



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

Inácio Ramos Leite

Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia
Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de
açúcar

São José do Rio Preto
2019

Inácio Ramos Leite

Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia
Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de
açúcar

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Engenharia de
Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciências 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
2019

ERRATA

LEITE, Inácio Ramos. Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de açúcar. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), São José do Rio Preto, 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/181270>. Acesso em: 13 dez. 2024.

Folha	Linhas	Onde se lê	Leia-se
136	13 a 19	<u>AUTORES:</u> Inácio Ramos Leite¹ Roger Darros Barbosa¹ Leandra Cristina Crema Cruz² ¹Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil ²Universidade Federal do Tocantins, Câmpus de Gurupi, Gurupi, Tocantins, Brasil	<u>AUTORES:</u> Leandra Cristina Crema Cruz¹ Inácio Ramos Leite² Roger Darros Barbosa² ¹Universidade Federal do Tocantins, Câmpus de Gurupi, Gurupi, Tocantins, Brasil ²Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil
137	5 a 9	I. R. LEITE¹; R. DARROS- BARBOSA¹; L. C. CREMA- CRUZ^{1,2} ¹Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil ²Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, Tocantins, Brasil	L. C. CREMA-CRUZ^{1,2}; I. R. LEITE²; R. DARROS-BARBOSA² ¹Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, Tocantins, Brasil ²Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil

L533a Leite, Inácio Ramos

Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de açúcar / Inácio Ramos Leite. -- São José do Rio Preto, 2019

170 p. : il., tabs., fotos + 1 CD-ROM

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Roger Darros Barbosa

1. Tanino. 2. Clarificação. 3. Caldo de cana. 4. Xarope de cana. 5. Açúcar. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Inácio Ramos Leite

Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia
Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de
açúcar

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Engenharia de
Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciências 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.

Comissão Examinadora

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

Profa. Dra. Adriana Paula Fuzeto
USP - Piracicaba

Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro
UFU - Uberlândia

Prof^a. Dra. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto

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

São José do Rio Preto
08 de Março de 2019

Dedico esta tese aos meus amores incondicionais...

Leandro, meu filho, por completar minha vida e me escolher como seu herói; Ligia, minha esposa, pelo seu amor, companheirismo e compreensão nos momentos mais difíceis; Marcos e Edi, meus pais, pelos ensinamentos que recebi ao longo de toda a minha vida.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Nos últimos anos, muitas pessoas passaram a fazer parte da minha vida, ajudando-me no desenvolvimento desta tese. Deixo aqui, uma palavra de agradecimento:

À Deus, por todos os dias de minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roger Darros Barbosa, por todo conhecimento compartilhado e por se colocar disponível em todos os momentos, sempre com muita paciência e respeito.

À Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, por disponibilizar toda infra-estrutura necessária para realização desta pesquisa.

À Etec Coronel Raphael Brandão, por também disponibilizar sua infra-estrutura para realização de muitos ensaios e análises.

Aos meus alunos, Gabriel Gonçalves, Gabriel Cordeiro, Guilherme Mafra, Igor Freire, Matheus Antônio e Rebecca Barrense, por todo auxílio e dedicação a este projeto.

Às usinas Vertente e Mandú, por cederam matéria-prima para realização desta pesquisa.

Aos integrantes da comissão examinadora de minha qualificação e defesa, Profa. Vânia Regina Nicoletti Telis, Profa. Maria Aparecida Mauro, Profa Adriana Paula Fuzeto e Prof. Eloízio Júlio Ribeiro, pelas observações e contribuições.

À minha família, especialmente, a minha esposa, meus pais e minha irmã (Poliana), por todo apoio e incentivo.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta Tese de Doutorado, o meu muito obrigado.

“Papai, você é o Hulk!”

