

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo desta tese  
será disponibilizado somente a partir  
de 11/07/2019.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de São José do Rio Preto

Leandra Cristina Crema Cruz

Clarificação da calda de açúcar por flotação com ar dissolvido e  
caracterização das microbolhas, partículas e aglomerados formados

São José do Rio Preto  
2017

Leandra Cristina Crema Cruz

Clarificação da calda de açúcar por flotação com ar dissolvido e  
caracterização das microbolhas, partículas e aglomerados formados

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em 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.

Financiadora: CAPES – DS

Orientador: Prof. Dr. Roger Darros Barbosa

São José do Rio Preto  
2017

Crema-Cruz, Leandra Cristina.

Clarificação da calda de açúcar por flotação com ar dissolvido e caracterização das microbolhas, partículas e aglomerados formados/  
Leandra Cristina Crema Cruz. -- São José do Rio Preto, 2017  
197 f. : il.

Orientador: Roger Darros Barbosa

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Flotação 3. Flotação por ar dissolvido.  
4. Cana-de-açúcar. 5. Clarificação. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 637.146

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Leandra Cristina Crema Cruz

Clarificação da calda de açúcar por flotação com ar dissolvido e  
caracterização das microbolhas, partículas e aglomerados formados

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutora em 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.

Financiadora: CAPES – DS

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Roger Darros Barbosa  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho  
UNESP – Araraquara

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lina María Grajales Agudelo  
UFT – Palmas

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi  
UNESP – São José do Rio Preto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Regina Nicoletti Telis  
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto  
11 de julho de 2017

*Dedico este trabalho aos meus amores incondicionais...*

*Pedro Alexandre, pelo seu amor, amizade, paciência,  
compreensão e pelo apoio em todas as minhas decisões,  
e, Miguel Antonio por completar minha vida;*

*Meus pais, Rubéns e Ozeny, pelo auxílio, incentivo, amor  
e ensinamentos recebidos durante toda a minha vida.*

*Amo todos vocês!*

## AGRADECIMENTOS

*Durante o desenvolvimento da tese, 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:*

*“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 e, principalmente, pela constante disponibilidade, paciência e amizade;*

*À Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, que proporcionou oportunidade e infra-estrutura necessária para realização dessa pesquisa;*

*À Universidade Federal do Tocantins – UFT e ao colegiado da área de Ciências Exatas e Biotecnológicas do Campus Universitário de Gurupi que permitiram o meu afastamento das atividades acadêmicas para concretização e conclusão dos experimentos e projeto de pesquisa;*

*À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro com bolsa de estudo;*

*Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) que de alguma forma contribuíram para este trabalho; especialmente ao Prof. João Cláudio Thoméo e Prof<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro por compartilhar seus equipamentos.*

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

*Aos professores João Roggieiro Neto do departamento de Biofísica Molecular e à prof<sup>a</sup>. Márcia Peres dos Santos Cabrera do departamento de Química Ambiental por ter cedido o uso de um de seus equipamentos e pela constante disponibilidade e auxílio nos experimentos.*

*À Bruna Cirillo Munhóz pela amizade, paciência, dedicação e auxílio nos experimentos.*

*À Usina Santa Isabel, unidade de Mendonça, S.P., representada pelo Sr. Rodrigo Topan, por ter cedido uma das matérias primas para essa pesquisa;*

*À Skill Química, representada pelo Sr. Henrique e Sra. Renata, pelas informações e amostras fornecidas da linha Flonex<sup>®</sup> (SNF Floerger).*

*À Brenntag Química Brasil representada pelo Sra. Rosimeire Salles P. Harada, pelas informações e amostras fornecidas do Praestol<sup>TM®</sup> da linha Solenis;*

*À Basf AS representada pelo Sr. Gustavo Henrique Fernandes, da área de tratamentos de água (EVW – químicos de performance), pelas informações e amostras fornecidas da linha Magnafloc<sup>®</sup> (Quimil);*

*A todos os colegas de laboratório, pela amizade, compreensão, colaboração, incentivo, paciência e descontração;*

*Aos integrantes da banca examinadora de minha qualificação e defesa, Prof. Vanildo Luiz Del Bianchi, Prof. Cláudio Lima de Aguiar, Prof. Elias de Souza Monteiro Filho, Prof<sup>a</sup>. Lina María Grajales Agudelo e Prof<sup>a</sup>. Vânia Regina Nicoletti Telis pelas observações e contribuições;*

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

*“A teoria é quando se sabe tudo,  
mas nada funciona. A prática é  
quando tudo funciona, mas  
ninguém sabe porque.”  
(Albert Einstein)*

## RESUMO

A flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido aplicada como auxiliar no processo de clarificação da calda de açúcar cristal dissolvido em água nas refinarias brasileiras. Contudo, dados sobre a efetividade do processo ainda são bastante escassos, sendo necessário o aprimoramento e desenvolvimento de novas técnicas para melhorar a eficiência da clarificação. Foi desenvolvida uma técnica de amostragem e aquisição de imagem em tempo real durante o processo de separação das fases (clarificado e flotado), combinando microscopia e análise digital, para a análise da distribuição de tamanho das microbolhas e aglomerados formados, a qual demonstrou ser eficaz na detecção dos objetos circulares (microbolhas) e irregulares (aglomerados). O tamanho (25 a 45  $\mu\text{m}$ ) e a quantidade das microbolhas (6 a 36 microbolhas  $\text{mm}^{-2}$ ) aumentaram com o aumento da pressão (495, 695 e 895 kPa) e altura na coluna de separação de fases (0,045, 0,090, 0,135, 0,180 e 0,225 m), favorecendo a clarificação por FAD. A eficiência da clarificação por FAD da calda de açúcar com diferentes graus de impurezas (99,8 e 99,1°Z) foi avaliada com base na análise das variáveis operacionais: agentes auxiliares de clarificação em diferentes dosagens, como o ácido fosfórico, hidróxido de cálcio, um surfactante catiônico, três floclulantes aniônicos, cinco diferentes temperaturas (25, 40, 55, 70 e 85°C), e, em condições fixas de concentração de sólidos solúveis da calda (65°Brix) e condições do saturador (895 kPa e 300 s de agitação mecânica). As respostas aos tratamentos foram analisadas em termos de cor, turbidez, filtrabilidade, cinzas condutimétricas, tempo de separação de fases e volume de flotado. As melhores condições operacionais para a FAD para a clarificação da calda de açúcar cristal especial (99,8°Z) foram obtidas na temperatura de 70°C, 600 ppm do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5°Be do sacarato de cálcio para correção do pH a 7,3, 150 ppm do surfactante catiônico Flonex<sup>®</sup> 7080 SI e 5 ppm do floclulante aniônico Flonex<sup>®</sup> 9051 SI, proporcionando excelentes resultados de cor (75,2% de redução), turbidez (81,6% de redução), filtrabilidade (41,8% de aumento), cinzas condutimétricas (32,6% de aumento), tempo de separação de fases (clarificado e flotado) (1800 s) e baixo volume de flotado (328 mL). Na

clarificação da calda de açúcar cristal bruto *VHP* (99,1°Z) a 40°C, contendo maior teor de impurezas e coloração, aplicando a mesma dosagem de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (600 ppm) e sacarato de cálcio (5°Be), as melhores condições ocorreram em maior dosagem do surfactante catiônico (525 ppm) e do floculante aniônico (10 ppm), com menores reduções de cor e turbidez. O potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas também foram investigados, na ausência e presença dos agentes clarificantes, e os resultados demonstraram mudanças nas propriedades superficiais das partículas coloidais, considerável aumento na adsorção das cargas positivas do surfactante catiônico com o aumento da pureza em sacarose nas caldas de açúcar avaliadas. A máxima aglomeração de partículas foram obtidas próximas do ponto de maior instabilidade (+3,5 mV), com aumento significativo no tamanho das partículas (de 0,176 para 1,663 μm), para a calda de açúcar especial, nas melhores condições operacionais, observando-se grandes diferenças nos tamanhos das partículas formadas sem flotação (1,663 μm) e dos aglomerados formados na clarificação por flotação (140 μm). Os resultados demonstraram que a eficiência da clarificação da calda de açúcar está diretamente relacionada com a composição do açúcar cristal usado como matéria prima e com os tratamentos físico-químicos aplicados para auxiliar o processo de clarificação por FAD. Sugere-se que as operações de refino sejam otimizadas em função da matéria prima, adequando-se às condições operacionais e aos agentes auxiliares de clarificação, para proporcionar redução nos custos industriais e melhor qualidade do açúcar final produzido.

