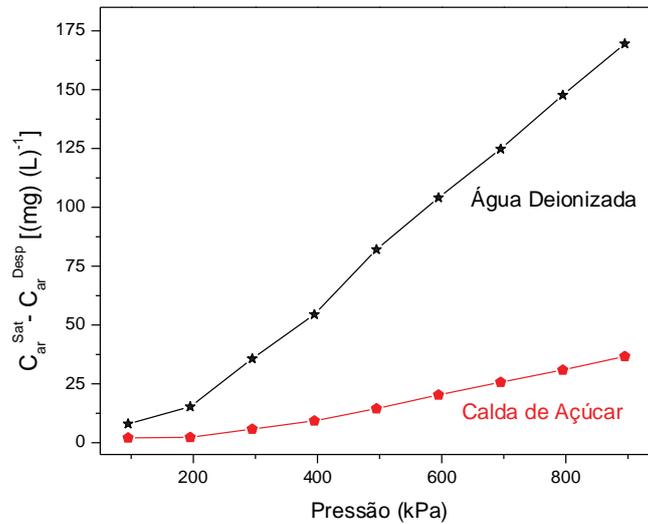


FIGURA 16: Diferença entre a concentração de saturação do ar sob pressão (C_{ar}^{Sat}) e a concentração do ar dissolvido após a despressurização do flutuador (C_{ar}^{Desp}) na água deionizada e na calda de açúcar a 66 °Brix, a 26 °C e tempo de agitação de 300 s, em função da pressão.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

Da Figura 16, verifica-se que a concentração de ar (saturado sob pressão e dissolvido após a despressurização) na água deionizada é superior ao da calda de açúcar, aumentando com o aumento da pressão de operação, atingindo um máximo à 895 kPa, sendo na água deionizada 169,5 [(mg) (L)⁻¹] e na calda de açúcar a 66 °Brix 36,7 [(mg) (L)⁻¹], ambos líquidos à 26 °C. Esta diferença proporcionará a geração de microbolhas de ar que serão agregadas às partículas coaguladas pelo auxílio do agente clarificante para a flotação.

Com base nestes resultados, as melhores condições para saturação da calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C) com ar foram de 895 kPa e tempo de agitação mecânica no flutuador de 300 s, as quais proporcionaram maior concentração de ar dissolvido no líquido com a consequente maior formação de microbolhas durante a etapa de despressurização e separação das fases formadas.

5.4- Efeito da pressão e temperatura na concentração de ar dissolvido

A Tabela 17 apresenta a média dos valores originais obtidos experimentalmente da concentração de O₂ dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix) e tempo de agitação de 300 s, após a depressurização do flotador ($C_{O_2, na calda}^{Desp}$) em função da pressão e temperatura. A partir desses valores foram calculadas as concentrações de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix). Esses valores calculados para concentração de ar dissolvido na calda, após a depressurização do flotador ($C_{ar, na calda}^{Desp}$), em função da pressão e temperatura, com a aplicação do equacionamento apresentado no item 4.2.5.3 e 4.2.5.4, está apresentado na Figura 17.

TABELA 17: Concentração média de O₂ dissolvido na calda de açúcar a 66 °Brix [(mg) (L)⁻¹] após a depressurização do flotador, com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.

P _{ar} [kPa]	Concentração de O ₂ dissolvido ($C_{O_2, na calda}^{Desp}$) [(mg) (L) ⁻¹]		
	Temperatura [°C]		
	26	50	70
95	1,5	0,9	0,7
195	3,8	1,5	1,3
295	4,9	2,0	1,7
395	6,0	2,3	2,2
495	6,5	3,0	2,6
595	6,8	3,4	3,1
695	7,2	3,8	3,5
795	7,7	4,9	4,2
895	8,0	5,2	4,5

Observando os resultados apresentados na Tabela 17 e Figura 17, pode-se verificar, de modo geral, que a porção de O₂ e ar dissolvido na calda de açúcar diminui com o aumento da temperatura. Verifica-se também, que em altas pressões a quantidade de O₂ e ar dissolvido na calda, aumentou consideravelmente, quando a pressão é reduzida na decompressão e transferência da calda, assim como foi previsto anteriormente. Outro fato de grande importância foi que além da porção do gás (O₂ e ar) na calda diminuir com o

aumento da temperatura, a permanência do gás na calda também diminuiu com o aumento da temperatura, sendo liberado facilmente para a atmosfera após a despressurização e transferência do líquido.

Assim, pode-se concluir que quanto menor a temperatura e maior a pressão de operação, maior será dispersão, dissolução e permanência do ar na calda de açúcar, fato que poderá favorecer a eficiência da clarificação por FAD.

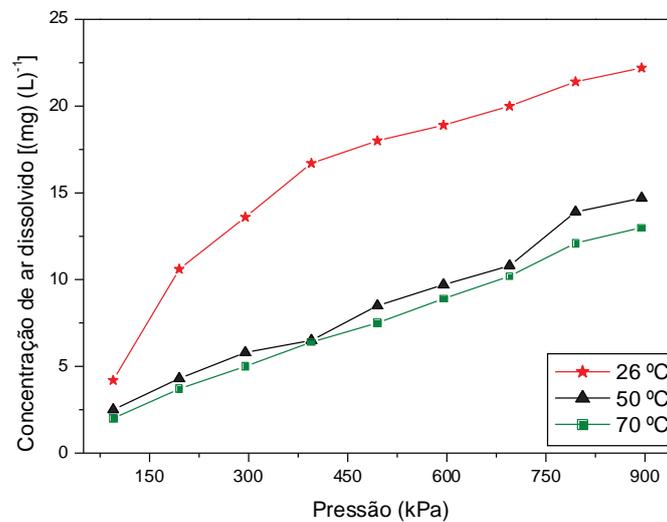


FIGURA 17: Concentração de ar dissolvido na calda de açúcar (66 °Brix) após a despressurização do flotador ($C_{ar, na\ calda}^{Desp}$), com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

5.5- Concentração de saturação do ar e concentração de ar dissolvido em função da pressão e temperatura

Os valores calculados para a concentração de ar dissolvido na calda de açúcar a 66 °Brix (Figura 17) após a despressurização do flotador ($C_{ar, na\ calda}^{Desp}$), utilizando a Equação (9), nas mesmas condições de pressão (95 a 895 kPa) e temperatura (26, 50 e 70 °C) utilizadas nos ensaios, foram comparados com os valores calculados pela Equação (8), para a concentração de saturação de ar sob pressão no flotador ($C_{ar, na\ calda}^{Sat}$), como efetuado anteriormente, nos ensaios FAD em função da pressão e tempo de agitação mecânica (item

5.3). A comparação entre a concentração de saturação do ar e ar dissolvido na calda de açúcar está apresentada na Figura 18.

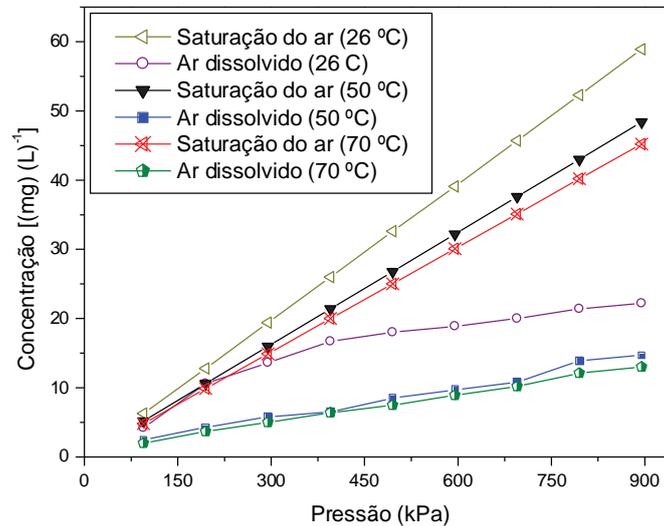


FIGURA 18: Comparação entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar, na calda}^{Sat}$) e ar dissolvido após a despressurização do flutador ($C_{ar, na calda}^{Desp}$) na calda de açúcar (66 °Brix), com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura.

NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

Da Figura 18, verifica-se um aumento linear na concentração de saturação do ar, com o aumento da pressão, assim como foi previsto anteriormente, quanto maior a pressão, maior é a dispersão e dissolução de ar na calda, porém menor efeito da temperatura quando se eleva de 50 para 70 °C. Observando-se e comparando-se as curvas de 50 e 70 °C, pode-se concluir que o aumento de 20 °C da temperatura, não proporcionou uma variação considerável na dissolução do ar na calda, fato que poderá desfavorecer o processo FAD quando operado sob temperaturas elevadas.

Segundo Castro, Andrade (2007) e Payne (1989), em uma refinaria, os principais objetivos do aquecimento da calda de açúcar são: (i) eliminar microrganismos pela esterilização; (ii) acelerar e completar as reações químicas dos componentes do meio líquido com os agentes clarificantes utilizados durante a clarificação da calda; (iii) desidratar os

coloides dispersos na calda, proporcionando a coagulação e posterior precipitação de coloides; (iv) flocular as impurezas insolúveis; e (v) reduzir a viscosidade.

Segundo Albuquerque, F. (2009), Ordóñez (2005) e Rein (2007), em temperatura muito elevada, poderá ocasionar aumento considerável na formação de cor na calda, devido às reações químicas envolvidas pelos constituintes presentes no meio, como por exemplo: (i) caramelização, produzida pela degradação térmica dos açúcares em ausência de compostos nitrogenados, os quais provocam o aparecimento de cor e aroma e; (ii) reação de *Maillard*, produzida pelos açúcares redutores (glucose e frutose) que sob determinadas condições, podem reagir com as proteínas presentes no meio e produzir compostos marrons, modificando a cor, o odor e o sabor do produto final. Segundo Koblitz (1998), tanto na caramelização, quanto na reação de *Maillard*, as substâncias formadas permanecem no meio na forma de coloides e dificilmente são separadas na etapa de clarificação da calda de açúcar. Além disso, Marafante (1993) observa que estes produtos formados durante o aquecimento excessivo da calda caracterizam-se por serem essencialmente irreversíveis, originando produtos insolúveis, ligeiramente ionizados e de grande coloração.

Neste contexto, observa-se a grande influência da temperatura na solubilidade do ar na calda de açúcar, isto é, há um decréscimo da solubilidade do ar com o aumento da temperatura, conforme esperado. Assim, espera-se uma perda de eficiência do processo FAD conduzido em temperaturas muito elevadas, como é atualmente empregada nas usinas sucroalcooleiras e refinarias. Mas, por outro lado, se a temperatura estiver à baixo do ideal, pode influenciar negativamente no processo de produção de açúcar refinado, dificultando a dispersão dos agentes clarificantes, utilizados durante o processo de clarificação, retardando a coagulação e precipitação de partículas responsáveis pelo incremento de cor e turbidez da calda, e consequentemente dificultar a separação do meio líquido.