*Leandro Franzão Leite
(Meu filho, aos 3 anos)*

RESUMO

A clarificação do caldo e do xarope de cana é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de açúcar, considerando que uma boa clarificação pode resultar em efeitos altamente benéficos na qualidade e rendimento do produto final, o açúcar cristal ou refinado. Agentes auxiliares de clarificação são muito utilizados nesta etapa. Atualmente, na indústria brasileira e de outras nações grandes produtoras de açúcar, está consolidada a utilização de hidróxido de cálcio, ácido fosfórico e gás anidrido sulfuroso. Contudo, este último, sempre foi muito questionado por questões ambientais e de saúde humana. Novos agentes de clarificação vêm sendo estudados e apresentados como possíveis opções. Neste contexto, o presente trabalho avaliou e otimizou o desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra no processo de clarificação de caldo e xarope de cana voltado para fabricação de açúcar. Dosagens de tanino entre 300 e 500 ppm, associadas à caleagem simples aplicada em pH 7,3 com dosagem de 3 ppm de floculante aniônico, proporcionaram os melhores resultados de 32,3 a 33,7% de remoção de cor, e de 88,8 a 93,3% de remoção de turbidez, demonstrando ser um agente auxiliar promissor para clarificação do caldo. Os resultados mostraram que a dosagem de 400 mg kg⁻¹ de sólidos dissolvidos deste extrato natural, associadas à caleagem aplicada em pH 6,5, com dosagem de 15 mg kg⁻¹ de sólidos dissolvidos de floculante aniônico, permitiram a diminuição da cor do xarope bruto de 12.774 UI para 9.714 UI, coloração inferior à obtida por meio da clarificação convencional, na qual obteve-se um xarope com 11.576 UI de cor. Houve redução no teor de amido e dextrana no xarope clarificado, e efeitos positivos na remoção de turbidez do xarope, ainda que não tão intensa quanto à cor. A aplicação de extrato de tanino na clarificação industrial do caldo e do xarope requer dosagens inferiores às dosagens de agentes de clarificação tradicionais e fácil adaptação da planta industrial, sem alterar parâmetros usuais dos processos, como pH do caldo e do xarope caleado, e dosagem de floculante aniônico.

Palavras-chave: Tanino. Clarificação. Caldo de cana. Xarope de cana. Cana-de-açúcar

ABSTRACT

Clarification of cane juice and syrup is one of the most important steps in the sugar manufacturing process, whereas good clarification can result in highly beneficial effects on the quality and yield of the final product, crystal or refined sugar. Auxiliary clarifying agents are widely used in this step. Currently, in the Brazilian industry as well as in other producing countries, the use of calcium hydroxide, phosphoric acid and sulfur dioxide gas is consolidated. However, the latter has always been much questioned by environmental and human health issues. New clarification agents have been studied and presented as possible options. In this context, the present work evaluated and optimized the performance of the Acacia Negra tannin extract in the clarification process of sugar cane juice and syrup aimed at sugar production. Tannin dosages between 300 and 500 ppm, associated with the simple liming applied at pH 7.3 with a dosage of 3 ppm of anionic flocculant, gave the best results of 32.3 to 33.7% of color removal, and of 88.8 to 93.3% turbidity removal, proving to be a promising auxiliary agent for juice clarification. The results showed that the dosage of 400 mg kg⁻¹ of dissolved solids of this natural extract, associated with liming applied at pH 6.5, with a dosage of 15 mg kg⁻¹ of dissolved solids of anionic flocculant, allowed the decrease of the color of the untreated syrup of 12,774 IU to 9,714 IU, less than that obtained by conventional clarification, in which a syrup of 11,576 IU color was obtained. There was also a decrease in the starch and dextran contents in the clarified syrup, and a positive effect on the turbidity removal, in despite as not being as large as it was obtained for color removal. In general, the application of tannin extract in the clarification of sugarcane juice and syrup requires lower dosages of the traditional clarifying agents and easy adaptation of the industrial plant, without altering the regular process parameters as pH of the juice and syrup and the dosage of the anionic flocculant.