Palavras-chave: Tecnologia de alimentos. Flotação. Flotação por ar dissolvido. Cana-de-açúcar. Clarificação.

## **ABSTRACT**

*Dissolved air flotation (FAD) has been applied as an auxiliary step in the clarification process of crude crystal sugar dissolved in water in Brazilian refineries. However, data on the effectiveness of the process are still very scarce, and it is necessary to improve and develop new techniques for better clarification efficiency. A technique for real time image sampling and acquisition during phase separation (clarified and floated particles) was developed, combining microscopy and digital analysis for the size distribution of microbubbles and formed clusters, which proved to be effective in the detection of circular (microbubbles) and irregular objects (agglomerates). The size (25 a 45  $\mu\text{m}$ ) and the number of the microbubbles (6 a 36 bubbles  $\text{mm}^{-2}$ ) increased with increasing pressure (495, 695 and 895 kPa) and with the height of the phase separation column (0.045, 0.090, 0.135, 0.180 and 0.225 m), favoring FAD clarification. The efficiency of the FAD clarification of sugar syrup with different degrees of impurities (99.8 and 99.1°Z) was evaluated based on the analysis of the operational variables: clarifying auxiliary agents in different dosages, such as phosphoric acid, calcium hydroxide, a cationic surfactant, three anionic flocculants, five different temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C), at fixed conditions of syrup soluble solids concentration of 65°Brix, pressure and saturator conditions (895 kPa and 300 s of mechanical agitation). The responses to the treatments were analyzed in terms of color, turbidity, filtrability, conductivity ash, separation time and the floating floc blanket volume. The best operating conditions for the clarification of the sugar syrup, made from special crystal sugar (99,8°Z) dissolved in water, were obtained at the temperature of 70°C, 600 ppm  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pH adjusted to 7.3 using 5°Be of calcium saccharate, 150 ppm of the cationic surfactant Flonex<sup>®</sup> 7080 SI and 5 ppm of anionic flocculant Flonex<sup>®</sup> 9051 SI, resulting in 75.2% color reduction, 81.6% turbidity reduction, 41.8% increase on filtrability, 32.6% increase on conductivity ash, phase (clarified syrup and floating flocs) separation time (1800 s) and floating floc blanket volume (328 mL). For the sugar syrup, made from VHP crude crystal sugar (99,1°Z) dissolved in water, containing higher contents of impurities and color, at 40°C, and at the same dosage of  $\text{H}_3\text{PO}_4$*

*(600 ppm) and calcium saccharate (5°Be), the best conditions were at higher dosages of the cationic surfactant (525 ppm) and of the anionic flocculant (10 ppm), with lesser reductions on color and turbidity. Zeta potential, electrical conductivity and particle size were also investigated; which results showed changes in the surface properties of the colloidal particles, a considerable increase in the adsorption of the cationic surfactant positive charges with the increase in sucrose purity in the syrup samples. Maximum particle agglomeration was obtained near the point of maximum instability (+3.5 mV), with a significant increase in particle size (from 0.176 to 1.663  $\mu\text{m}$ ), for the sugar syrup made from special crystal sugar under the best operational conditions. Large differences were observed in the shape of the particles formed without flotation (1.663  $\mu\text{m}$ ) and of the agglomerates formed in clarification by FAD (140  $\mu\text{m}$ ). The results showed that the clarification efficiency of the sugar syrup is directly related to the composition of the crystal sugar used as raw material and to the physical-chemical treatments applied as auxiliary on the FAD clarification process. It is suggested that the refining operations be optimized according to the raw material, adjusting to the operational conditions and the auxiliary clarifying agents, to provide reduction in the industrial costs and better quality of the final sugar produced.*

*Keywords: Food Technology. Flotation. Dissolved air flotation. Sugar cane. Clarification.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	Fluxograma do processo de refino do açúcar de cana-de-açúcar. . . .	41
<b>Figura 2</b>	Estrutura química do copolímero de poliacrilamida. . . . .	47
<b>Figura 3</b>	Diagrama da cadeia de poliacrilamida (a) estendida em água pura, (b) em colapso devido à presença de eletrólitos. . . . .	48
<b>Figura 4</b>	Estrutura química das aminas (a) primária, (b) secundária, (c) terciária e (d) quaternária. . . . .	50
<b>Figura 5</b>	(a) Adsorção e agregação (formação de micelas) do surfactante catiônico na interface sólido-líquido de partículas hidrofílicas carregadas negativamente, e, (b) anexação das bolhas inseridas no processo de flotação com as partículas adsorvidas pelo surfactante. .	51
<b>Figura 6</b>	Fenômenos de (a) colisão e adesão, (b) formação e coalescência de bolhas, (c) aprisionamento, (d) captura e arraste de partículas por bolhas. . . . .	60
<b>Figura 7</b>	Carga e variação do potencial elétrico nas proximidades de uma partícula coloidal. . . . .	62
<b>Figura 8</b>	Potencial <i>zeta</i> em função da concentração iônica. . . . .	65
<b>Figura 9</b>	Diagrama esquemático do mecanismo de “pontes” por precipitação com fosfato de cálcio. (a) Ligação de íon $\text{Ca}^{2+}$ com a partícula de impureza presente. (b) Ligação entre íons cálcio-impureza com fosfato, formados na floculação primária. . . . .	71
<b>Figura 10</b>	Diagrama esquemático da floculação secundária com a ligação de partículas de impurezas com as unidades de acrilato de sódio na cadeia de poliacrilamida. . . . .	72
<b>Figura 11</b>	Diagrama esquemático da ligação de flocos primários na cadeia de poliacrilamida formando a floculação secundária. . . . .	72
<b>Figura 12</b>	Diagrama esquemático da ligação de flocos primários e flocos coagulados pelo surfactante catiônico na cadeia de poliacrilamida formando um floco secundário maior. . . . .	73
<b>Figura 13</b>	(a) Fotografia do flotador (saturador de ar) de bancada no suporte; (b) Flotador acoplado ao agitador mecânico. . . . .	78
<b>Figura 14</b>	Esquema do flotador (saturador de ar) acoplado no agitador mecânico e seta indicativa de movimento. . . . .	78
<b>Figura 15</b>	(a) Funil de separação, tipo pêra, cônico com e sem graduação volumétrica; (b) Funil de separação cilíndrico com graduação volumétrica. . . . .	79