Para expressar a concentração de ar que resulta na geração das microbolhas necessárias para o processo FAD, foi calculada a diferença da concentração de saturação do ar na calda de açúcar sob pressão ($C_{ar,na\ calda}^{Sat}$), em relação à concentração de ar dissolvido após a despressurização do flotor ($C_{ar,na\ água}^{Desp}$), assim como foi efetuado no item 5.3. Os resultados obtidos para essas diferenças de concentrações do ar ($C_{ar}^{Sat} - C_{ar}^{Desp}$) para a calda de açúcar (66 °Brix), com tempo de agitação de 300 s em função da pressão e temperatura estão apresentados na Figura 19.

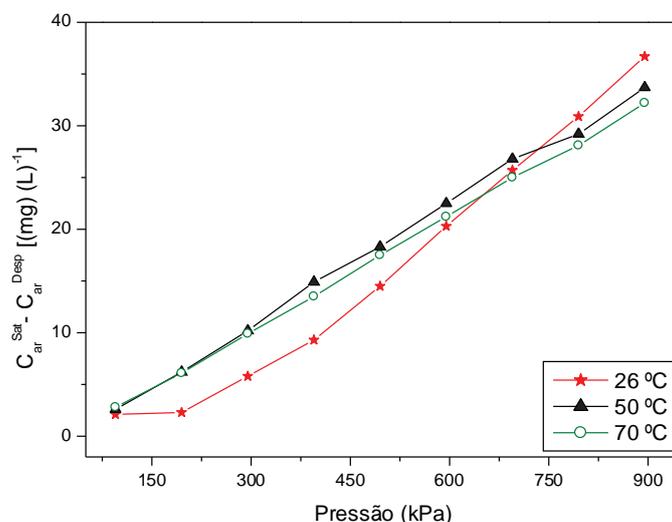


FIGURA 19: Diferença entre a concentração de saturação do ar sob pressão ($C_{ar,na\ calda}^{Sat}$) e a concentração do ar após a despressurização do flutuador ($C_{ar,na\ calda}^{Desp}$) na calda de açúcar (66 °Brix) em função da pressão e temperatura.
NOTA: Linhas contínuas traçadas somente para facilitar a leitura.

Observando-se a Figura 19, verifica-se que a proporção da diferença da concentração de ar (saturado sob pressão e dissolvido após a despressurização) na calda de açúcar, aumenta com o aumento da pressão, conforme previsto anteriormente. Observando-se o efeito da temperatura, a curva da concentração de ar à 70 °C praticamente se sobrepôs à curva à 50 °C, demonstrando que a dissolução do ar na calda não é muito favorecida em temperatura muito superior que 50 °C. A maior proporção de ar dissolvido na calda de açúcar foi de 36,7 [(mg) (L)⁻¹] à 26 °C com a máxima pressão de 895 kPa e tempo de agitação de 300 s. Na temperatura de 50 e 70 °C, a maior proporção de ar dissolvido foi de 33,7 e 32,2 [(mg) (L)⁻¹], respectivamente, ambas na pressão de 895 kPa e tempo de agitação de 300 s.

5.6- Faixa ótima de dosagem do polímero catiônico

Os ensaios para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico foram conduzidos com a calda de açúcar (1º lote) a 66 °Brix, com temperatura ambiente de

26 ± 2 °C, a máxima pressão de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h), em função da variação da dosagem (10 a 1000 ppm) do polímero catiônico.

Nestes ensaios, para a determinação da dosagem do polímero catiônico, foi difícil à observação da coagulação das partículas pelo polímero catiônico utilizado para auxiliar na clarificação, após a despressurização e transferência da calda ao funil e durante a separação entre as fases (sólido-líquido) pelo processo de flotação. A separação das fases pelo processo FAD, conduzida em funil de separação, por ser de vidro transparente, facilitou a observação da separação entre as fases, conforme apresentada na Figura 20. Observou-se após a despressurização e transferência da calda até o término do processo de flotação, que a fase flotada (aglomerados de partículas e microbolhas de ar), se acumulando na parte superior da calda possuía coloração escura com algumas partículas grosseiras bem visíveis (Figura 21). Além disso, observou-se o início da sedimentação dessas partículas flotadas, após 2 horas do início do processo FAD.

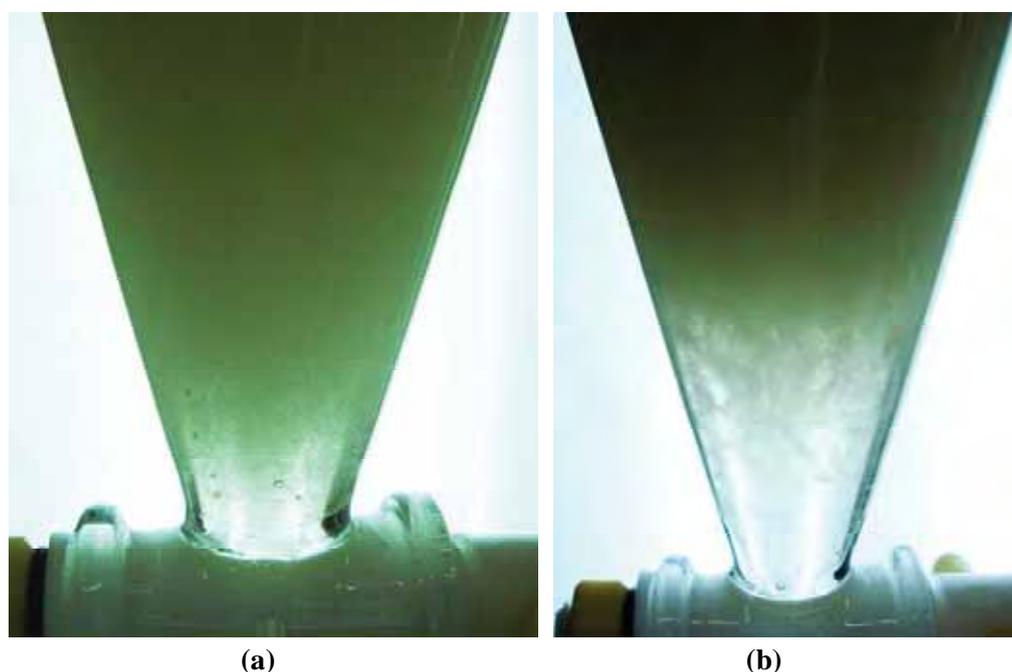


FIGURA 20: Separação de fases pelo processo FAD após a despressurização e transferência da calda ao funil de separação: **(a)** logo no início do processo; **(b)** após 20 minutos do início do processo.



FIGURA 21: FAD auxiliado pelo polímero catiônico, em detalhes partículas maiores flotadas.

A Tabela 18 apresenta os resultados da eficiência da flotação (ε [%]) dos parâmetros físico-químicos, calculada pela Equação (11), para cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função da variação da dosagem do polímero catiônico, comparando com a calda não tratada. As Figuras 22, 23 e 24 apresentam a média dos valores originais de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA e turbidez da calda não tratada e da calda clarificada, respectivamente, em função da dosagem do polímero catiônico (10 a 1000 ppm).

Da análise da Figura 22 e Tabela 18, observa-se que os resultados para o teor de cinzas apresentaram um comportamento variável entre os tratamentos, o qual pode ser verificado algumas reduções no teor de cinzas e, principalmente, aumentos quando comparados com a calda não tratada. Nas dosagens de 10 ppm do polímero [$9,58 \times 10^{-3}$ % cinzas], 100 ppm [$10,29 \times 10^{-3}$ % cinzas], 150 ppm [$9,58 \times 10^{-3}$ % cinzas] e 250 ppm [$9,58 \times 10^{-3}$ % cinzas], obteve-se os melhores resultados de cinzas condutimétricas, com até 12,9 % de eficiência na remoção do teor de cinzas, quando comparada com a calda não tratada. Embora sejam percentuais aparentemente baixos com relação à remoção de cinzas em dosagens mais baixas (10 a 250 ppm), estes resultados demonstraram que, além de uma pequena remoção de sais solúveis presentes na calda, que antes do tratamento, apresentava apenas $11,0 \times 10^{-3}$ % de cinzas, também houve a remoção do polímero catiônico adicionado à calda, para auxiliar na coagulação e posteriormente a flotação. Isto pode ser confirmado, pelo alto teor de cinzas ($43,0 \times 10^{-2}$ %) presente na solução do polímero catiônico, utilizado nos experimentos, que são referentes às cargas iônicas presentes no meio líquido, e quando adicionado à calda não tratada, há um aumento considerável de cinzas condutimétricas.

TABELA 18: Eficiência da flotação (ε [%]), com relação aos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.

Dosagem do polímero catiônico [ppm]	ε [%]		
	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez
10	+12,9 ^a	+9 ^a	-22,2 ^a
50	-6,3 ^b	+10 ^a	+83,3 ^b
100	+6,5 ^c	+39 ^b	-132,4 ^c
150	+12,9 ^a	+49 ^c	-130,7 ^c
200	-3,1 ^d	+47 ^c	-123,7 ^c
250	+1,5 ^e	+36 ^b	-113,5 ^d
300	-13,7 ^f	+27 ^d	-29,5 ^a
350	-32,1 ^g	+23 ^d	-2,0 ^e
400	-30,4 ^g	+28 ^d	+28,7 ^f
450	-17,3 ^h	+29 ^d	+98,7 ^g
500	-20,8 ⁱ	+33 ^d	+99,0 ^g
600	-43,5 ^j	+11 ^e	+36,3 ^h
700	-41,0 ^j	+29 ^d	+83,6 ^b
800	-49,5 ^l	+18 ^d	+78,5 ^b
900	-82,8 ^m	+4 ^f	+60,8 ⁱ
1000	-86,0 ⁿ	+14 ^e	+58,4 ⁱ

NOTA I: Eficiência da flotação seguida de sinal positivo (+) indica que houve redução do parâmetro analisado, quando comparada com a calda não tratada, e seguida de sinal negativo (-) indica que houve aumento no parâmetro analisado.

NOTA II: Eficiência da flotação seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente, pelo teste *Tukey*, ao nível de 5%.

Conforme apresentada na metodologia de cinzas condutimétricas (item 4.2.4.1), nas análises de cinzas, todos os íons presentes na amostra analisada participam da condução elétrica medida pelo condutivímetro, cuja condutividade elétrica é proporcional à concentração iônica da amostra, independentemente de ser positiva ou negativa. Pode-se inferir, portanto, que além da pequena remoção do teor inicial de cinzas presentes na calda não tratada, também foram removidas as cinzas presentes na solução do polímero catiônico, adicionado à calda antes do processo FAD.