Keywords: Tannin. Clarification. Sugarcane juice. Cane syrup. Sugarcane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção mundial de beterraba sacarina e cana-de-açúcar nos últimos anos.	26
Figura 2 -	Principais produtores de açúcar bruto centrifugado do mundo.	27
Figura 3 -	Formação de sacarose a partir de glucose e frutose.	28
Figura 4 -	Fluxograma do processo de extração e tratamento do caldo.	31
Figura 5 -	Fluxograma do sistema de evaporadores em múltiplos-efeitos (5 efeitos).	33
Figura 6 -	Fluxograma dos processos de cristalização e cozimento (3 massas cozidas e duplo magma).	35
Figura 7 -	Unidades monoméricas de poliacrilamida parcialmente hidrolisada.	45
Figura 8 -	Ponte entre partículas presentes no caldo e cadeias do floculante aniônico.	46
Figura 9 -	Percentual de impurezas vegetais (A) e de amido (B) presente no caldo de cana observado nas safras 2010/2011, 2011/2012, 2012/2013 e 2013/2014 na Usina Santa Fé, SP.	49
Figura 10 -	Flotador de xarope utilizado na clarificação de xarope.	56
Figura 11 -	Processo Talodura® de clarificação de xarope.	57
Figura 12 -	Estruturas moleculares: (a) ácido gálico; (b) ácido elágico; (c) ácido hexadihidroxidifênico; (d) galotaninos; (e) elagitaninos.	58
Figura 13 -	Estrutura de tanino condensado: catequina (flavan-3-ol).	59
Figura 14 -	Acácia Negra (<i>Acácia mearnsii</i>).	60
Figura 15 -	Estrutura química do tanato quaternário de amônio.	61
Figura 16 -	Fluxograma dos ensaios para tratamento do caldo de cana por caleagem simples.	72
Figura 17 -	Protótipo modificado e utilizado para realizar a flotação por ar disperso: (a) Sistema motor-aerador; (b) Impelidor.	78
Figura 18 -	Fluxograma dos ensaios de clarificação do xarope.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção mundial de beterraba e cana-de-açúcar em 2019.	25
Tabela 2 -	Composição da cana-de-açúcar madura e sadia.	29
Tabela 3 -	Produtos da degradação do açúcar encontrados na cana-de-açúcar após atrasos entre corte e a moagem.	30
Tabela 4 -	Parâmetros químicos do açúcar cristal branco e VHP.	64
Tabela 5 -	Delineamento composto central rotacional para a clarificação do caldo de cana.	75
Tabela 6 -	Valores estabelecidos para o DCCR por caleagem simples para clarificação do caldo de cana em pH fixo 7,3.	76
Tabela 7 -	Valores estabelecidos para o DCCR para clarificação do caldo de cana por caleagem simples com dosagem fixa de floculante aniônico.	76
Tabela 8 -	Delineamentos fatoriais completos para clarificação do xarope bruto.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área	m^2
a	Coeficiente linear – Equações 28, 29 e 30	[adimensional]
Abs	Absorbância	[adimensional]
a_E	Aceleração resultante da força externa	$m\ s^{-2}$
b	Coeficiente angular – Equações 28, 29 e 30	[adimensional]
b	Comprimento interno da cubeta	m
$^{\circ}Be$	Graus Baumé (escala hidrométrica)	[$^{\circ}Be$]
$^{\circ}Brix$	Teor de sólidos solúveis totais	[%]
C_A	Coeficiente de arraste	[adimensional]
D_p	Diâmetro da partícula	m
DCCR	Delineamento composto central rotacional	/
DQO	Demanda química de oxigênio	$mg\ O_2 / L$
$\frac{dv}{d\theta}$	Aceleração do corpo	$m\ s^{-2}$
f	Fator de correção – Equação 31	[adimensional]
fd	Fator de diluição – Equação 29	[adimensional]
F	Força resultante	$kg\ m\ s^{-2}$
F_A	Força de arraste	$kg\ m\ s^{-2}$
FAD	Flotação por ar dissolvido	/
F_B	Força de empuxo	$kg\ m\ s^{-2}$
F_E	Força externa	$kg\ m\ s^{-2}$
FAOSTAT	Food and Agriculture Organization of the United Nations	/
g	Aceleração da gravidade	$m\ s^{-2}$
g_c	Aceleração do campo	$m\ s^{-2}$
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis	/
m	Massa do corpo	kg
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez	NTU
pH	Potencial hidrogeniônico	/
PIB	Produto interno bruto	/
R	Fator de correção	[adimensional]
S	Área da seção reta do sólido na direção normal ao escoamento	m^2
TCA	Tricloroacético	/
UI	Unidades ICUMSA	UI
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar	/
v	Velocidade	$m\ s^{-1}$

V	Volume	m^3
v_{cl}	Velocidade relativa entre partícula e fluido	m s^{-1}
VHP	Very high polarization	/
v_t	Velocidade terminal	m s^{-1}
$x_1 ; x_2 ; x_3$	Variáveis independentes do DCCR	/

LISTA DE LETRAS GREGAS

ρ	Densidade do fluido	kg m^{-3}
ρ_s	Densidade do sólido	kg m^{-3}
μ	Viscosidade dinâmica	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Objetivos gerais	21
1.1.2	Objetivos específicos	21
1.2	Organização da Tese	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	A Indústria Açucareira no Brasil e no Mundo	25
2.2	Características da Matéria-prima	27
2.3	O Processo de Fabricação de Açúcar	31
2.4	Clarificação do Caldo de Cana-de-açúcar	36
2.5	Agentes Químicos Convencionais Aplicados na Clarificação de Caldo	36
2.5.1	Hidróxido de cálcio	37
2.5.1.1	Preparo do hidróxido de cálcio para clarificação	37
2.5.1.2	Principais processos de caleagem	38
2.5.1.3	Principais reações no processo de caleagem	40
2.5.2	Fosfatos	41
2.5.3	Dióxido de enxofre	41
2.5.3.1	Principais reações envolvidas na sulfitação	42
2.5.3.2	Vantagens de desvantagens da utilização do dióxido de enxofre	43
2.5.4	Dióxido de carbono	44
2.5.5	Floculantes	45
2.5.6	Dextranase	47
2.5.7	Amilase	48
2.6	Aspectos Físicos da Sedimentação de Partículas em um Fluido na Etapa de Sedimentação/Decantação do Caldo	50
2.7	Aspectos Físico-químicos dos Mecanismos de Coagulação Coloidal do Caldo	53
2.8	Clarificação de Xarope	54
2.9	Taninos	57