<b>Figura 16</b>	Célula coletora para captura das imagens de microbolhas, e aglomerados: (a) vista superior e (b) desenho esquemático com vista superior e dimensões internas do canal livre. . . . .	80
<b>Figura 17</b>	Coluna de separação de fases (clarificado e flotado): (a) coluna, em detalhe o cotovelo e (b) desenho esquemático com dimensões e espaçamento entre os cinco pontos de amostragem, igualmente distanciados (0,045 m). . . . .	81
<b>Figura 18</b>	Montagem experimental da coluna de separação de fases (clarificado e flotado) acoplada ao microscópio, em detalhe as dimensões internas do canal livre da célula coletora e da coluna cilíndrica com os cinco pontos de amostragem. . . . .	82
<b>Figura 19</b>	Sistema completo para a visualização e aquisição de imagens de microbolhas e aglomerados formados durante o processo FAD; em detalhe o conjunto de conectores, válvulas e célula coletora sobre a platina do microscópio. . . . .	86
<b>Figura 20</b>	Fluxograma dos ensaios de FAD para a aquisição das imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas). . . . .	88
<b>Figura 21</b>	(a) Imagem típica original de microbolhas capturada pelo sistema experimental e etapas de processamento das imagens digitais: (b) microbolhas contrastadas em preto com o fundo branco, (c) microbolhas contrastadas em branco com o fundo preto, (d) remoção dos “buracos” presentes nas microbolhas. . . . .	92
<b>Figura 22</b>	(a) Detecção e reconhecimento dos objetos pelo <i>software</i> e (b) separação das microbolhas por ordem decrescente das imagens de microbolhas. . . . .	94
<b>Figura 23</b>	(a) Imagem típica original de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) capturados pelo sistema experimental e etapas de processamento: (b) ajuste dos níveis de contraste; (c) reajuste dos níveis de contraste; (d) segmentação; e (e) tratamento da imagem. . . . .	95
<b>Figura 24</b>	Fluxograma dos ensaios de FAD para avaliação da eficiência da clarificação com base nos parâmetros físico-químicos da calda não tratada e calda clarificada. . . . .	97
<b>Figura 25</b>	Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 495 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m. . . . .	118

<b>Figura 26</b>	Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 695 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m. ....	118
<b>Figura 27</b>	Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 895 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m. ....	119
<b>Figura 28</b>	Distribuição de frequência relativa para os diâmetros médios das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão. ....	122
<b>Figura 29</b>	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> ( $d_{32}$ ) para a distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e altura relativa na coluna de separação de fases. ....	123
<b>Figura 30</b>	Velocidade média das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e altura relativa na coluna de separação de fases. ....	123
<b>Figura 31</b>	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. ....	127
<b>Figura 32</b>	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. ....	128
<b>Figura 33</b>	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. ....	130
<b>Figura 34</b>	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. ....	131
<b>Figura 35</b>	Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. ....	133
<b>Figura 36</b>	Imagem ao final do processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) na concentração de 5,0°Be do sacarato de cálcio, para as três dosagens do $H_3PO_4$ : (a) 200 ppm; (b) 400 ppm; (c) 600 ppm; com seta indicativa dos volumes de flotado. ....	133
<b>Figura 37</b>	Potencial <i>zeta</i> da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função do pH. ....	135

<b>Figura 38</b>	Potencial <i>zeta</i> em função da dosagem do surfactante catiônico para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ). Linhas contínuas traçadas para facilitar a leitura. . . . .	138
<b>Figura 39</b>	Condutividade elétrica da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) em função da dosagem do surfactante catiônico. Linhas contínuas traçadas para facilitar a leitura. . . . .	139
<b>Figura 40</b>	Tamanho das partículas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) em função da dosagem do surfactante catiônico. . . . .	140
<b>Figura 41</b>	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	144
<b>Figura 42</b>	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	145
<b>Figura 43</b>	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	146
<b>Figura 44</b>	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	148
<b>Figura 45</b>	Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) resultante da clarificação por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	149
<b>Figura 46</b>	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	153
<b>Figura 47</b>	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	153
<b>Figura 48</b>	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	155

<b>Figura 49</b>	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	155
<b>Figura 50</b>	Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	156
<b>Figura 51</b>	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	160
<b>Figura 52</b>	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	161
<b>Figura 53</b>	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. .	161
<b>Figura 54</b>	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	162
<b>Figura 55</b>	Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	163
<b>Figura 56</b>	Cinzas condutimétricas da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	166
<b>Figura 57</b>	Cor ICUMSA da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	167
<b>Figura 58</b>	Turbidez da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. ....	168

<b>Figura 59</b>	Filtrabilidade da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. . . . .	168
<b>Figura 60</b>	Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. . . . .	169
<b>Figura 61</b>	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	175
<b>Figura 62</b>	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	177
<b>Figura 63</b>	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	177
<b>Figura 64</b>	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	178
<b>Figura 65</b>	Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	179
<b>Figura 66</b>	Imagens dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C e pressão de 895 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m. . . . .	182
<b>Figura 67</b>	Distribuição de frequência relativa para os diâmetros médios dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases. . . . .	183

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Principais componentes do caldo de cana-de-açúcar em relação aos sólidos. . . . .	35
<b>Tabela 2</b>	Classificação das partículas dispersas no caldo de cana-de-açúcar. . . . .	36
<b>Tabela 3</b>	Concentração de cátions e ânions no caldo de cana. . . . .	37
<b>Tabela 4</b>	Classificação dos tipos de açúcares a partir do caldo de cana. . . . .	39
<b>Tabela 5</b>	Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e o potencial <i>zeta</i> . . . . .	64
<b>Tabela 6</b>	Tratamentos químicos para auxiliar na clarificação por FAD da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ). . . . .	98
<b>Tabela 7</b>	Concentração de sacarose em função dos sólidos solúveis totais (°Brix) da amostra corrigida com a solução MOPS. . . . .	101
<b>Tabela 8</b>	Planejamento experimental para determinação da distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD para cada posição da coluna de separação de fases em função da pressão do flotador. . . . .	104
<b>Tabela 9</b>	Planejamento experimental para a determinação da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração do sacarato de cálcio para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. . . . .	105
<b>Tabela 10</b>	Planejamento experimental para a medida da eletromobilidade das partículas presentes na Calda A (Açúcar Cristal Especial). . . . .	106
<b>Tabela 11</b>	Planejamento experimental para a determinação do potencial <i>zeta</i> , condutividade elétrica e tamanho de partículas presentes na Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) em função da dosagem do surfactante catiônico. . . . .	108
<b>Tabela 12</b>	Planejamento experimental para a determinação da dosagem do surfactante catiônico para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) por FAD, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	109
<b>Tabela 13</b>	Planejamento experimental para a determinação da dosagem do surfactante catiônico para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	110
<b>Tabela 14</b>	Planejamento experimental para avaliação dos flocculantes aniônicos e determinação da dosagem para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	111