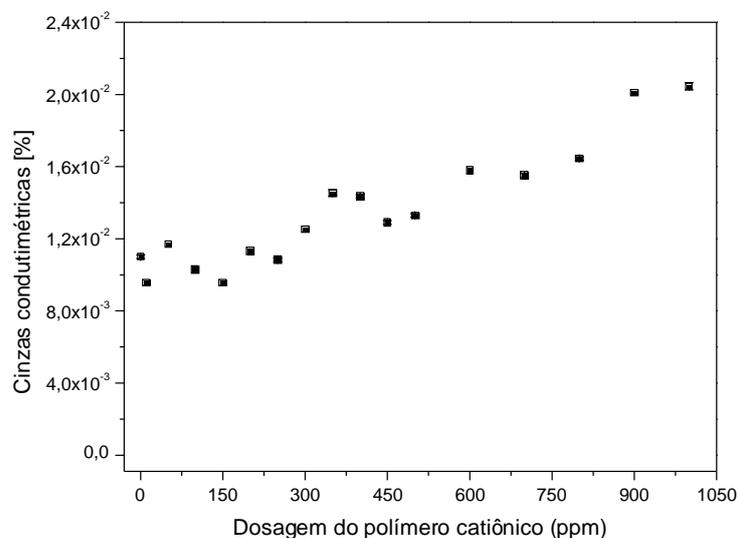


FIGURA 22: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.

A análise estatística dos resultados de cinzas condutimétricas nas caldas clarificadas demonstrou forte influência no teor de cinzas para os diferentes tratamentos. Através da análise de variância (ANOVA) pelo teste F , com 95 % de probabilidade, verificou-se que há diferenças significativas no teor de cinzas da calda clarificada para as diferentes dosagens do polímero catiônico. Este resultado foi confirmado pelo teste de *Tukey* e pela análise de resíduos com distribuição normal. O desvio médio obtido para o teor de cinzas foi significativamente pequeno ($SD = 9,0 \times 10^{-5}$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,995.

Analisando-se a Figura 23 e a Tabela 18, e comparando os valores obtidos de cor ICUMSA das caldas clarificadas ao final do processo FAD, com o valor inicial da calda não tratada, pode-se observar grande influência na redução de cor, nas dosagens em torno de 100 a 250 ppm do polímero catiônico, as quais proporcionaram a obtenção de caldas mais clarificadas com redução considerável de cor. Os melhores resultados de redução de cor, foram obtidos nas dosagens de 150 ppm (180 UI) e 200 ppm (189 UI), com 49 e 47 % de remoção da cor, respectivamente, quando comparada com a calda não tratada. É importante ressaltar, que a análise de cor ICUMSA é tradicionalmente efetuada em conjunto com as análises de cinzas condutimétricas, que demonstraram uma redução significativa no teor de cinzas nas dosagens de 100 e 150 ppm (Figura 22), próximo dos melhores resultados de cor obtidos pelas dosagens de 150 e 200 ppm.

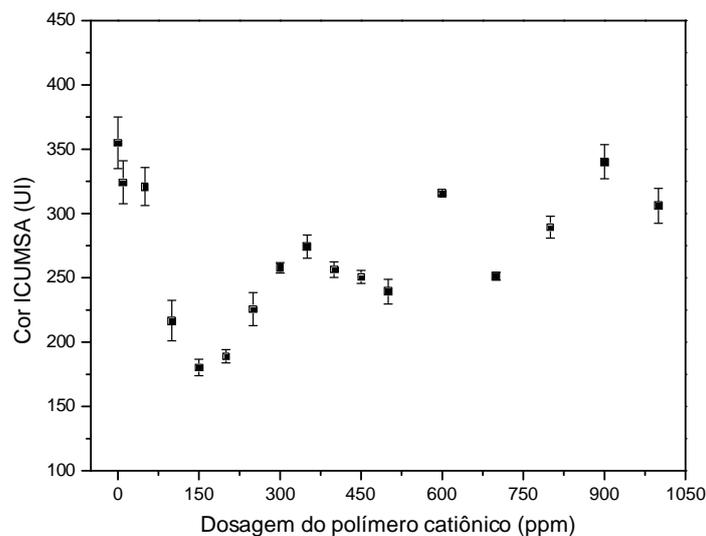


FIGURA 23: Cor ICUMSA da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.

A análise estatística (ANOVA) pelo teste F ($\alpha = 0,05$), para os resultados de cor ICUMSA das caldas clarificadas mostrou forte influência nos resultados de cor para as diferentes dosagens do polímero catiônico, sendo confirmado pelo teste de *Tukey*. Observa-se que o desvio médio para a cor foi aparentemente grande ($SD = 11,04$), demonstrando a dificuldade no uso desse parâmetro para avaliação da clarificação. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,969.

Embora a redução de cor seja um dos fatores mais importantes para o processo de clarificação por FAD da calda de açúcar para a produção de açúcar refinado, para o qual foram obtidos bons resultados, observa-se que houve o aparecimento de turbidez (Figura 24 e Tabela 18) nas dosagens de 10 ppm e 100 a 350 ppm, indicando a presença de colóides num estado disperso permanente na calda clarificada e que não se precipitam com o auxílio do polímero catiônico, provavelmente influenciada pela elevada viscosidade e baixa temperatura. Os menores índices de turbidez foram conseguidos nas dosagens de 50 ppm (1,00 NTU), 450 ppm (0,08 NTU), 500 ppm (0,06 NTU) e 700 ppm (0,99 NTU), com até 99 % de redução da turbidez, quando comparada com a calda não tratada, proporcionando uma calda mais límpida. Pode-se concluir que em altas dosagens do polímero catiônico (acima de 450 ppm) pode-se reduzir os níveis de turbidez da calda de açúcar (1º lote) até 99 %, quando o processo FAD é conduzido em temperatura ambiente (26 °C).

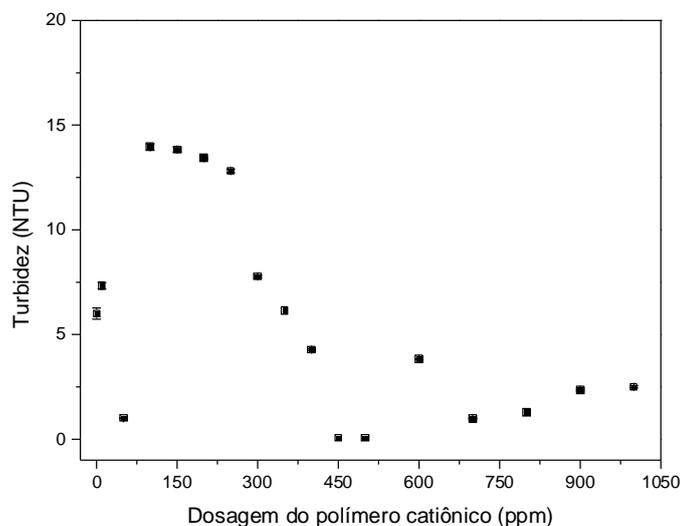


FIGURA 24: Turbidez da calda clarificada em função da dosagem do polímero catiônico.

Rein (2007) atribui à dificuldade na remoção de sólidos suspensos finos, geralmente responsáveis pela turbidez, à alta viscosidade e densidade da calda de açúcar e sugere a complementação do processo de clarificação por uma filtração a vácuo ou, utilizar uma matéria prima (açúcar cristal bruto) com alta qualidade para facilitar o refinamento dos cristais e reduzir o custo do processo. Segundo Gillett (1969), Mathur (1975) e Payne (1989), o processo de fosfatação corrige o teor de fósforo do caldo, xarope e calda para a produção de açúcar de cana, o qual proporciona subprodutos mais claros, com menos sais de cálcio, maior eliminação de coloides, com mínima turbidez e matéria prima de melhor qualidade.

É importante ressaltar que, nos experimentos para a determinação da faixa ótima de dosagem do polímero catiônico, foi utilizado o açúcar cristal (1º lote) para o preparo da calda de açúcar, o qual foi produzido apenas pelo método de sulfitação seguido de calagem e polímero aniônico, como auxiliares na clarificação. Talvez esses tratamentos não fossem suficientes para facilitar o refino dos cristais de açúcar, dificultando a eliminação de partículas coloidais, responsáveis pelo aumento da turbidez da calda clarificada, quando utiliza-se dosagens mais baixas do polímero catiônico. Outro fator que pode ter favorecido o incremento da turbidez em dosagens mais baixas do polímero catiônico foi a baixa temperatura (26 °C) utilizada nos experimentos, pois o aquecimento diminui o grau de

hidratação das partículas coloidais e auxilia na dispersão do polímero com a calda, e consequentemente auxilia na coagulação e precipitação dessas partículas.

A análise estatística (ANOVA) dos resultados de turbidez das caldas clarificadas pelo teste F ($\alpha = 0,05$) demonstrou forte influência para os diferentes tratamentos, podendo-se concluir que as médias das análises de turbidez são significativamente diferentes para as diferentes dosagens. Este resultado foi confirmado pelo teste de *Tukey* e pela análise de resíduos com distribuição normal. O desvio médio obtido para a turbidez foi significativamente pequeno ($SD = 9,5 \times 10^{-2}$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,999.

Neste contexto, das dezesseis concentrações do polímero catiônico utilizadas para os ensaios FAD, a faixa de 150 e 300 ppm, apresentaram os melhores resultados com relação à remoção de cor e teor de cinzas, que são fatores de grande importância para o sucesso da clarificação por FAD da calda de açúcar, para a produção de açúcar refinado. Contudo, quando utilizadas estas dosagens (150 e 300 ppm) houve um aumento de cerca de 30 a 130 % na turbidez na calda clarificada. Mesmo com esse aumento na turbidez da calda clarificada, optou-se por dosagens do polímero catiônico variando entre 150 e 300 ppm, para melhor avaliação da clarificação da calda nos ensaios FAD nas condições otimizadas. Outro fator considerado é que atualmente as refinarias utilizam esta faixa de dosagem do polímero catiônico na etapa de clarificação da calda de açúcar para a produção de açúcar refinado.

5.7- Ensaios FAD nas condições otimizadas

Com o delineamento experimental proposto (Tabela 10) foram conduzidos ensaios FAD na faixa de temperatura (26, 40 e 55 °C) e dosagens do polímero catiônico (150, 225 e 300 ppm), definidos pelos ensaios apresentados no item 5.6. O processo FAD foi conduzido com a calda de açúcar (2º lote), com a máxima pressão de operação de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h).