2.10	Aspectos Sobre a Qualidade e o Refino do Açúcar	63
2.10.1	Polarização	64
2.10.2	Cor	65
2.10.3	Resíduo insolúvel	65
2.10.4	Partículas magnetizáveis	66
2.10.5	Amido	66
2.10.6	Dextrana	66
2.10.7	Dióxido de enxofre	67
2.10.8	Cinzas condutimétricas	67
2.10.9	Açúcares redutores	67
3	MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	69
3.1	Tratamento do Caldo de Cana com Extrato de Tanino	69
3.1.1	Caldo de cana	69
3.1.2	Agentes clarificantes	70
3.1.2.1	Ácido fosfórico	70
3.1.2.2	Leite de cal	70
3.1.2.3	Floculante	71
3.1.2.4	Extrato de tanino de Acácia Negra	71
3.1.3	Ensaio de clarificação do caldo de cana	72
3.1.3.1	Ajuste de Sólidos Solúveis, Fosfatação e Dosagem de Tanino	73
3.1.3.2	Caleagem simples	73
3.1.3.3	Clarificação de caldo	73
3.1.4	Ensaio preliminar por caleagem simples auxiliado com tanino	74
3.1.4.1	Determinação da dosagem de ácido fosfórico no caldo	74
3.1.4.2	Determinação da faixa de dosagem de extrato de tanino aplicada ao caldo	74
3.1.5	Planejamento experimental para a clarificação do caldo de cana	75
3.1.6	Avaliação complementar dos ensaios de clarificação de caldo	76

3.2	Tratamento de Xarope com Extrato de Tanino	77
3.2.1	Xarope de cana	77
3.2.2	Agentes clarificantes	77
3.2.3	Material utilizado nos ensaios de flotação	78
3.2.4	Ensaio de clarificação do xarope	79
3.2.5	Determinação das condições operacionais do flotador para clarificação do xarope	80
3.2.6	Planejamento experimental para clarificação de xarope	81
3.3	Métodos Analíticos	82
3.3.1	pH	82
3.3.2	Fosfatos inorgânicos	83
3.3.3	Turbidez	83
3.3.4	Cor ICUMSA	83
3.3.5	Amido	84
3.3.6	Dextrana	85
3.3.7	Dureza total	86
3.4	Análise Estatística dos Dados	86
	Referências bibliográficas	88
4	ASSESSMENT AND OPTIMIZATION OF BLACK ACACIA TANNIN EXTRACT PERFORMANCE FOR THE CLARIFICATION OF SUGARCANE JUICE TOWARDS SUGAR MANUFACTURING	93
5	DISPERSED AIR FLOTATION FOR THE CLARIFICATION OF SUGARCANE SYRUP USING BLACK ACACIA TANNIN EXTRACT	116
6	MECHANISMS AND INFLUENCE OF THE FORMATION OF CALCIUM PHOSPHATE IN THE CLARIFICATION OF IMPURE SUCROSE SOLUTIONS OBTAINED FROM SUGAR CANE - A REVIEW	136
7	CONCLUSÕES GERAIS DA TESE	166
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	168
	Apêndice A	170

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo, representando cerca de 20% do açúcar produzido e 40% do açúcar exportado. Na fabricação deste produto, o processo de clarificação do caldo de cana é uma das etapas mais importantes, posto que uma boa clarificação surte efeitos altamente benéficos na qualidade e rendimento do produto final. Esta etapa, todavia, carece de entendimentos e estudos com base nos fundamentos físico-químicos, em função dos diferentes fenômenos e reações que ocorrem durante esta fase. Grande parte dos processos de fabricação de açúcar em operação no Brasil, principalmente aqueles voltados à produção de açúcar branco, realizam a clarificação em duas etapas: decantação e flotação. Estes processos de separação são auxiliados por meio de insumos químicos alcalinos, oxidantes e agentes floculantes, os quais são fundamentais para a obtenção de um açúcar de qualidade.

O caldo clarificado via decantação, ainda rico em não açúcares e compostos coloridos, é concentrado na etapa de evaporação. Quando concentrado, ele recebe o nome de xarope, o qual é normalmente tratado por meio de processo de flotação, para fabricação de açúcar branco. Esta etapa deve ser considerada como uma segunda clarificação, uma vez que a decantação não elimina todos os compostos indesejáveis. Além disso, o efeito da concentração do caldo insolubiliza compostos que antes estavam dissolvidos, os quais passam a estar em suspensão, juntamente com resíduos de incrustações e de corrosão de equipamentos. Muitos destes compostos podem ser considerados precursores de cor ou ainda ficarem ocluídos nos cristais, prejudicando a cor do açúcar (ALBUQUERQUE, 2011).