<b>Tabela 15</b>	Planejamento experimental para avaliação da dosagem do floculante aniônico para a clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	112
<b>Tabela 16</b>	Determinação do potencial <i>zeta</i> , condutividade elétrica e tamanho de partículas para as melhores condições operacionais determinadas para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. . . . .	113
<b>Tabela 17</b>	Condições operacionais para cada variável independente para avaliar a influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. . . . .	114
<b>Tabela 18</b>	Planejamento experimental para avaliar a influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. . . . .	114
<b>Tabela 19</b>	Características das caldas de açúcar a 65°Brix, preparadas a partir da dissolução dos açúcares cristais em água. . . . .	117
<b>Tabela 20</b>	Efeitos da pressão e posição na coluna de separação de fases nos diâmetros, quantidades e áreas superficiais médias das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C. . . . .	119
<b>Tabela 21</b>	Diâmetros, quantidades e áreas superficiais totais médias das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e posição na coluna de separação de fases. . . . .	120
<b>Tabela 22</b>	Faixa de tamanho das bolhas geradas no processo FAD em função da pressão para alguns segmentos industriais. . . . .	124
<b>Tabela 23</b>	Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem do $H_3PO_4$ e concentração do sacarato de cálcio. . . . .	125
<b>Tabela 24</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem de $H_3PO_4$ e da concentração de sacarato de cálcio. . . . .	126
<b>Tabela 25</b>	Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) sacarato de cálcio. . . . .	142
<b>Tabela 26</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	143

<b>Tabela 27</b>	Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	151
<b>Tabela 28</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	152
<b>Tabela 29</b>	Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	158
<b>Tabela 30</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	159
<b>Tabela 31</b>	Parâmetros físico-químicos da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	165
<b>Tabela 32</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) por FAD para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	165
<b>Tabela 33</b>	Potencial <i>zeta</i> , tamanho de partículas e condutividade elétrica da Calda A nas melhores condições de tratamentos pelos agentes clarificantes para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) antes de submetê-la ao processo FAD. . . . .	171
<b>Tabela 34</b>	Efeitos da temperatura nas respostas dos parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	174
<b>Tabela 35</b>	Eficiência média ( $\epsilon$ ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex <sup>®</sup> 9051). . . . .	174

<b>Tabela 36</b>	Condições operacionais determinadas experimentalmente para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i> ) pelo processo FAD. . . . .	181
<b>Tabela 37</b>	Tempos de separação de fases na FAD em função dos agentes clarificantes e caldas de açúcar determinados experimentalmente. . . .	182
<b>Tabela 38</b>	Diâmetros e quantidades médias dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases. . . . .	183
<b>Tabela 39</b>	Diâmetros médios das microbolhas associadas aos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases. . . . .	185

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Leitura de absorvância da solução	(adimensional)
ANOVA	Análise de variância	/
b	Percurso ótico da célula	(cm)
°Brix	Teor de sólidos solúveis totais	(%)
c	Concentração de sacarose na amostra	(g mL <sup>-1</sup> )
$C_{cc}$	Parâmetro físico-químico da calda clarificada por FAD:	
	- Cinzas condutimétricas	(%)
	- Cor ICUMSA	(UI)
	- Filtrabilidade	(mL min <sup>-1</sup> )
	- Turbidez	(adimensional)
$C_{cnt}$	Parâmetro físico-químico para a calda não tratada:	
	- Cinzas condutimétricas	(%)
	- Cor ICUMSA	(UI)
	- Filtrabilidade	(mL min <sup>-1</sup> )
	- Turbidez	(adimensional)
$C_i$	Concentração iônica	/
COPERSUCAR	Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado De São Paulo	/
Cz	Cinzas condutimétricas	(% massa massa <sup>-1</sup> )
$d_{32}$	diâmetros de <i>Sauter</i>	( $\mu\text{m}$ )
$d_F$	Diâmetro médio de <i>Feret</i>	( $\mu\text{m}$ )
$d_i$	Diâmetro da microbolha <i>i</i>	( $\mu\text{m}$ )
DP	Desvio Padrão	/
$F_1$	Comprimento do eixo menor do aglomerado	( $\mu\text{m}$ )
$F_2$	Comprimento do eixo maior do aglomerado	( $\mu\text{m}$ )
FAD	Flotação com Ar Dissolvido	/
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>	/
g	Aceleração da gravidade	(m s <sup>-2</sup> )
GH	Grau de hidrólise	(%)
ICUMSA	<i>International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis</i>	/

K	Constante da célula de condutividade	(cm <sup>-1</sup> )
L <sub>Cz1</sub>	Condutividade elétrica da amostra	(μS cm <sup>-1</sup> )
L <sub>Cz2</sub>	Condutividade da água deionizada	(μS cm <sup>-1</sup> )
MOPS	Ácido morfolinopropanosulfônico (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S)	/
<i>n<sub>i</sub></i>	Número de microbolhas com diâmetro <i>d<sub>i</sub></i>	(adimensional)
°Be	Graus Baumé (escala hidrométrica)	(°Be)
°Z	Polarização	/
ppm	Partes por milhão	/
<i>r</i>	Raio de cisalhamento	/
T	Temperatura	(°C)
UI	Unidades de ICUMSA	/
VHP	<i>Very high polarization</i>	/
<i>v<sub>t</sub></i>	Velocidade terminal de ascensão das microbolhas	(m s <sup>-1</sup> )
V-VHP	<i>Very, very high polarization</i>	/
<i>x</i>	Fração com ligações –CONH <sub>2</sub>	/
<i>y</i>	Fração do grupo com ligações –COOH (ou –COONa)	/

## LISTA DE LETRAS GREGAS

$\varepsilon$	Eficiência média da clarificação pelo processo FAD	(%)
$\Theta$	Ângulo de contato	(adimensional)
$\mu$	Viscosidade dinâmica do líquido	(kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$\xi$	Potencial <i>zeta</i>	(mV)
$\rho_g$	Densidade do gás	(kg m <sup>-3</sup> )
$\rho_l$	Densidade do líquido	(kg m <sup>-3</sup> )
$\Phi$	Diâmetro	( $\mu\text{m}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.</b>	29
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.</b>	33
2.1	Objetivo geral.	33
2.2	Objetivos específicos.	33
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.</b>	34
3.1	Principais componentes químicos do caldo extraído da cana-de-açúcar e da calda de açúcar.	34
3.2	Aspectos principais da produção de açúcar refinado.	38
3.3	Clarificação da calda de açúcar.	42
3.3.1	Principais processos físico-químicos aplicados na clarificação.	43
3.3.1.1	Processo de caleagem.	44
3.3.1.2	Processo de fosfatação.	45
3.3.1.3	Agentes auxiliares de clarificação.	46
3.3.2	Compostos precursores de cor formados na clarificação.	53
3.3.3	Reações químicas desejáveis e compostos formados na clarificação.	54
3.3.4	O processo de flotação.	56
3.3.4.1	Fatores envolvidos no processo de flotação de partículas.	58
3.3.4.2	Influência das bolhas no processo FAD.	59
3.3.4.3	Dinâmica da formação de bolhas no processo FAD.	60
3.4	Fenômenos de superfície associados à separação de partículas na clarificação por flotação.	61
3.4.1	Estabilidade de partículas coloidais.	61
3.4.1.1	Repulsão eletrostática.	62
3.4.1.2	Forças de van der Waals.	65
3.4.1.3	Ponto isoelétrico.	66
3.4.2	Mecanismos de coagulação e floculação de partículas.	66
3.4.2.1	Mecanismos de formação de pontes, neutralização e redução do grau de hidratação das partículas coloidais.	67
3.4.2.2	Mecanismos de floculação primária e secundária.	70
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.</b>	75
4.1	Materiais.	75
4.1.1	Açúcar cristal.	75