A Tabela 19 apresenta os resultados da eficiência da flotação (ε [%]) dos parâmetros físico-químicos, calculada pela Equação (11), para cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico, comparando com a calda não tratada. Para a avaliação dos resultados de filtrabilidade, deve-se observar

que quanto maior a taxa de filtrabilidade $[(\text{mL}) (\text{min})^{-1}]$, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação. Assim, para o cálculo da eficiência (ε [%]) para a filtrabilidade da calda foi utilizado a equação: $\varepsilon [\%] = (C_{t=t} / C_{t=0}) 100$. A análise de floco alcoólico não foi efetuada nas caldas clarificadas devido à ausência de flocos na calda não tratada.

TABELA 19: Eficiência da flotação (ε [%]), com relação aos parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.

(ε [%])												
Temperatura [°C]	26	40	55	26	40	55	26	40	55	26	40	55
Dosagem [ppm]	Cinzas			Cor ICUMSA			Turbidez			Filtrabilidade		
150	-22 ^a	-21 ^a	-22 ^a	+28 ^a	+32 ^a	+29 ^a	+36 ^a	+100 ^a	+44 ^a	+64 ^a	+65 ^a	+67 ^a
225	-34 ^b	-32 ^b	-28 ^b	+23 ^a	+36 ^a	+32 ^a	+77 ^b	+100 ^b	+98 ^b	+48 ^b	+50 ^b	+51 ^b
300	-39 ^c	-39 ^c	-42 ^c	+28 ^a	+25 ^a	+25 ^a	+99 ^b	+100 ^b	+80 ^b	+31 ^c	+30 ^c	+32 ^c

NOTA I: Eficiência da flotação seguida de sinal positivo (+) indica que houve redução do parâmetro analisado, quando comparada com a calda não tratada, e seguida de sinal negativo (-) indica que houve aumento no parâmetro analisado.

NOTA II: Eficiência da flotação seguida de mesma letra, na vertical e horizontal, para o mesmo parâmetro, não difere estatisticamente, pelo teste *Tukey*, ao nível de 5%.

As Figuras 25, 26, 27 e 28, apresentam os resultados obtidos pelas análises de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez e filtrabilidade, respectivamente, em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico, comparando a calda não tratada com as caldas clarificadas, obtidas pelo processo FAD.

Da análise da Figura 25 e da Tabela 19, observa-se que houve aumento no teor de cinzas em todas as temperaturas e dosagens investigadas do polímero catiônico. Na temperatura de 40 °C e dosagem de 150 ppm, proporcionou menor aumento (-21 %) do teor de cinzas na calda clarificada. Independente da temperatura pode-se observar que quanto maior a dosagem do polímero catiônico, maior os valores das cinzas na calda clarificada. Neste contexto, Albuquerque, F. (2009), observa que temperaturas mais elevadas poderiam favorecer a remoção de cinzas da calda, pois o aquecimento auxilia na precipitação de

quantidades significativas de alguns compostos responsáveis pelo incremento de cinzas na calda, devido à menor solubilidade em temperaturas elevadas. Na faixa de temperatura empregada na presente pesquisa, tal remoção não foi observada. Os menores teores de cinzas foram observados na dosagem de 150 ppm nas três temperaturas avaliadas (26, 40 e 55 °C).

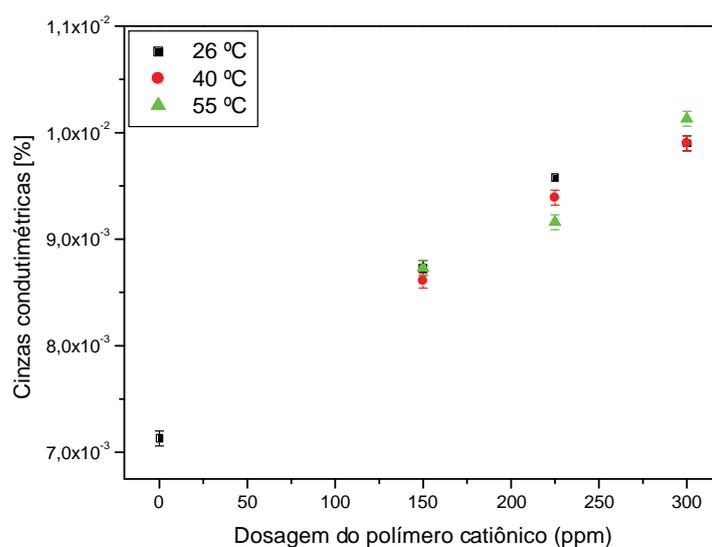


FIGURA 25: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.

A análise estatística para os resultados de cinzas condutimétricas (Figura 25), mostrou que houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre a temperatura (26, 40 e 55 °C) e a dosagem do polímero catiônico (150, 225 e 300 ppm), indicando que há uma temperatura e uma dosagem que fornecerão melhores resultados, com significância estatística. O teste de *Tukey* confirmou este resultado e a análise dos resíduos mostrou que os mesmos seguem uma distribuição normal. O desvio médio obtido para o teor de cinzas foi significativamente pequeno ($SD = 6,4 \times 10^{-5}$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,991.

A Figura 26 e Tabela 19 mostram os resultados experimentais de cor ICUMSA. Observa-se que em todas as dosagens utilizadas nos experimentos, houve grande remoção de cor, com um mínimo de 23 % (225 ppm à 26 °C) e máximo de 36 % (225 ppm à 40 °C), quando comparados aos resultados da calda não tratada. As temperaturas mais favoráveis para a remoção de cor foram 40 e 55 °C. Desta forma, pode-se inferir que o melhor resultado

para cor ICUMSA das caldas clarificadas pelo processo FAD, foi obtido na dosagem de 225 ppm e temperatura de 40 °C.

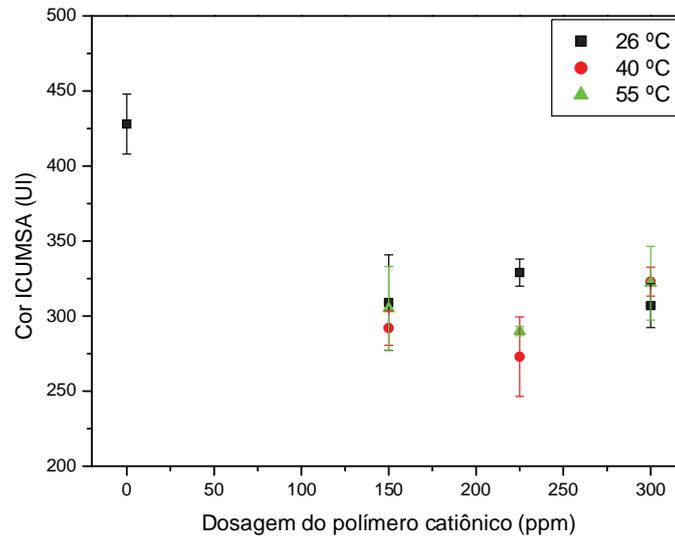


FIGURA 26: Cor ICUMSA da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.

Pela análise estatística realizada, a temperatura e a dosagem do polímero catiônico não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$), para os resultados de cor ICUMSA (Figura 26) das caldas clarificadas, indicando que os tratamentos não influenciaram estatisticamente a cor das caldas. Este resultado foi confirmado pelo teste de *Tukey* e pela análise de resíduos com distribuição normal. O desvio médio obtido para a cor foi aparentemente grande ($SD = 20,1$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,514.

Da análise dos resultados experimentais para a turbidez (Figura 27 e Tabela 19), observa-se, de modo geral, ótima redução na turbidez da calda clarificada, quando comparada com a calda não tratada. Os melhores resultados foram obtidos à 40 °C nas três dosagens do polímero catiônico, com 100 % de redução da turbidez da calda clarificada. As dosagens de 300 ppm à 26 °C (99 %) e de 225 ppm à 55 °C (98 %), também proporcionaram ótimos resultados na redução da turbidez da calda clarificada. Estas combinações de tratamentos proporcionaram uma calda límpida, indicando a remoção de coloides dispersos na calda pelo processo FAD, com o auxílio do polímero catiônico. Assim, através dos resultados de turbidez, pode-se inferir que as melhores combinações foram obtidas na

temperatura de 40 °C, todas com 100 % da redução da turbidez, nas três dosagens investigadas (150, 225 e 300 ppm).

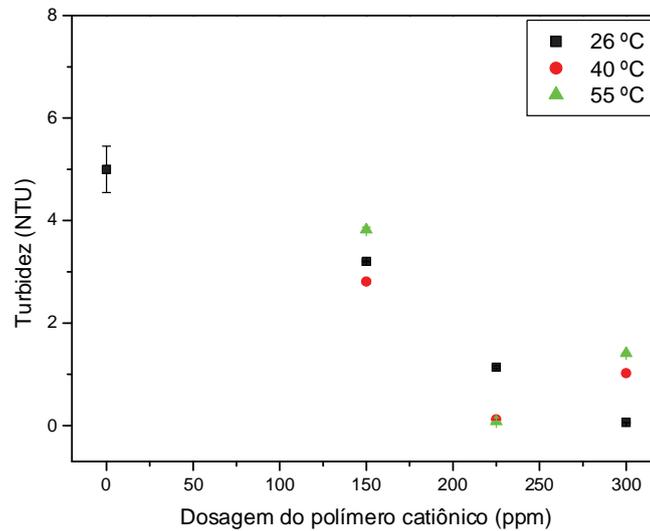


FIGURA 27: Turbidez da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.

A análise estatística para os resultados de turbidez (Figura 27) indicou que as temperaturas avaliadas não diferem entre si ($p > 0,05$) e que as dosagens do polímero catiônico ($p < 0,05$) têm efeitos significativos nos resultados. Portanto, independentemente da temperatura, uma dosagem fornecerá melhor resultado, com significância estatística. O desvio médio obtido para a turbidez foi significativamente pequeno ($SD = 2,4 \times 10^{-2}$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,999.

A Figura 28 e Tabela 19 mostram que quanto maior a dosagem do polímero catiônico, maior influência negativa sobre a filtrabilidade da calda clarificada quando comparada à calda não tratada. Este fato pode ser observado na dosagem mais baixa (150 ppm) nas três temperaturas (26, 40 e 55 °C), onde houve um volume maior de filtrado, com relação às outras dosagens, indicando que houve remoção de substâncias indesejadas na calda pelo processo FAD. Os melhores percentuais alcançados para a filtrabilidade foram à dosagem de 150 ppm nas três temperaturas avaliadas, sendo à 26 °C (64 %), 40 °C (65 %) e 55 °C (67 %).