Auxiliares de clarificação são muito utilizados tanto na decantação como na flotação. Na prática, está consolidada na indústria brasileira a utilização de ácido fosfórico e do gás anidrido sulfuroso (ALBUQUERQUE, 2011). Caldos com alto teor de P_2O_5 clarificam com mais facilidade, pois sua presença precipita parte dos colóides e das matérias corantes presentes no meio (BAIKOW, 1982; MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001). O anidrido sulfuroso, por sua vez, quando absorvido pelo

caldo, atua como um forte agente redutor sobre substâncias corantes do caldo, reduzindo sua cor. Além disso, o SO_2 inibe a formação de compostos coloridos e aumenta a velocidade de sedimentação nos decantadores (RODRÍGUEZ, 2009). Na etapa de flotação, os fosfatos reagem com o cálcio presente no caldo, resultando na floculação de compostos e na diminuição da turbidez do xarope (ALBUQUERQUE, 2011).

Considerando que a clarificação do caldo é realizada basicamente em duas etapas (decantação e flotação) e que a eficiência de ambas depende fortemente da presença de insumos químicos, atuando como agentes auxiliares de clarificação, como produtos alcalinos, oxidantes e agentes floculantes, é indiscutível a relevância destes tratamentos químicos. No entanto, há muito que melhorar no que diz respeito à clarificação. Muitos compostos solúveis, insolúveis, coloides e sólidos suspensos não são removidos nas etapas do tratamento e podem incorporar cor ou ainda ficarem ocluídos nos cristais, prejudicando a qualidade do produto. Alguns destes compostos, como proteínas e aminoácidos, podem ser considerados precursores de reações de escurecimento. Polissacarídeos, como amido e dextrana, presentes em quantidades significativas em determinados períodos da safra de cana-de-açúcar, também não são removidos integralmente, podendo trazer dificuldades operacionais, além de diminuir a pureza e prejudicar a granulometria do açúcar.

Além dos insumos químicos normalmente utilizados pela indústria açucareira no Brasil, outros agentes vêm sendo estudados e apresentados como possíveis opções. Peróxido de hidrogênio, aluminatos de sódio, ozônio, dióxido de carbono, dentre tantos outros compostos vem sendo testados em laboratório e industrialmente (ALBUQUERQUE, 2011; HAMERSKI; AQUINO; NDIAYE, 2011; MADHO; DAVIS, 2008). No entanto, pouco se evoluiu, considerando que o setor açucareiro, em sua grande maioria, encontra-se refém do tradicional processo de sulfitação do caldo para fabricação de açúcar branco (ALBUQUERQUE, 2011) que sempre foi muito questionado por causar reações adversas à saúde em pessoas sensíveis aos sulfitos (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011).

Nos últimos anos muitos trabalhos têm sido publicados relacionados a processos utilizando taninos como auxiliar de coagulação e floculação, ainda que nenhum aplicado ao caldo ou xarope de cana de açúcar. Taninos são compostos naturais, com habilidade de se combinar com proteínas, alcaloides e outros polímeros, sendo muito utilizados na indústria coureira, no tratamento de água e efluentes, entre

tantas outras aplicações. Seu bom desempenho como auxiliar de coagulação e floculação em diferentes áreas tem chamado a atenção.

Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo estudar os fenômenos físico-químicos que regem a clarificação de caldo e xarope, associado com o emprego do tanino de Acácia Negra nestas etapas do processo de fabricação de açúcar como agente auxiliar na clarificação. O projeto propôs a investigação deste insumo em diferentes condições em experimentos de bancada, a fim de se determinar a melhor forma de utilização deste tanino de forma a avaliar o desempenho e otimização do processo. O desempenho foi avaliado por meio de análises de cor, turbidez, dureza e remoção de polissacarídeos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do tanino de Acácia Negra no tratamento de caldo e de xarope de cana-de-açúcar associado aos tradicionais agentes clarificantes, e otimizar as condições operacionais destes processos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Avaliar o desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra no processo de clarificação de caldo de cana via decantação, por meio das respostas de cor, turbidez, dureza, amido e dextrana, em função do pH e dosagem de floculante aniônico.
- ❖ Otimizar a aplicação deste agente na clarificação de caldo de cana por meio da técnica de superfície de resposta e analisar a viabilidade técnica de sua utilização.
- ❖ Avaliar os efeitos deste tanino no processo de clarificação de xarope (62 °Brix) via flotação por ar disperso, por meio das respostas de cor, turbidez, amido e dextrana.
- ❖ Otimizar a aplicação deste agente na clarificação de xarope (62 °Brix) via flotação por ar disperso, tomando como variáveis independentes a dosagem de tanino, floculante aniônico, P_2O_5 e o pH, por meio das respostas de cor, turbidez, amido e dextrana.