4.1.2	<b>Hidróxido de cálcio.</b>	76
4.1.3	<b>Ácido fosfórico.</b>	76
4.1.4	<b>Surfactante catiônico.</b>	76
4.1.5	<b>Floculante aniônico.</b>	76
4.1.6	<b>Flotador (saturador de ar).</b>	77
4.1.7	<b>Funil de separação.</b>	79
4.1.8	<b>Célula coletora.</b>	80
4.1.9	<b>Coluna de separação de fases (clarificado e flotado).</b>	80
4.1.10	<b>Microscópio e câmera digital.</b>	82
4.1.11	<b>Potencial <i>zeta</i>, tamanho de partículas e condutividade elétrica.</b>	82
4.2	<b>Métodos Experimentais.</b>	83
4.2.1	<b>Preparo da calda de açúcar.</b>	83
4.2.2	<b>Preparo dos agentes auxiliares de clarificação.</b>	83
4.2.2.1	Hidróxido de cálcio.	83
4.2.2.2	Ácido fosfórico.	84
4.2.2.3	Surfactante catiônico.	84
4.2.2.4	Floculante aniônico.	85
4.2.3	<b>Aquisição e captura de imagens de microbolhas e aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD.</b>	85
4.2.3.1	Procedimento operacional para aquisição e captura de imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas).	85
4.2.3.2	Caracterização das microbolhas e dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas).	89
4.2.3.2.1	Diâmetros, áreas superficiais totais e velocidades terminais de ascensão das microbolhas.	89
4.2.3.2.2	Diâmetros dos aglomerados e microbolhas associadas aos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas).	90
4.2.3.3	Análise e processamento digital das imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas).	91
4.2.4	<b>Clarificação por FAD.</b>	96

4.2.4.1	Procedimento operacional para a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD. . . . .	96
4.2.4.2	Determinação do volume de flotado. . . . .	99
4.2.4.3	Métodos analíticos. . . . .	99
4.2.4.3.1	Cinzas condutimétricas. . . . .	100
4.2.4.3.2	Cor ICUMSA. . . . .	100
4.2.4.3.3	Filtrabilidade. . . . .	101
4.2.4.3.4	Turbidez. . . . .	101
4.2.4.4	Eficiência da clarificação pelo processo de FAD. . . . .	102
4.2.4.5	Potencial <i>zeta</i> , condutividade elétrica e tamanho de partículas. . . . .	103
4.2.4.6	Delineamentos experimentais. . . . .	103
4.2.4.6.1	Distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD em função da pressão. . . . .	103
4.2.4.6.2	Influência da adição do ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. . . . .	105
4.2.4.6.3	Influência do pH no potencial <i>zeta</i> para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) . . . . .	106
4.2.4.6.4	Influência do surfactante catiônico no potencial <i>zeta</i> , condutividade elétrica e tamanho de partículas para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP), sem adição de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. . . . .	107
4.2.4.6.5	Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) por FAD, sem adição de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. . . . .	108
4.2.4.6.6	Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) e sacarato de cálcio. . . . .	109

4.2.4.6.7	Influência da adição de diferentes flocculantes aniônicos como auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	110
4.2.4.6.8	Influência da dosagem do flocculante aniônico para auxiliar na clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e sacarato de cálcio. . . . .	112
4.2.4.6.9	Influência dos agentes auxiliares de clarificação no potencial <i>zeta</i> , condutividade elétrica e tamanho de partículas nas melhores condições operacionais para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) . . . . .	113
4.2.4.6.10	Influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, nas melhores condições operacionais. . . . .	114
4.2.4.6.11	Distribuição de tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e flocculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD sob as melhores condições operacionais de clarificação. . . . .	115
4.2.4.7	Análises estatísticas. . . . .	116
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO. . . . .</b>	<b>117</b>
<b>5.1</b>	<b>Características das matérias primas. . . . .</b>	<b>117</b>
<b>5.2</b>	<b>Distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD em função da pressão. .</b>	<b>117</b>
<b>5.3</b>	<b>Influência da adição do ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e do sacarato de cálcio na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD.</b>	<b>125</b>
<b>5.4</b>	<b>Influência do pH no potencial <i>zeta</i> para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) . . . . .</b>	<b>135</b>

<b>5.5</b>	<b>Influência do surfactante catiônico no potencial <i>zeta</i>, condutividade elétrica e tamanho de partículas para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>), sem adição de ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e sacarato de cálcio. . . . .</b>	<b>137</b>
<b>5.6</b>	<b>Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) por FAD, sem adição de ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e sacarato de cálcio. . . . .</b>	<b>142</b>
<b>5.7</b>	<b>Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e sacarato de cálcio. . . . .</b>	<b>151</b>
<b>5.8</b>	<b>Influência da adição de diferentes flocculantes aniônicos como auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e sacarato de cálcio. . . . .</b>	<b>158</b>
<b>5.9</b>	<b>Influência da dosagem do flocculante aniônico para auxiliar na clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (<math>H_3PO_4</math>) e sacarato de cálcio. . . . .</b>	<b>164</b>
<b>5.10</b>	<b>Influência dos agentes auxiliares de clarificação no potencial <i>zeta</i>, condutividade elétrica e tamanho de partículas nas melhores condições operacionais para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) . . . . .</b>	<b>170</b>
<b>5.11</b>	<b>Influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, nas melhores condições operacionais. . . . .</b>	<b>173</b>
<b>5.12</b>	<b>Síntese de todos os tratamentos investigados para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) pelo processo FAD. . . . .</b>	<b>180</b>
<b>5.13</b>	<b>Tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e flocculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD sob as melhores condições operacionais de clarificação. . . . .</b>	<b>181</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES. . . . .</b>	<b>187</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. . . . .</b>	<b>189</b>
	<b>REFERÊNCIAS. . . . .</b>	<b>190</b>

# *CAPÍTULO 1*

---

## **1 INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA**

O processo de flotação com ar dissolvido (FAD) é realizado a partir da geração e 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, e, após a saturação, é transferido a um tanque de flocação, onde o ar dissolvido é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase sólida coagulada e floculada formada no meio líquido com auxílio de agentes clarificantes, formando aglomerados de partículas floculadas e microbolhas que flutuam até a superfície, por apresentarem densidade menor que a do meio, de onde são removidos em fase de espuma, denominada flotado (CREMA, 2012).

O processo de flotação é aplicado há muitos anos na indústria de mineração para separação de minérios de uma mistura heterogênea e também para tratamento de esgotos domésticos, águas residuárias industriais e águas para abastecimento (RICHTER, 2009), e têm se expandido para outras áreas da engenharia, como química, ambiental e civil. A flotação é utilizada para remoção de particulados, sólidos ou líquidos presentes em dispersões sólido/líquido e emulsões líquido/óleo ou líquido/líquido. A flotação é reconhecida por ser um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação e remoção de partículas sólidas floculadas em meio líquido (RUBIO, MATIOLO, 2003; RUBIO et al., 2001).

Na indústria alimentícia, a FAD tem sido empregada por algumas usinas sucroenergéticas e refinarias, produtoras de açúcar de cana-de-açúcar para auxiliar na clarificação do xarope (caldo concentrado) para produção de açúcar cristal e também da calda de açúcar (açúcar cristal dissolvido em água), para produção de açúcar refinado, considerando a dificuldade em sedimentar partículas finas impuras devido à alta densidade e viscosidade dessas soluções (ARAYA-FARIAS et al., 2008; REIN, 1988). O processo FAD também foi aplicado para a clarificação de sucos de maçã, limão e uva, suco secundário de laranja (*corewash*) e vinho branco (ALBUQUERQUE, C., 2009; LEA, 1995; SINDOU et al., 2008).