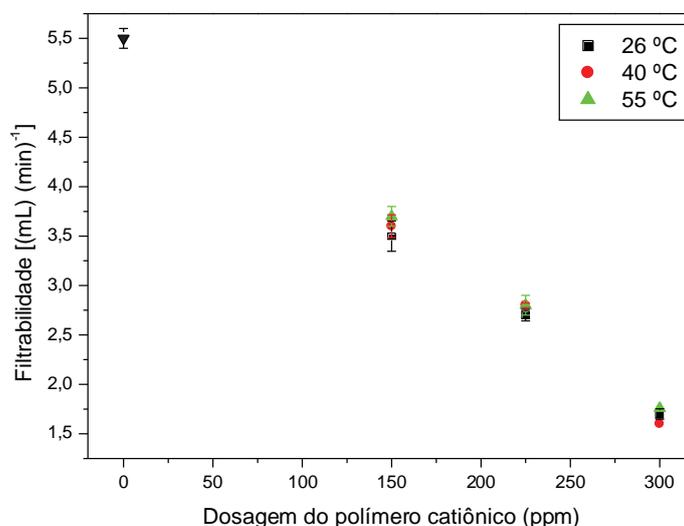


FIGURA 28: Filtrabilidade da calda clarificada em função da temperatura e dosagem do polímero catiônico.

Embora as dosagens maiores do polímero catiônico sejam desfavoráveis à taxa de filtrabilidade, de modo geral, observa-se pela Figura 28, um comportamento favorável em relação às temperaturas estudadas, onde pode-se concluir que quanto maior a temperatura de operação, maior a filtrabilidade. Estes resultados sugerem que em temperaturas mais elevadas, a precipitação e remoção das substâncias indesejadas, presentes na calda, é favorecida, e conseqüentemente, o aumento da eficiência do processo FAD, ainda que, as temperaturas mais elevadas desfavoreçam a dissolução de ar no meio líquido.

É interessante ressaltar, que quanto maior o teor de cinzas presentes na calda clarificada, menor é a filtrabilidade. Este fato pode ser confirmado pelas análises de cinzas condutimétricas, onde a melhor combinação do tratamento, foi obtido na mesma dosagem (150 ppm) e nas mesmas temperaturas (26, 40 e 55 °C) dos resultados para filtrabilidade. Portanto, a melhor combinação de dosagem e temperatura que proporcionou o melhor resultado para filtrabilidade (67 %) nas caldas clarificadas foi a dosagem do polímero catiônico de 150 ppm na temperatura de 55 °C.

Pela análise estatística para a filtrabilidade (Figura 28) indicou que a temperatura e a dosagem do polímero têm efeitos significativos ($p < 0,05$) na filtrabilidade das caldas clarificadas obtidas pelo processo FAD. O teste de *Tukey* e a análise de resíduos com distribuição normal confirmaram estes resultados. O desvio médio obtido para a

filtrabilidade foi pequena ($SD = 8,4 \times 10^{-2}$) e o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,992.

De modo geral, observou-se que das três temperaturas (26, 40 e 55 °C) e dosagens do polímero catiônico (150, 225 e 300 ppm), utilizadas para o delineamento experimental FAD, a dosagem de 225 ppm e temperatura de 40 °C, apresentou o melhor resultado, com a maior remoção de cor (36 %) e turbidez (100 %). Nesta mesma dosagem e temperatura, os resultados do teor de cinzas (-32 %) e filtrabilidade (50 %) apresentaram valores satisfatórios, com relação aos outros tratamentos.

5.8- Determinação da cinética do processo FAD

Os ensaios para a determinação da cinética do processo FAD, foram conduzidos, sob a melhor temperatura (40 °C) e dosagem do polímero catiônico (225 ppm) apresentados no item 5.7, com a máxima pressão de operação de 895 kPa, tempo de agitação de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h).

Na primeira etapa para a determinação da cinética, foi monitorado o grau de clarificação através da verificação da fração volumétrica do clarificado, conforme a metodologia apresentado no item 4.2.7. O volume total adicionado ao flotor constituiu-se no volume da calda (1000 mL) mais o volume do polímero catiônico (22,5 mL). Os resultados foram expressos como volume (V) e taxa (dV_{clarif} / dt) de clarificado em função do tempo, conforme demonstrado nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Nas Figuras 29 e 30, onde são apresentados os resultados da primeira etapa da cinética FAD, observa-se uma pequena variação no volume de clarificado com o tempo. No início do processo de flotação a taxa de clarificado é constantemente lenta, até o tempo de 1800 s, e entre o tempo de 2700 a 4200 s. Esta lentidão no início do processo FAD pode ser observada pela Figura 20. A flotação de partículas coaguladas pelo polímero catiônico foi instantaneamente rápida, obtendo a faixa máxima na redução de cor nos tempos de 600 s (36,4 %, 272 UI) e 3000 s (38,3 %, 264 UI), respectivamente, conforme apresentado na Figura 31. Para o parâmetro turbidez, obtendo-se uma remoção satisfatória (93,5 %; 0,34 NTU) nos primeiros minutos (1800 s) e a máxima remoção (97,7 %; 0,12 NTU) no final do processo (7200 s), conforme apresentado na Figura 32. Embora a taxa de clarificado seja extremamente lenta no início do processo, pode-se dizer que flotação de partículas

coaguladas pelo polímero catiônico, ocorreu praticamente nos primeiros minutos da flotação, devido ao aumento da cor na calda clarificada (36,1 %; 273 UI) no final do processo (7200 s) e pouca remoção na turbidez (4,2 %), quando comparado com a turbidez no início do processo.

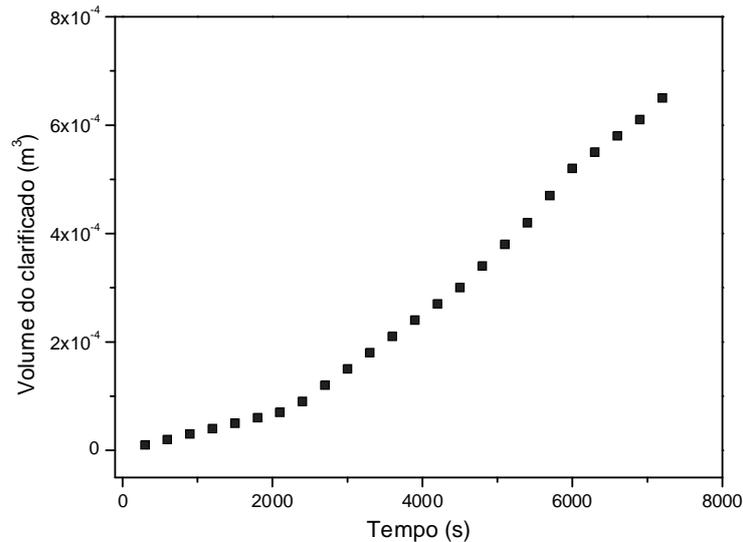


FIGURA 29: Volume do clarificado em função do tempo pelo processo FAD.

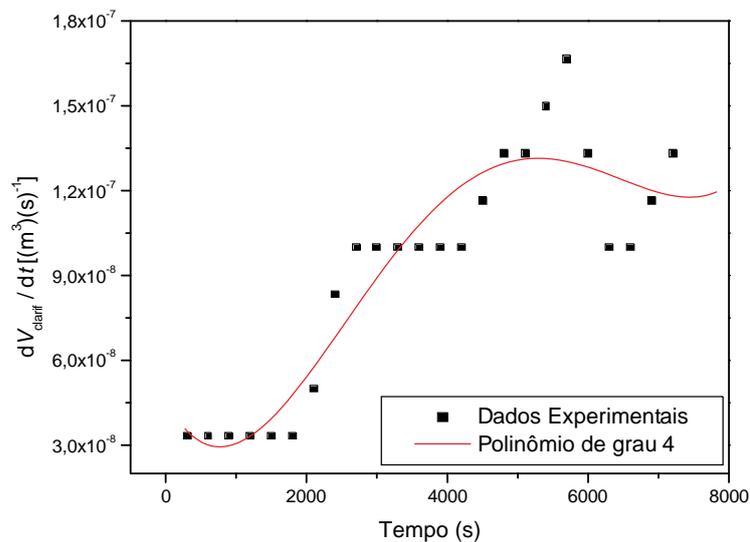


FIGURA 30: Taxa de clarificado pelo processo FAD.

NOTA I: Dados estatísticos: $R^2 = 0,872$; $SD = 1,6 \times 10^{-8}$; $p < 0,005$.

NOTA II: Equação da reta: $Y = 4,55341 \times 10^{-8} - 4,55457 \times 10^{-11} X + 3,69395 \times 10^{-14} X^2 - 6,76293 \times 10^{-18} X^3 + 3,75797 \times 10^{-22} X^4$.

Na segunda etapa para a determinação da cinética da FAD, a clarificação da calda de açúcar foi avaliada através dos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor e turbidez) em função do tempo de flotação. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 20 e nas Figuras 31, 32 e 33, respectivamente para o teor de cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função do tempo de flotação.

TABELA 20: Eficiência da flotação (ε [%]) para teor de cinzas, cor e turbidez da calda clarificada em função do tempo de flotação.

ε [%]			
Tempo (s)	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez
600	-26,2	+36,4	+76,0
1200	-26,7	+30,4	+84,4
1800	-26,7	+31,1	+93,3
2400	-27,3	+27,7	+93,5
3000	-25,6	+38,3	+82,9
3600	-27,3	+30,8	+82,9
4200	-26,2	+35,4	+85,7
4800	-27,8	+25,6	+86,2
5400	-26,2	+26,3	+86,1
6000	-27,8	+37,3	+84,8
6600	-27,8	+34,5	+93,9
7200	-28,4	+36,1	+97,7

NOTA I: Eficiência da flotação seguida de sinal positivo (+) indica que houve redução do parâmetro analisado, quando comparada com a calda não tratada, e seguida de sinal negativo (-) indica que houve aumento no parâmetro analisado.

Nos intervalos de tempo entre 1500 a 3000 s e 4200 a 5700 s (Tabela 20 e Figuras 29 e 30), pode-se observar um aumento rápido na taxa de clarificado, sendo os períodos mais rápidos do processo. Neste primeiro intervalo de tempo (1500 a 3000 s) houve a máxima remoção da cor da calda (38,3 %, 264 UI) e uma redução satisfatória na turbidez (93,5 %; 0,34 NTU), conforme apresentado anteriormente (Tabela 20 e Figuras 31 e 32). No segundo intervalo de tempo (4200 a 5700 s) houve aumento na cor e na turbidez da calda clarificada, indicando que algumas partículas dissolvidas e dispersas no meio líquido e que foram coaguladas e posteriormente flotadas no início do processo, começaram a decantar

e/ou a serem redispersas no meio líquido. Segundo Torem e Casqueira (2003), na flotação de precipitados e de coloides, a dosagem dos agentes clarificantes deve ser suficiente para formar uma camada estável e persistente de flotado, capaz de suportar os precipitados na superfície do líquido e prevenir a sua redispersão no meio ou decantação.