1.2 Organização da Tese

Esta tese foi organizada em capítulos, conforme descrição abaixo:

❖ Capítulo 1: Introdução

❖ Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são destacadas as contribuições científicas de inúmeros autores sobre o tema do presente estudo.

❖ Capítulo 3: Material e Métodos Experimentais

Neste capítulo é apresentada em detalhes toda a metodologia aplicada ao longo da experimentação.

❖ Referências Bibliográficas

Encontram-se listadas todas as citações mencionadas nos capítulos capítulos 2 e 3.

❖ Capítulo 4: Manuscrito submetido para publicação em periódico científico na forma de artigo – *Assessment and optimization of Black Acacia tannin extract performance for the clarification of sugarcane juice towards sugar manufacturing*

Neste artigo são abordados os resultados do desempenho da aplicação do extrato natural de tanino de Acácia Negra na clarificação do caldo-de-cana e os fenômenos físico-químicos associados, como possível opção como auxiliar no processo de clarificação do caldo. Os resultados foram comparados com os tratamentos convencionais.

- ❖ Capítulo 5: Manuscrito submetido para publicação em periódico científico na forma de artigo – *Dispersed air flotation for the clarification of sugarcane syrup using Black Acacia tannin extract*.

Neste artigo, são apresentados os resultados da investigação dos fenômenos físico-químicos que regem a clarificação de xarope por meio da flotação por ar disperso, bem como sobre o desempenho do extrato natural de tanino de Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) como auxiliar de clarificação.

- ❖ Capítulo 6: Manuscrito em processo de submissão em periódico científico – *Mechanisms and influence of the formation of calcium phosphate in the clarification of impure sucrose solutions obtained from sugar cane - a review*

Este artigo apresenta uma revisão bibliográfica auxiliada por dados experimentais do próprio autor e de outros autores, propondo-se a estabelecer e elucidar os mecanismos envolvidos na clarificação do caldo de cana, do xarope (caldo concentrado) e da calda de açúcar (açúcar cristal dissolvido em água), considerada uma das etapas mais importantes na produção de açúcar cristal e refinado a partir da cana-de-açúcar. Nos processos convencionais são utilizados o processo de caleagem, com adição de hidróxido de cálcio para reagir com os fosfatos inorgânicos naturais presentes e/ou com fosfatos adicionados (fosfatação), pela adição de ácido fosfórico ou fosfato trissódico, a partir de soluções impuras de sacarose deficientes em fosfatos naturais. A clarificação baseia-se na precipitação de fosfatos de cálcio (floculação primária) e na formação de novas estruturas (aglomerados), auxiliada por agentes flocculantes e surfactantes, com a subsequente incorporação de compostos não açúcares aos precipitados de fosfatos de cálcio (floculação secundária).

- ❖ Capítulo 7: Conclusões Gerais da Tese

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A indústria Açucareira no Brasil e no Mundo

Segundo a UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar, 2019) o Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo. Na safra 2017/2018 o país processou cerca de 641 milhões de toneladas de cana e fabricou quase 38,6 milhões de toneladas de açúcar, sendo que, deste total, quase 20,8 milhões de toneladas foram exportadas em 2018. Estes números representaram algo em torno de 20% da produção global. A partir da mesma matéria-prima, além de todo o açúcar produzido, o setor atingiu a marca de 28 bilhões de litros de etanol, colocando-se como segundo maior produtor de etanol do planeta. Soma-se à fabricação de açúcar e etanol, a bioeletricidade produzida a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. Estima-se que o potencial de produção de energia elétrica pelo setor é de 20,2 GW até o ano 2023, equivalente a mais 4 usinas do porte da hidroelétrica de Belo Monte.

Ao redor do mundo, a fabricação de açúcar a partir da cana domina este mercado. O cultivo de beterraba sacarina e a produção de açúcar a partir desta cultura, apesar de bastante significativo para o mercado mundial, é bem inferior ao segmento canavieiro, conforme dados da FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019) (Tabela 1), representando cerca de 16,3%.