O processo de flotação pode ser melhorado por modificação da superfície das partículas coloidais presentes em soluções estáveis com aplicação de surfactantes (agentes tensoativos) (BASAR, 2003). Os surfactantes catiônicos têm uso muito mais limitado, e geralmente são utilizados nos processos de flotação, na medida em que auxiliam na aglomeração das partículas coloidais dispersas no meio líquido com as microbolhas de ar, inseridas no

processo, as quais adquirem carga líquida negativa, devido à adsorção de íons negativos (HOLMBERG et al., 2002; REIN, 2013). A estabilidade da espuma formada na superfície do líquido, após a flotação das partículas, também é favorecida devido à força de repulsão eletrostática que atua entre a partícula ionizada adsorvida pelo surfactante e a película de espuma (PASHLEY, KARAMAN, 2004).

Para a produção de açúcar refinado, o açúcar cristal (Branco ou Bruto) é dissolvido em água, originando uma calda denominada “calda de açúcar”, para posteriormente receber tratamento adequado com agentes clarificantes (coagulantes, surfactantes e floculantes) (CARPANEZI, 2010; REIN, 2007). A função do refino dos cristais é remover a cor e reduzir a quantidade dos compostos não açúcares inclusos nos cristais de açúcar e no filme de melaço (mel) na parte externa dos cristais, pois o açúcar refinado é um produto mais puro, com alta pureza em sacarose e com melhor aspecto visual que o açúcar cristal (ALBUQUERQUE, F., 2009). O processo empregado para o refino dos cristais é específico para cada refinaria em função da matéria prima a ser processada. Em certos casos, produz-se um açúcar cristal de melhor qualidade, especialmente para facilitar o refino e reduzir o custo de processamento nas refinarias (REIN, 2013).

Os não açúcares são considerados como impurezas, podem ser reduzidos a um mínimo pelo uso de técnicas físico-químicas que os removam, sendo a etapa de clarificação da calda de açúcar por FAD, essencial para produção de açúcar refinado com qualidade superior e alta pureza em sacarose (ALBUQUERQUE, F., 2009; PAYNE, 1989). Para este fim, a calda de açúcar é tratada com compostos químicos, com o propósito de desestabilizar as cargas elétricas das partículas dispersas no meio líquido, promovendo a coagulação e floculação, com formação de pequenos flocos com alta densidade, que são facilmente removidos por FAD. Esse tratamento químico é efetuado de acordo com o tipo de açúcar que se deseja produzir (COPERSUCAR, [199-?]; MATHUR, 1975; PAYNE, 1989).

O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) (ou leite de cal), utilizado no processo de caleagem (calagem ou defecação), e os polímeros floculantes aniônicos lineares sintéticos à base de acrilamida e acrilato de sódio, denominados poliacrilamida, são os mais aplicados para auxiliar nos processos clássicos de clarificação nas usinas sucroenergéticas e refinarias. Os surfactantes catiônicos também são aplicados, mas são restritos às refinarias por combinarem as cargas positivas com compostos coloridos, geralmente carregados negativamente em valores de pH de processamento. Os surfactantes catiônicos são denominados como precipitantes de cor (ou descolorantes) por interagirem mais fortemente com as impurezas

orgânicas aniônicas do que com íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) adicionado no processo de caleagem (CHOU, 2000; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013).

Os mecanismos envolvidos na formação e flotação das partículas coaguladas e floculadas são considerados processos físico-químicos complexos, nos quais inúmeras variáveis afetam a eficiência para redução de turbidez ou remoção de cor, algumas com maior impacto, como o tamanho das microbolhas e o tamanho, forma e densidade das partículas no meio líquido, afetando principalmente a eficiência da união partícula-microbolha e a razão volume de ar e volume de líquido. Portanto, a interação líquido-flocos e a distribuição de tamanho das microbolhas influenciam no mecanismo de “captura” das partículas por microbolhas e, conseqüentemente, na separação (RODRIGUES et al., 2004).

Na literatura, são relatados aspectos operacionais para clarificação da calda de açúcar e avanços tecnológicos, como por exemplo, a introdução do floculante aniônico de poliacrilamida, que proporcionou considerável redução no tempo de produção do açúcar refinado produzido (CHOU, 2000; REIN, 2013). Porém, os mecanismos físicos e químicos envolvidos durante a precipitação, floculação e separação de partículas não estão suficientemente elucidados. Poucos trabalhos foram conduzidos para elucidar esses mecanismos e o processo de clarificação por flotação nas refinarias evoluiu por meio de investigações empíricas com o propósito de verificar somente a viabilidade do processo. Conseqüentemente, para a melhoria e otimização do processo de clarificação do xarope ou da calda de açúcar por flotação, devem ser executados ensaios laboratoriais adequados para simular o que acontece no processo industrial (REIN, 1988, 2013).

Esta pesquisa ocorreu como seqüência dos estudos do processo FAD, desenvolvido na dissertação de mestrado (processo FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, nº 2010/03103-7), defendida em 13 de julho de 2012, no qual foram determinadas as principais variáveis da FAD (pressão, temperatura, tempo de agitação mecânica e dosagem do surfactante catiônico) para a clarificação da calda de açúcar para a produção de açúcar refinado, por meio do monitoramento do grau de clarificação, baseado nos parâmetros físico-químicos de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez e filtrabilidade (CREMA, 2012). Na presente proposição, foram explorados outros agentes clarificantes (ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), hidróxido de cálcio e polímeros floculantes aniônicos à base de poliacrilamida), para determinar as melhores dosagens destes agentes auxiliares e compreender os mecanismos de ação visando a otimização do processo de clarificação pela FAD.

Adicionalmente, foi desenvolvida e testada uma técnica para avaliar a distribuição de tamanho das microbolhas e caracterização dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados após a despressurização e transferência da calda de açúcar saturada de ar para uma coluna de separação de fases (clarificado e flotado) do processo FAD, baseada no conceito de aquisição e processamento digital de imagem, combinando microscopia e análise digital de imagem, durante o processo de separação.

# CAPÍTULO 6

---

## 6 CONCLUSÕES

A técnica desenvolvida para amostragem e aquisição de imagem em tempo real durante o processo de separação das fases (clarificado e flotado) na FAD, combinando microscopia e análise digital para análise da distribuição de tamanho de microbolhas e aglomerados formados, demonstrou ser eficaz na detecção dos objetos circulares (microbolhas) e irregulares (aglomerados) e, principalmente, de simples manipulação. Altas pressões (895 kPa) proporcionam formação de maior número de microbolhas com um considerável aumento no tamanho e portanto favorecem a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD. Verificou-se aumento no tamanho das microbolhas na medida em que ascendem na coluna de separação de fases, indicando coalescência, fato este que pode favorecer a “captura” de partículas coaguladas e floculadas pelos agentes clarificantes pelas microbolhas inseridas no processo FAD. Verificou-se uma ampla distribuição de tamanho das microbolhas (25 – 45  $\mu\text{m}$ ), com até 47% de frequência relativa para os diâmetros variando entre 33 – 38  $\mu\text{m}$ , na faixa de pressões avaliadas (495, 695 e 895 kPa), fato desejável no processo de clarificação, por estar associado à captura de partículas por microbolhas.

Os agentes clarificantes (150 ppm do surfactante catiônico Flonex<sup>®</sup> 7080 SI, 600 ppm do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pH ajustado a 7,3, 5 ppm do floculante aniônico Flonex<sup>®</sup> 9051 SI) proporcionaram alteração no potencial *zeta* da calda de açúcar cristal especial (65°Brix) não tratada (de -17,1 mV) para +3,5 mV para a calda tratada, na condutividade elétrica (de  $7,6 \times 10^{-2}$  para  $1,0 \times 10^{-2}$  mS  $\text{cm}^{-1}$ ) e no tamanho das partículas formadas (de 0,176 para 1,663  $\mu\text{m}$ ), refletindo em mudanças nas propriedades superficiais para promover a desestabilização das partículas e máxima coagulação e floculação de partículas nas dosagens ideais determinadas para a clarificação da calda de açúcar cristal especial por FAD.