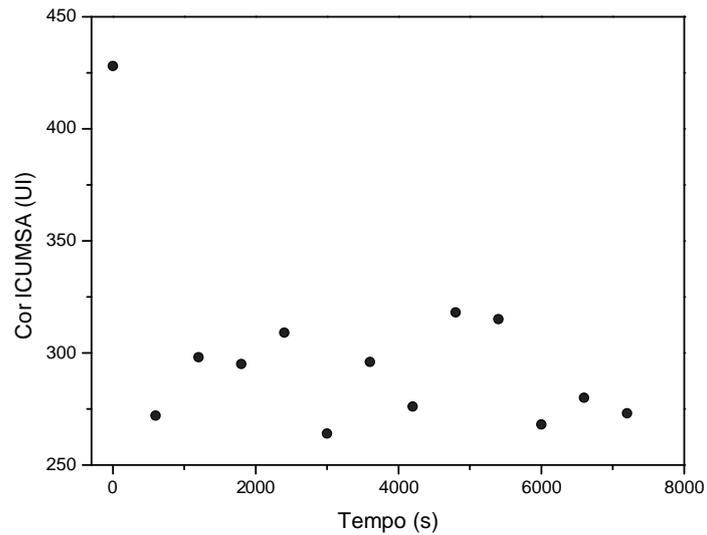


FIGURA 31: Cor ICUMSA da calda clarificada em função do tempo.

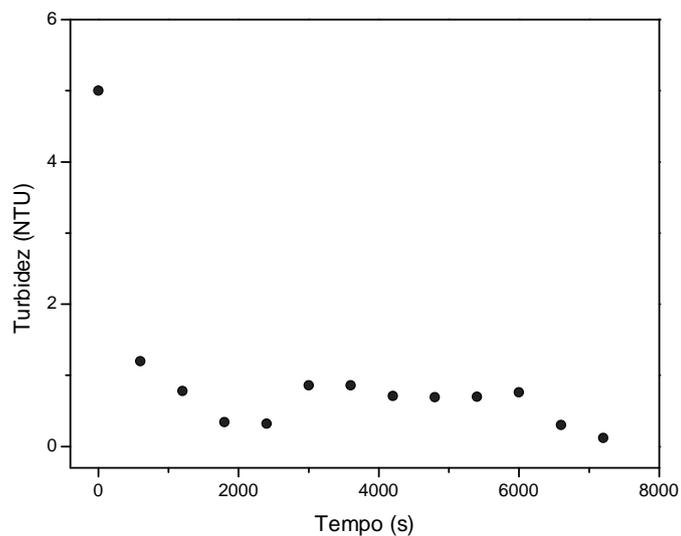


FIGURA 32: Turbidez da calda clarificada em função do tempo.

Nos minutos finais da flotação (5700 a 6300 s), houve um decréscimo na taxa de clarificado (Tabela 20 e Figuras 29 e 30), provavelmente devido à sedimentação ou redispersão no meio líquido de algumas partículas flotadas. Neste período de tempo, a calda clarificada tornou-se novamente turva (0,76 NTU) e com aumento na cor (268 UI), quando comparadas com os períodos anteriores (Tabela 20 e Figuras 31 e 32). Provavelmente, neste período de flotação houve a redispersão de algumas partículas flotadas, devido à coloração e turvação da calda clarificada. No final do processo (6300 a 7200 s), a taxa de clarificado tornou-se a ascender, obtendo-se cor de 273 UI (36,1 %) e a máxima remoção de turbidez (97,7 %, 0,12 NTU). Nesta fase final da flotação, indicou a possibilidade de flotação de mais alguns colóides, pois a máxima remoção de turbidez ocorreu no final do processo.

É interessante ressaltar que partículas dissolvidas e dispersas na calda e que foram coaguladas pelo polímero catiônico e posteriormente arrastadas pelas microbolhas de ar, permaneceram na superfície da calda por até 2 horas após o início do processo de flotação. Além disso, partículas maiores (Figura 21) foram flotadas e facilmente visualizadas, porém, após 2 horas do início do processo de flotação começaram a sedimentar. Por esta razão, a leitura da fração volumétrica da calda clarificada, e todos os ensaios experimentais foram conduzidos no tempo de 2 horas (7200 s) após o início do processo FAD.

Outro fato de grande importância foi que na segunda etapa para a determinação da cinética da FAD, nos primeiros minutos de flotação (0 a 20 min), as alíquotas coletadas da calda clarificada, para efetuar as análises físico-químicas (cinzas, cor e turbidez) havia indicativo de separação de fases em progressão.

Independente do tempo de flotação pode-se observar pela Tabela 20 e Figura 33 que o polímero catiônico contribuiu para o aumento do teor de cinzas da calda clarificada, quando comparado com a calda não tratada, não sendo removido pelo processo FAD.

Neste contexto, pode-se inferir que a máxima redução de cor da calda de açúcar foi obtida no início do processo, no tempo de 3000 s (38,3 %; 264 UI), e a máxima remoção de turbidez foi obtida no final do processo, no tempo de 7200 s (97,7 %; 0,12 NTU), quando comparada com a calda não tratada. Para as cinzas condutimétricas, pode-se concluir que o polímero catiônico contribuiu para o aumento no teor de cinzas na calda clarificada, independente do tempo de flotação.

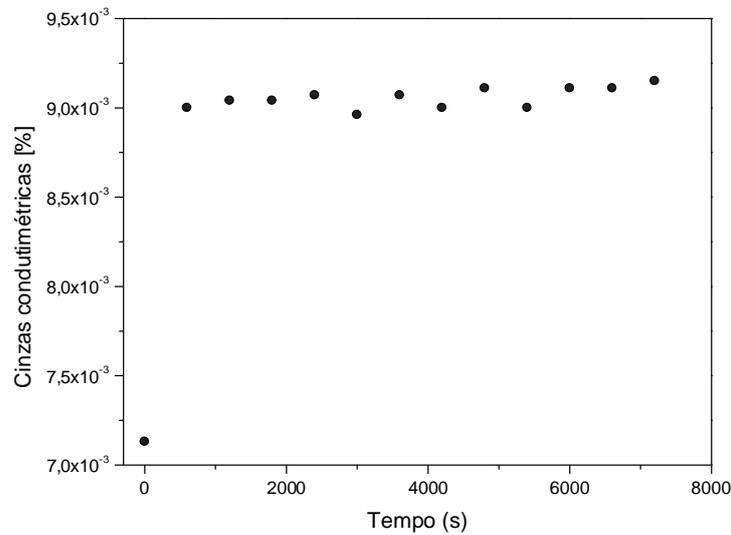


FIGURA 33: Cinzas condutimétricas da calda clarificada em função do tempo.

5.9- Modelagem para o processo FAD

A investigação da cinética de flotação foi uma ferramenta importante para o trabalho em estudo, pois auxiliou na avaliação do comportamento do polímero catiônico em função da dosagem e temperatura, através dos parâmetros físico-químicos da calda clarificada, obtida pelo processo FAD em função do tempo.

Os resultados das análises físico-químicas dos experimentos apresentados no item 5.7, sob a melhor combinação de dosagem do polímero catiônico (225 ppm) e temperatura (40 °C) foram submetidos à modelagem matemática proposta (item 4.2.8). Para os parâmetros cor e turbidez, foram aplicados os modelos para determinar a constante (k) para cada ordem cinética testada ($n = 0, 1$ e 2), por meio de ajuste dos valores experimentais originais em função do tempo. Para o parâmetro cinzas condutimétricas, não foi possível modelar os dados experimentais, devido à contribuição do polímero catiônico para o aumento no teor de cinzas na calda clarificada.

5.9.1- Método integral

As Tabelas 21 e 22 apresentam os parâmetros cinéticos de ordem 0, 1 e 2 e os respectivos dados estatísticos obtidos pelos diferentes modelos propostos pelo método integral, para turbidez e cor, respectivamente.

TABELA 21: Parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos propostos de ordem 0, 1 e 2 para turbidez pelo método integral.

Equação	ε_{∞}	$K [s^{-1}]$	R^2	SD	n
13	/	0,0009	0,497	3,73873	0
14	/	0,0020	0,587	0,32564	1
15	/	0,0007	0,550	0,13308	2
16	/	0,0009	0,497	0,14975	0
17	/	0,0020	0,587	0,01304	1
18	0,8778	0,0003	0,497	0,14975	2
19	0,1000	0,0089	0,497	0,14975	0
20	0,8736	0,0362	0,580	0,00344	1
21	0,5000	0,0036	0,545	0,29853	2
22	0,9089	99,7004	0,560	0,00236	1
23	0,9090	0,0113	0,561	0,00236	2

TABELA 22: Parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos propostos de ordem 0, 1 e 2 para cor pelo método integral.

Equação	ε_{∞}	$k [(s)^{-1}]$	R^2	SD	n
13	/	0,0289897	0,154	5545,43	0
14	/	0,0000909	0,184	4816,21	1
15	/	0,0000003	0,209	4151,46	2
16	/	0,0289897	0,154	0,03027	0
17	/	0,0000909	0,184	0,02629	1
18	0,1111	0,0000002	0,154	0,03027	2
19	0,5713	0,0507462	0,154	0,03027	0
20	0,3342	0,0361944	0,407	0,00323	1
21	0,1000	0,0000001	0,020	0,11736	2
22	0,3433	0,3432632	0,367	0,00331	1
23	0,3434	30,3157049	0,367	0,00331	2

Observando os resultados dos parâmetros cinéticos e respectivos dados estatísticos obtidos para a turbidez (Tabela 21), pode-se verificar que os dados experimentais não se ajustaram adequadamente aos modelos propostos devido aos baixos valores para os coeficientes de determinação (R^2). Embora, não sejam resultados satisfatórios para os modelos cinéticos propostos, os modelos dados pelas Equações (22) e (23), foram os que mais se aproximaram dos dados experimentais de turbidez, para o qual foram obtidos dados semelhantes, exceto pelo parâmetro k e pela ordem cinética.