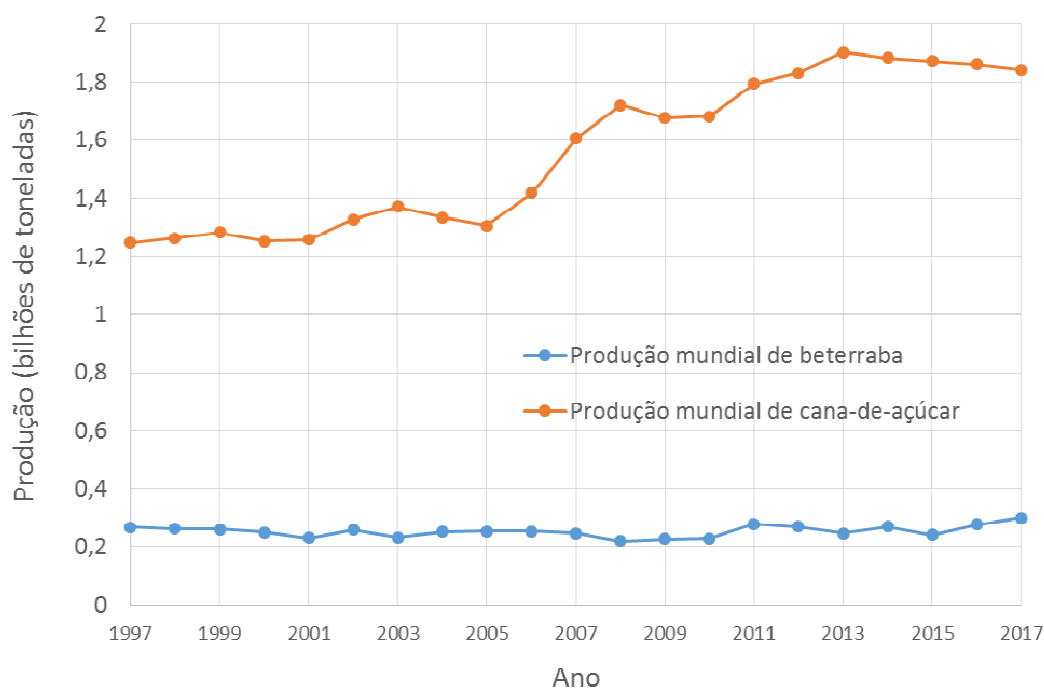
Tabela 1. Produção mundial de beterraba sacarina e cana-de-açúcar em 2019.

Região	Produção de beterraba (ton)	Produção de cana-de-açúcar (ton)
África	15.927.220	92.139.661
América do Norte	32.556.564	30.153.010
América Central	859	118.602.354
América do Sul	1.824.731	851.390.783
Ásia	42.773.842	685.784.006
União Européia	207.932.479	5.985
Mundo	301.015.696	1.841.528.386

Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2019).

O setor açucareiro vem crescendo ao longo dos últimos anos no Brasil e no mundo, estimulado, principalmente, pelo aumento da demanda mundial de açúcar (DRABIK *et al.*, 2015; SVATOS; MAITAH; BELOVA, 2013). Esse crescimento se deve principalmente à expansão da produção de açúcar de cana (Figura 1).

Figura 1 - Produção mundial de beterraba sacarina e cana-de-açúcar nos últimos anos.



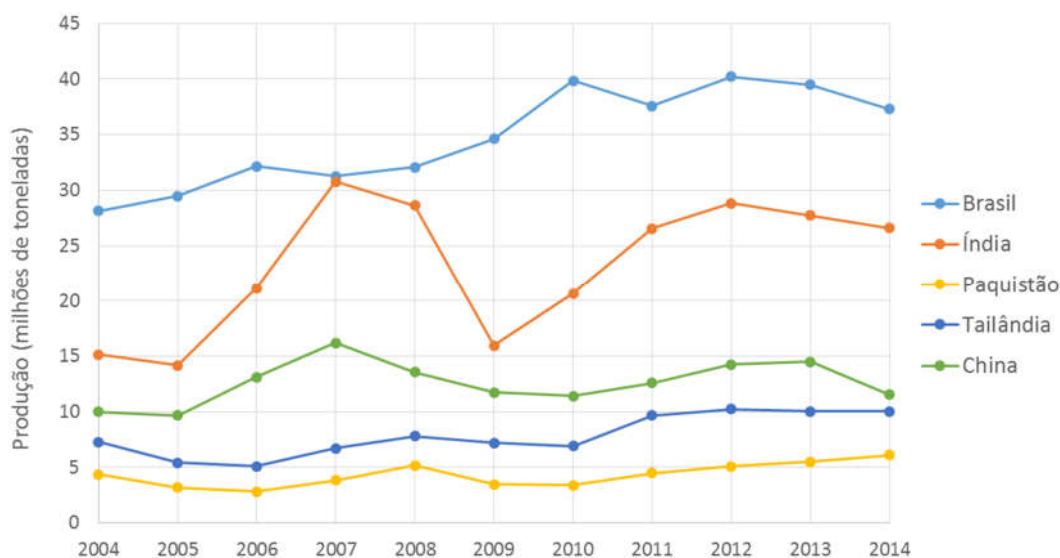
Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2019).