As melhores condições operacionais do processo FAD para a clarificação da calda de açúcar cristal especial (65°Brix), pressão de 895 kPa no saturador e agitação mecânica de 300 s, 150 ppm do surfactante catiônico Flonex<sup>®</sup> 7080 SI, 600 ppm do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , utilizando a solução de 5°Be do sacarato de cálcio para correção do pH a 7,3, 5 ppm do floculante aniônico Flonex<sup>®</sup> 9051 SI e tempo de separação de fases (clarificado e flotado) de 1800 s. Nestas condições operacionais, nas temperaturas de 40 e 70°C, respectivamente, proporcionaram clarificados com excelentes resultados de cor ICUMSA (73,8 e 75,2% de redução), turbidez

(86,5 e 81,6% de redução), filtrabilidade (26,5 e 41,8% de aumento), menores acréscimos no teor de cinzas condutimétricas (32,6 e 32,6%) e obtendo-se 393 e 328 mL de volume de flotado (lodo) na calda após a clarificação por FAD.

Na clarificação da calda de açúcar cristal bruto *VHP*, contendo maior teor de impurezas e coloração, a 40°C, as melhores condições ocorreram em maior dosagem do surfactante catiônico (525 ppm) e do floculante aniônico (10 ppm), para atingir o ponto de maior instabilidade das partículas presentes. Em comparação com a calda de açúcar cristal especial, estas condições proporcionaram para a clarificação da calda de açúcar cristal bruto *VHP* menor redução de cor (60,7%) e turbidez (59,6%), porém com maior aumento na filtrabilidade (67,8%) e nas cinzas condutimétricas (34,7%), no mesmo tempo de flotação (1800 s), obtendo-se 346 mL de flotado.

Por meio da técnica desenvolvida para amostragem e aquisição de imagem em tempo real dos aglomerados formados durante o processo de separação das fases (clarificado e flotado) na FAD para a clarificação da calda de açúcar cristal especial, sob as melhores condições operacionais, os resultados mostraram um aumento progressivo do tamanho dos aglomerados com a ascensão na coluna de separação de fases, passando de 5,0 µm até um máximo de 140 µm de diâmetro médio dos aglomerados, respectivamente nas posições correspondentes a 20 e 60% da altura, demonstrando o efeito da flotação.

A eficiência da clarificação da calda de açúcar está diretamente relacionada com a composição do açúcar cristal recebido como matéria prima e com os tratamentos físico-químicos aplicados para auxiliar o processo de clarificação por FAD. Sugere-se que as operações de refino sejam otimizadas em função da matéria prima, adequando-se às condições operacionais e aos agentes auxiliares de clarificação, para proporcionar redução nos custos industriais e melhorar a qualidade do açúcar final produzido.

## *REFERÊNCIAS*

---

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole, 2007. 288 p.

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 em Engenharia e Ciências de Alimentos) – 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. da UFPE, 2009. 275 p.

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

ASAD, M. **Beet-sugar handbook**. Hoboken: J. Wiley, 2007. 868 p.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Tradução de EDILSON CLEMENTE DA SILVA, MÁRCIO JOSÉ ESTILLAC DE MELLO CARDOSO e OSWALDO ESTEVES BARCIA. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v. 2. 488 p.

\_\_\_\_\_. **Físico-química: fundamentos**. Tradução de EDILSON CLEMENTE DA SILVA e OSWALDO ESTEVES BARCIA. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 516 p.

BAIKOW, V. E. **Manufacture and refining of raw cane sugar**. 2<sup>nd</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 1967. 588 p. (Sugar serie).

BASAR, C. A. et al. Effect of presence of ions on surface characteristics of surfactant modified powdered activated carbon (PAC). **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 218, p. 169–174, 2003.

BASF. **Magnafloc LT27**: Potable water grade anionic polyelectrolyte. São Paulo, 2013. 2 p. (Technical information).

BENNETT, M. C. Flocculation technology in sugar manufacture. **Sugar Industry Technology**, [s.l], v. 34, p. 22–33, 1975.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Regulamento técnico do açúcar**. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/>>. Acesso em: 6 out. 2015.

BRENNEN, C. E. **Fundamentals of multiphase flows**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 410 p.

BROWN, G. G. et al. **Operaciones basicas de la ingeniería química**. Provenza: Manuela Marín & Cía, 1965. 629 p.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice**. v. 1. Amsterdam: Elsevier, 2007. 446 p.

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

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

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. C. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12<sup>th</sup> ed. New York: J. Wiley, 1993. 1090 p.

CHOU, C. C. **Handbook of sugar refining: a manual for the design and operations of sugar refining facilities**. New York: J. Wiley, 2000. 756 p.

COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO (COPERSUCAR). **Clarificação**. São Paulo, [199-?]. 58 p.

\_\_\_\_\_. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos: determinação da filtrabilidade em açúcar**. 1. ed. Piracicaba, 2005. 4 p.

\_\_\_\_\_. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos: determinação de cinzas condutimétricas em açúcar**. 2. ed. Piracicaba, 2009. 7 p.

\_\_\_\_\_. **Métodos de análise em açúcar, álcool e processos: determinação de cor ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) em açúcar**. 5. ed. Piracicaba, 2011. 18 p.

CORTÉS, R. A. **Direct white sugar production: optimization and chemical regeneration of fixed-bed activated carbon absorbers**. 2007. 127 f. Dissertation (Master of Science in Biological and Agricultural Engineering) – Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Department of Biological and Agricultural Engineering, Baton Rouge, 2007.

CREES, O. L. **The flocculation of cane sugar muds in australian raw sugar factories**. 1988. 218 f. Thesis (PhD) – Department of Chemistry and Biochemistry, James Cook University of North Queensland, Townsville, 1988.

CREMA, L. C. **Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

\_\_\_\_\_; DARROS-BARBOSA, R. Pressure and mechanical agitation influence on air absorption in the flotation process for the sugar cane syrup clarification. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS (CIBIA), 8., 2011, Lima. **Anais...** Lima, 2011. 6 p.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. SÃO PAULO: EDGARD BLUCHER, 2012. 423 P.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 327 p.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1977. 360 p.

\_\_\_\_\_. et al. **Curso de tecnologia do açúcar de cana: teórico e prático**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1971. 226 p.

DOHERTY, W. O. S. Improved sugar cane juice clarification by understanding calcium oxide-phosphate-sucrose systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, p. 1829–1836, 2011.

DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. **Proceeding of Australian Society Sugar Cane Technologists**, Mackay, v. 21, p. 381–388, 1999.

ENGLERT, A. H. **Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula**. 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERREIRA, L. H. **Eletroflotação: sua história e variáveis**. São Paulo: Clube de Autores, 2010. 85 p.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 682 p.

GILLET, T. R. Color y no-azuceres coloreados. In: HONIG, P. (Ed.). **Princípios de tecnologia azucarera**. Cidade do México: Continental, 1969. p. 205–264.