Desta forma, optou-se pelo modelo dado pela Equação 23 (Figura 34), que segundo Loyola (2006), para valores baixos para a constante cinética (k), o parâmetro mais importante é dado pela eficiência de equilíbrio da flotação (ϵ_∞). Assim, para o parâmetro turbidez, aplicando o modelo dado pela Equação (22) para uma cinética de primeira ordem, obtêm-se a expressão dada pela Equação (28).

$$\epsilon(t)_{Turbidez} = 0,3433 \left(1 - \frac{1}{1 + t / 0,3432632} \right) \quad (28)$$

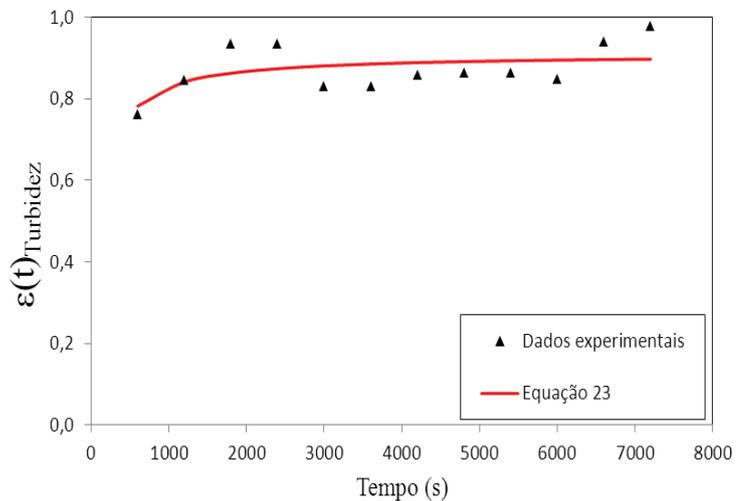


FIGURA 34: Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético (Equação 23) para turbidez da calda clarificada em função do tempo.

Observando a Tabela 22, onde são apresentados os parâmetros cinéticos para a cor, pode-se verificar que os dados experimentais não se ajustaram adequadamente aos modelos propostos devido aos baixos valores para os coeficientes de determinação (R^2). Embora, não sejam resultados satisfatórios para os modelos cinéticos propostos, o modelo que mais se aproximou aos dados experimentais de cor ICUMSA, foi o modelo representado pela Equação (20), o qual apresentou o maior valor para R^2 e o menor desvio médio (SD), quando comparado aos outros modelos.

Desta forma, optou-se pelo modelo dado pela Equação 20 (Figura 35) que, mesmo com os dados dispersos, foi obtido um ajuste satisfatório aos dados experimentais de cor. Assim, para o parâmetro cor ICUMSA, aplicando o modelo dado pela Equação (20) para uma cinética de primeira ordem, obtêm-se a expressão dada pela Equação (29).

$$\varepsilon(t)_{Cor\ ICUMSA} = 0,3342 (1 - e^{-0,0361944 t}) \quad (29)$$

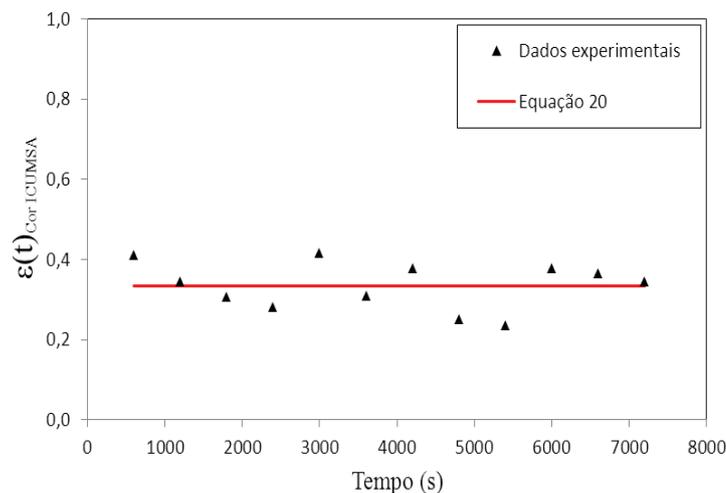


FIGURA 35: Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético (Equação 20) para cor da calda clarificada em função do tempo.

Segundo Yovanovic (2004), um comportamento cinético não linear pode ser interpretado como uma flotação de multicomponentes, onde partículas podem flotar com diferentes velocidades. Segundo o mesmo autor, a flotação é a consequência do fenômeno

de transporte macromolecular de massa por ascensão e depende da interação de diversas variáveis típicas do processo responsáveis pela alteração do meio líquido, como: (i) físicas, alteram o meio de transporte por bolhas (densidade, aeração e homogeneização da amostra com o ar); (ii) químicas, maximizam a hidrofobia do meio (pH, agentes clarificantes); (iii) hidrodinâmicas, (diferença de pressão na despressurização e transferência da amostra, fluxo volumétrico da amostra saturada com ar). Além disso, partículas coaguladas e que foram flotadas, podem estar sendo redispersas no meio líquido e/ou até mesmo sedimentando, como foi previsto anteriormente, e conseqüentemente uma grande variação nos parâmetros físico-químicos da calda clarificada em função do tempo de flotação.

5.9.1- Método diferencial

Pelo método diferencial de análise proposto não foi possível modelar devido a grande dispersão dos dados experimentais de turbidez e cor. O valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) para a turbidez foi muito baixo, demonstrando que o método integral de análise foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Portanto, não foi possível determinar os parâmetros k e n , utilizando-se o método diferencial, devido à grande dispersão dos dados experimentais de turbidez e cor.

Capítulo 6

6- CONCLUSÕES

A investigação da concentração de saturação de ar e concentração de ar dissolvido nos líquidos investigados em função das principais variáveis do processo (pressão, tempo de agitação mecânica do flotador, temperatura de operação e dosagem do polímero catiônico) foi de suma importância para o entendimento do comportamento do sistema líquido-gás da FAD e para estabelecer a melhor combinação das condições de operação para o processo FAD aplicado à clarificação da calda de açúcar.

Verificou-se que em altas pressões a quantidade de ar dissolvido aumenta consideravelmente, quando a pressão é reduzida na decompressão e transferência dos líquidos estudados, fato este que favorece a eficiência de separação de fases (sólido-líquido) e ascensão das partículas presentes no meio líquido pelo processo FAD.

A maior concentração de ar dissolvido na água deionizada a 26 °C foi de 31,7 [(mg) (L)⁻¹] na pressão de 395 kPa e tempo de agitação mecânica entre 210 a 300 s. Na calda de açúcar (66 °Brix, 26 °C), a maior concentração de ar dissolvido foi de 22,2 [(mg) (L)⁻¹] na máxima pressão de 895 kPa e tempo máximo de agitação mecânica de 300 s.

Verificou-se que a temperatura exerce grande influência na solubilidade do ar na calda de açúcar, isto é, há um decréscimo da solubilidade do ar com o aumento da temperatura. Assim, espera-se uma perda de eficiência do processo FAD conduzido em temperaturas muito elevadas. Além disso, verificou-se que a temperatura favorece a coagulação e precipitação de colóides, responsáveis pelo incremento da turbidez, cor e cinzas condutimétricas da calda clarificada, e conseqüentemente o aumento da eficiência do processo FAD, ainda que, em temperaturas mais elevadas desfavoreçam a dissolução de ar no meio líquido.

Verificou-se que a quanto maior o tempo de agitação mecânica do flotador, maior foi a concentração de ar dissolvido na calda de açúcar, devido ao melhor contato com o ar inserido no processo FAD, a qual influencia positivamente na etapa da flotação e posteriormente na separação das fases (sólido-líquido).

Os ensaios FAD utilizando diferentes dosagens do polímero catiônico (10 a 1000 ppm) para a clarificação da calda de açúcar (1º lote) a 66 °Brix, conduzidos com a máxima pressão de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s (2 h), mostrou que é possível a remoção de cor e do teor de cinzas para a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD, com as dosagens de 150 a 300 ppm, proporcionando os melhores resultados com relação à remoção de cor e teor de cinzas.

Os ensaios de FAD nas condições otimizadas (temperatura de 26, 40 e 55 °C e dosagem do polímero catiônico de 150, 225 e 300 ppm) para a clarificação da calda de açúcar (2º lote), conduzidos com pressão de 895 kPa, tempo de agitação mecânica de 300 s e tempo de separação entre as fases de 7200 s, permitiu até 36 % da remoção da cor (225 ppm à 40 °C), 100 % na redução da turbidez (150, 225 e 300 ppm à 40 °C), e aumento de 67 % no desempenho da taxa de filtrabilidade (150 ppm à 55 °C).

A melhor combinação das condições operacionais para o sucesso da clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD foi: (i) pressão de 895 kPa; (ii) tempo de agitação mecânica do flotador de 300 s; (iii) temperatura de 40 °C; (iv) dosagem de 225 ppm do polímero catiônico. Destaca-se que a dosagem do polímero depende da composição e, principalmente do teor de impurezas presentes no açúcar cristal; fato esse confirmado nos resultados apresentados pelos dois diferentes lotes de açúcares utilizados.

Os ensaios para a determinação da cinética FAD, conduzidos, sob temperatura de 40 °C e dosagem do polímero catiônico de 225 ppm, com a máxima pressão de 895 kPa, tempo de agitação de 300 s e tempo de separação entre as fases (clarificado e flotado) de 7200 s, permitiu a máxima redução de cor da calda de açúcar no início do processo (3000 s; 38,3 %; 264 UI), e a máxima remoção de turbidez foi obtida no final do processo (7200 s; 97,7 %; 0,12 NTU), quando comparada com a calda não tratada. Para as cinzas condutimétricas, o polímero catiônico contribuiu para o aumento no teor de cinzas na calda clarificada, independente do tempo de flotação.

Os dados experimentais para a turbidez e cor não se ajustaram adequadamente aos modelos cinéticos propostos, devido à grande dispersão dos dados, no entanto um modelo permitiu a simulação da turbidez (Equação 22) e um modelo para a simulação da cor (Equação 20), ambos os modelos de primeira ordem, pelo método integral. Os parâmetros cinéticos obtidos pela simulação foram: turbidez ($k = 0,3432632$; $\varepsilon(t) = 0,3433$) e cor ($k = 0,0361944$; $\varepsilon(t) = 0,3342$).

Capítulo 7

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar novas alternativas sustentáveis associadas com filtração, ultrafiltração, troca iônica para auxiliar o processo FAD, para a purificação e clarificação da calda de açúcar, com o propósito de minimizar o uso de agentes químicos, atualmente utilizados nas usinas sucroalcooleiras e refinarias brasileiras.
- ✓ Investigar o uso de outros agentes clarificantes (químicos e poliméricos), para auxiliar o processo FAD, com o propósito de aumentar a eficiência da remoção particulados no meio líquido, favorecendo na remoção de cor, turbidez e cinzas, como o uso de ácido fosfórico e o hidróxido de cálcio, para a redução e a neutralização do pH da calda a ser clarificada, para a remoção de fosfatos e o uso de polímero aniônico para remoção de partículas carregadas positivamente.
- ✓ Investigar a influência e os efeitos do pH da calda de açúcar para a coagulação de partículas suspensas e dissolvidas no processo FAD.
- ✓ Investigar o efeito do uso de concentrações mais baixa (< 66 °Brix) da calda de açúcar para a remoção de sólidos suspensos finos, geralmente responsáveis pela turbidez, com o propósito de aumentar a eficiência da clarificação pelo processo FAD.
- ✓ Investigar a distribuição de tamanho das microbolhas, partículas e aglomerados formados (microbolhas de ar + partículas coaguladas) formados após a despressurização e transferência da calda de açúcar saturada de ar.
- ✓ Investigar o processo de FAD sob o ponto de vista do flotado e determinação das condições operacionais que favorecem a eficiência de remoção de particulados.

Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, C. M. **Clarificação de suco de laranja “corewash” por processo de flotação auxiliado por enzimas pectinolíticas e agentes clarificantes**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2009.

ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. Recife: Ed. UFPE, 2009. 275 p.

ARAYA-FARIAS, M. et al. Clarification of apple juice by eletroflotation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Canadá, v. 9, n. 3, p. 320-327, 2008.

BAIKOW, V.E. **Manufacture and refining of raw cane sugar**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. 588 p. (Sugar Serie)

BENNETT, M. C. Flocculation technology in sugar manufacture. **Sugar Industry Technologists**, Canadá, 34, p. 22-33, 1975.

BOURZUTSCHKY, H. C. C. Color formation and removal: options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 7, p. 545-553, 2005.

BRASIL. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 21 dez. 2010a.

_____. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Fabricação do açúcar**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 2 jan. 2011.

_____. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Qualidade da matéria prima**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 23 nov. 2010b.

BROŽEK, M; MŁYNARCZYKOWSKA, A. Application of the stochastic model for analysis of flotation kinetics with coal as an example. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, n. 40, p. 31-44, 2006.

CAPPONI, F. et al. Flotação em coluna modificada de precipitados adsorventes de metais pesados. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20, 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Tratamento de Efluentes, 2004. p. 477-484.

CARPANEZI, E. L. **Relatório interno da refinaria: processos**. Guapiaçú: Usina Guarani, 2010. 44 p.

CASTRO, S. B. C.; ANDRADE, S. A. C. **Tecnologia do açúcar**. Pernambuco: Ed. Universitária UFPE, 2007. 382 p.

CÉSAR, M. A. A.; SILVA, F. C. **A cana-de-açúcar como matéria prima para a indústria sucroalcooleira**. Piracicaba: ESALQ, 1993. 108 p.

CHOU, C. C. et al. SAT process as a replacemant for sulfitation in mill white sugar production. **International Sugar Journal**, London, v. 108, n. 1289, p. 247-253, 2006.

COPERSUCAR. **Clarificação**. São Paulo: Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, [199-?]. 58 p.

_____. Fundamentos dos processos de fabricação de açúcar e álcool. **Série Industrial**. Centro de Tecnologia Copersucar - Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, São Paulo, v. 20, p. 1-12, 1999.

_____. **Manual de controle químico da fabricação do açúcar**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar - Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 2005a.

_____. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos**. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar - Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 2005b.

_____. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos**. 2. ed. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar - Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 2009.

_____. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos**. 5. ed. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar - Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 2011.

_____. **Processo de fabricação de açúcar: parte I**. Apostila do curso de Engenharia Açucareira. Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 1987.

_____. **Sugar Cane**. Disponível em: <<http://www.copersucar.com.br>>. Acesso em: 27 dez. 2010.

COUTO, H. J. B. *et al.* Dissolved air flotation technique for oily effluent treatment. In: MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING (EMPROMER), 4, 2005, Angra dos Reis. **Anais...** Angra dos Reis: EQ/UFRJ, 2005. p. 1-9.

COSAN. **Açúcar: inovação e pioneirismo**. Disponível em: <<http://www.cosan.com.br>>. Acesso em: 2 jan. 2011.

DELGADO, A. A.; CEZAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1990. 1061 p. (Publicação, 54354).

_____. *et al.* **Curso de tecnologia do açúcar de cana: teórico e prático**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1971. 226 p.

EDZWALD, J. K. et al. Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. **Journal American Water Works Association**, Canadá, v. 84, n. 3, p. 92-100, 1992.

_____; WINGLER, B. J. Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae. **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua**, London, v. 39, p. 24-35, 1990.

ENGENHO NOVO. **Clarificação de xarope por flotação**. Disponível em: <<http://www.engenhonovo.com>>. Acesso em: 28 jan. 2010.

FLOGER, H. S. **Elementos de ingeniería de las reacciones químicas**. 3. ed. México: Pearson Educación, 2001, 583 p.

GENDA, A. **Coagulação**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/REDUC, 1991.

GHARSALLAOUI, A. et al. Relationships between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 106, p. 1443-1453, 2008.

GILLET, T. R. Color y no-azucres coloreados. In: HONIG, P. (Ed). **Principios de tecnología azucarera**. México: Continental, 1969. p. 205-264.

GRUPO FARIAS. **Açúcar**: mercado interno e externo. Disponível em: <<http://www.grupofarias.com.br>>. Acesso em: 2 jan. 2011.

HARLOFF, W. H. T.; SCHMITH, H. **La fabricacion de azucar blanco en los ingenios**. Londres: Normam Rodger, 1914. 134 p.

HONIG, P. **Las lecitinas en los guarapos y sus efectos sobre la clarification**. Mems. Asoc. Téc. Azuc. Cuba: Habana, 1953.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. São Paulo: Mestre Jou, 1977a. 544 p.

_____. **Manual da engenharia açucareira**. 2. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1977b. 1198 p.

JALES MACHADO S. A. **Açúcar**. Goianésia, Goiás. Disponível em: <<http://www.jallesmachado.com.br>>. Acesso em: 2 jan. 2011.

JENKINS, G. H. **Introduction to cane sugar technology**. Amsterdam: Elsevier, 1966. 478 p.

KING, R. P. **Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems**. Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001. cap. 9, p. 290-348.

KOBLITZ, M. G. B. **Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça**. 1998. 85 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

LEA, A. G. H. Apple juice. In: ASHURST, P. R. (Ed.). **Production and packaging of non-carbonated fruit juices and beverages**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 153-196.

LEME JÚNIOR, J.; BORGES, J. M. **Açúcar de cana**. Viçosa: UREMG, 1965. 328 p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3 ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2000. 562 p.

- LOYOLA, L. M. **Avaliação do Desempenho da Mini Planta-Piloto de Flotação da CVRD: Estudo Comparativo com Plantas Industriais**. 2006. 156 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- MARAFANTE, L. J. **Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar**. São Paulo: Ícone, 1993. 148 p.
- MATHUR, R. B. L. **Handbook of cane sugar technology**. New Delhi: Oxford & IBH, 1975. 498 p.
- MEADE, G. P. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 9. ed. New York: John Wiley, 1963. 845 p.
- _____; CHEN, J. C. P. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 10. ed. New York: John Wiley, 1977. 947 p.
- NALCO. **Procedimento nº LAB-FQ_S009: determinação potenciométrica de pH**. Nalco Company América Latina, 2003. 5 p.
- NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas**. São Paulo: Artmed, 2002.
- NOVAMERICA. **Especificações do açúcar refinado amorfo e açúcar refinado granulado**. Disponível em: <<http://www.novamerica.com.br>>. Acesso em: 4 jan. 2011.
- ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. 294 p.
- PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel, 1989. 245 p.
- PERK, C. G. M. **The manufacture of sugar from sugarcane**. Durban: South Africa, 1973. 212 p.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. Tradução H. Macedo *et al.* 5. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
- PROSUCAR. **Manual interno da refinaria: tratamento do caldo**. Piracicaba, 2005. 39 p.
- REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlim: Bartens, 2007. 768 p.
- RIBEIRO, P. R. **A usina de açúcar e sua automação**. 2. ed. Araçatuba: SMAR - Divisão Açúcar e Álcool, 2003. 151 p.
- RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Edgard Blucher, 2009. 352 p.
- RODRIGUES, R. T. et al. **Nova técnica para avaliação da distribuição de tamanho de bolhas na flotação**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Departamento de Engenharia de Minas. Disponível em: <<http://www6.ufrgs.br/>>. Acesso em: 5 ago. 2009.

RUBIO, J. et al. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: avances y aplicaciones en la flotación por aire disuelto. **Minerales**, Chile, v. 57, n. 243, p. 21-28, 2001.

_____; MATIOLO, E. Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de Águas Poluídas. In: PRÊMIO JOVEM CIENTISTA, 19, 2003, Porto Alegre. **Anais eletrônicos**... Porto Alegre: UFRGS, 2003. Disponível em: <<http://www.aquaflot.com.br>>. Acesso em: 5 ago. 2009.

SILVEIRA, B. I. **Cinética química das reações homogêneas**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1996. 172 p.

SINDOU, E. et al. Effect of juice clarification by flotation on the quality of white wine and orange juice and drink: Short Communication. **Czech Journal Food Sciences**, Czech Republic, v. 26, n. 3, p. 223-228, 2008.

SKILLS QUÍMICA. **Linha FLOERGER**. SNF FLOERGER, 1998. 8 p.

SPENCER, G. L.; MEADE, G. P. **Manual del azúcar de caña**: para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. Tradução Mario G. Menocal. Barcelona: Montaner & Simon, 1967. 940 p.

_____. **Manual del azúcar de caña**. Barcelona: Montaner & Simon, 1967. 946 p.

TANAC. **TANFLOC**: coagulante/floculante de origem vegetal. Rio Grande do Sul: TANAC, 2009. 102 p.

TAUPIER, L. O. G.; RODRÍGUES, G. G. A cana-de-açúcar. In: INSTITUTO CUBANO DE PESQUISA DOS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR (ICIDCA). **Manual dos derivados da cana-de-açúcar**: diversificação, matérias primas, derivados do bagaço, derivados do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília, DF: ABIPTI, 1999. 474 p.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. Flotação aplicada a remoção de metais pesados. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 28. 75 p., 2003.

UNIÃO. **Conheça o açúcar**: como é feito. Açúcar União. Disponível em: <<http://www.ciauniao.com.br>>. Acesso em: 3 fev. 2010.

WALFORD, S. N. Composition of cane juice. **South African Sugar Technologists Association**, South Africa, n. 70, p. 265-266, 1996.

WASHBURN, E. W. **International critical tables**. New York: McGraw-Hill, 1928. v. 3, p. 297.

YOVANOVIC, A. P. **Engenharia da concentração de massa por flotação**: fundamentos da flotação. Belo Horizonte, 2004. v. 1, 291 p.

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 13/07/2012.

Assinatura