- GODDARD, E. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. **Interactions of surfactants with polymers and proteins**. Boca Raton: CRC Press, 1993. 427 p.
- GRAU, R. A.; HEISKANEN, K. Visual technique for measuring bubble size in flotation machines. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 15, n. 7, p. 507-513, 2002.
- GREENWOOD, J.; RAINEY, T.; DOHERTY, W. O. S. Light scattering study on the size and structure of calcium phosphate/hydroxyapatite flocs formed in sugar solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 306, p. 66–71, 2007.
- GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.
- HOLMBERG, K. et al. **Handbook of applied colloid & surface chemistry**. New York: J. Wiley, 2002. v. 1.
- HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Tradução IRMTRUD MIOCQUE. São Paulo: Mestre Jou, 1977a. v. 1. 544 p.
- HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Tradução IRMTRUD MIOCQUE. São Paulo: Mestre Jou, 1977b. v. 2. 654 p.
- INTERNATIONAL COMMISSION FOR UNIFORM METHODS OF SUGAR ANALYSIS (ICUMSA). **Methods book**. Berlin: Bartens, 2011. 128 p.
- JENKINS, G. H. **Introduction to cane sugar technology**. Amsterdam: Elsevier, 1966. 478 p.
- JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research: an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology**, Dordrecht, v. 11, n. 1, p. 77-89, 2009.
- KOBLITZ, M. G. B. **Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça**. 1998. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – 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<sup>nd</sup> ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 153–196.
- LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. 1202 p.
- LEME JÚNIOR, J.; BORGES, J. M. **Açúcar de cana**. Viçosa: UREMG, 1965. 328 p.

LEPPINEN, D. M.; DALZIEL, S. B.; LINDEN, P. F. Modelling the global efficiency of dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 43, n. 8, p. 159–166, 2001.

MALMBERG, C. G.; MARYOTT, A. A. Dielectric constants of aqueous solutions of dextrose and sucrose. **Journal of Research of the National Bureau Standards**, Washington, v. 45, n. 4, p. 299–303, 1950.

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED. **Zetasizer nano series user manual**. [2015?]. Disponível em: <<http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/>>. Acesso em: 31 mar. 2016.

MARAFANTE, L. J. **Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar**. São Paulo: Ícone, 1993. 148 p.

MARSALEK, R. The influence of surfactants on the zeta: potential of coals: part A: recovery, utilization, and environmental effects. **Energy Sources**, Denver, v. 31, p. 66–75, 2008.

MATHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose: properties and applications**. London: Blackie Academic and Professional. 1995. 294 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<sup>th</sup> ed. New York: J. Wiley, 1963. 845 p.

\_\_\_\_\_; CHEN, J. C. P. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 10<sup>th</sup> ed. New York: J. Wiley, 1977. 947 p.

MOORE, W. J. **Físico química**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2013. v. 2. 496 p.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Método para determinação de distribuição de tamanho de microbolhas (DTMB) em sistemas de FAD para tratamento de águas utilizando a análise de imagem digital. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 273–283, 2007.

MYERS. D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: J. Wiley, 1999. 493 p.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. 294 p.

PÁDUA, V. L.; SALES, M. V.; FREIRE, R. E. Influência do pré-tratamento químico no desempenho de unidades de flotação e de filtração direta descendente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (ABES), 21., 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa, 2001. 12 p.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied colloid and surface chemistry**. New York: J. Wiley, 2004. 200 p.

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

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. Traduzido por HORÁCIO MACEDO, LUIZA M. BARBOSA e PAULO EMÍDIO DE F. BARBOSA. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986. Páginas irregulares.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlin: Bartens, 2007. 768 p.

\_\_\_\_\_. **Engenharia do açúcar de cana**. Traduzido por CÉSAR MIRANDA e ERICSON MARINO. Berlin: Bartens, 2013. 872 p.

REIN, P. W. The application of flotation clarification in sugar processing. In: SUGAR PROCESSING RESEARCH CONFERENCE, 1988, New Orleans, Tongaat-Hulett Sugar. **Anais...** New Orleans, 1988. p. 163-182.

REIS, A. S. **Estudo da geração de bolhas de diversos tamanhos em coluna de flotação**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

RIBEIRO, P. R. **A usina de açúcar e sua automação**. 2. ed. Araçatuba: SMAR Equipamentos Industriais, 2003. 151 p.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. Edgard Blucher: São Paulo, 2009. 352 p.

RODRIGUES, R. T. et al. Nova técnica para avaliação da distribuição de tamanho de bolhas na flotação. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA (ENTMME), 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2004. p. 79-86.

RÓZ, A. L. et al. **Nanoestruturas: princípios e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 320 p.

RUBIO, J. Flotation and flocculation: from fundamentals to applications. In: RALSTON, J.; MILLER, J.; RUBIO, J. (Ed.). In: STRATEGIC CONFERENCE AND WORKSHOP, 8., 2003, Medindie. **Anais...** Medindie: Proceedings, 2003. p. 17–23.

RUBIO, J.; 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. 27 p.

RUBIO, J. et al. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: principios básicos, técnicas y aplicaciones. **Minerales**, Santiago de Chile, v. 56, n. 242, p. 9–17, 2001.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. v. 2. 685 p.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4<sup>th</sup> ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992. 306 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 of Food Sciences**, Prague, v. 26, n. 3, p. 223–228, 2008.

SKILLS QUÍMICA; SNF FLOERGER. **Linha FLOERGER: SNF FLOERGER**, 1998. 8 p. (Boletim técnico).

SNF FLOERGER. **Ficha de segurança do material**. Saint-Etienne, 2002. 4 p.

SNOW, R. H.; ALLEN, T.; ENNIS, B. J. Size reduction and size enlargement. In PERRY, R. H., GREEN, D.W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1999. cap. 20. p. 1–90.

SOLENIS. **Praestol 2514**. Araraquara, 2006. 2 p. (Boletim técnico).

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 1. 644 p.

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

STEINDL, R. J.; DOHERTY, W. O. S. Syrup clarification for plantation white sugar to meet new quality standards. **International Sugar Journal**, Glamorgan, v. 107, n. 1282, p. 581–589, 2005.

TESSELE, F.; ROSA, J. J.; RUBIO, J. Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes: parte 1: fundamentos e mecanismos. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, v. 14, n. 102, p. 30–36, jan./fev. 2004.

VASCONCELOS, R. C. S. et al. Influência da velocidade de ascensão das microbolhas em uma câmara de FAD. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 10., 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2014. 7 p.

WALFORD, S. N. Composition of cane juice. **South African Sugar Technologists' Association (SASTA)**, Durban, v. 70, p. 265–266, 1996.

WANG, L. K. et al. **Handbook of environmental engineering: flotation technology**. New York: Humana Press, 2010. v. 12. 680 p.

WATTANAKUL, K.; MANUSPIYA, H.; YANUMET, N. The adsorption of cationic surfactants on BN surface: its effects on the thermal conductivity and mechanical properties of BN-epoxy composite. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 369, n. 1/3, p. 203-210, 2010.

YOON, R. H. Bubble-particle interactions in flotation. In: PAREKH, B. K.; MILLER, J. D. (Ed.). **Advances in flotation technology**. Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1999. p. 95–112.

ZHANG, W. H.; JIANG, X.; LIU, Y. M. A method for recognizing overlapping elliptical bubbles in bubble image. **Pattern Recognition Letters**, v. 3, n. 33, p. 1543–1548, 2012.

\_\_\_\_\_; ZHANG, J. Z.; ZHAO, B.; ZHU, P. H. Microbubble size distribution measurement in a DAF system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 54, p. 5179–5183, 2015.