Trata-se de um mercado que envolve cerca de 120 países, embora a maior parte da produção mundial de açúcar se concentre em poucas nações. Atualmente, os principais produtores do mercado mundial do açúcar são o Brasil, Índia, China, Tailândia e Paquistão (Figura 2). Por outro lado, os principais consumidores são a Índia, União Européia, China, Brasil, Estados Unidos, Rússia, Indonésia, México e Paquistão (FAOSTAT, 2019; SVATOS; MAITAH; BELOVA, 2013).

Apesar do crescimento da produção mundial de açúcar, o setor sucroenergético brasileiro sofre historicamente com altos e baixos. Desde a crise financeira de 2008, quase 80 usinas fecharam as portas na região Centro-Sul, maior produtora do Brasil. Em 2015, 9 usinas da região Centro-Sul encerraram as atividades e 67 entraram em recuperação judicial, provocando a demissão de milhares de trabalhadores. Contudo,

trata-se de um setor gigante, que conta ainda com 411 usinas em operação, empregando cerca de 800 mil trabalhadores, além de atuar em parceria com 70 mil produtores rurais de cana-de-açúcar. A produção de açúcar representa cerca de 2% do PIB nacional, fato que reforça a importância do setor para a economia do país (UNICA, 2019; NOVACANA, 2019; CEPEA, 2018).

Figura 2 - Principais produtores de açúcar bruto centrifugado do mundo.

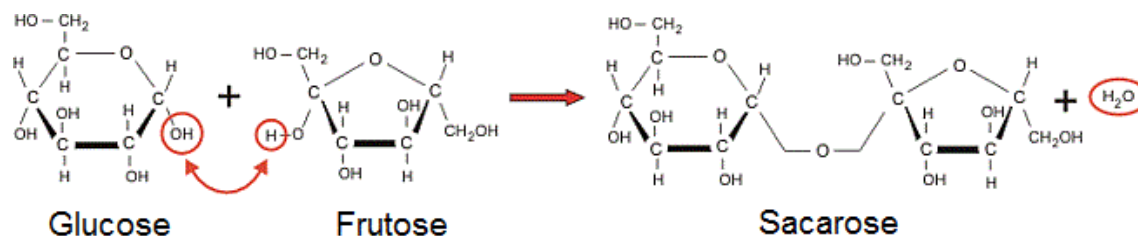


Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2019).

2.2 Características da Matéria-prima

A cana-de-açúcar pertence à família das gramíneas, a qual abrange cerca de 5.000 espécies de plantas (DELGADO; CESAR, 1990). Ela é um complexo híbrido de várias espécies que derivam, principalmente, da *Saccharum officinarum* e de outras espécies de *Saccharum* (REIN, 2007). O açúcar de maior interesse econômico presente na cana é a sacarose, um dissacarídeo formado pela combinação de dois monossacarídeos, glucose e frutose (Figura 3), que são produtos do processo de fotossíntese realizado pela planta (RODRÍGUEZ, 2009).

Figura 3 - Formação de sacarose a partir de glucose e frutose.



Fonte: Adaptado de Azaquar (2015).

Em todo o planeta, muitas são as plantas capazes de sintetizar a sacarose, mas somente algumas apresentam expressão econômica para a industrialização, como é o caso da cana-de-açúcar, da beterraba sacarina, do sorgo sacarino e da palmácea (DELGADO; CESAR, 1990). Segundo Leme Júnior e Borges (1965), a cana inteira, quando madura e sadia, apresenta a composição expressa na Tabela 2, apresentando em média 12,5% de sacarose.

A qualidade da matéria-prima é um importante fator de maximização da eficiência e rentabilidade de uma indústria sucroenergética. Cana com boa qualidade é processada rapidamente, resulta em um produto de alta qualidade, a baixo custo e alto rendimento industrial. Por outro lado, a má qualidade da cana promoverá aumento no tempo de processamento, no consumo de utilidades e insumos químicos, além de resultar em menor rendimento industrial e em um produto de qualidade inferior (ALBUQUERQUE, 2011). Fatores como a diversificação das variedades, curva de maturação, tratos culturais, condições climáticas, longevidade do canavial, tipo de solo, qualidade e quantidade de fertilizantes aplicados, quantidade e qualidade da vinhaça aplicada, dentre outros, determinam a qualidade da cana a ser processada (SANTOS; BORÉM; CALDAS, 2011).

A quantidade de impurezas também pode comprometer a qualidade da cana. Durante o corte, é natural a contaminação da matéria-prima com terra do próprio canavial (impureza mineral). Contudo, este tipo de impureza deve ser mantido em níveis aceitáveis para não prejudicar o processamento. Folhas, raízes e pontas são conhecidas como impurezas vegetais, as quais em excesso também são capazes de trazer prejuízos ao processo, pois apresentam altos teores de compostos fenólicos, amido, ácido aconítico, dentre outras substâncias (ALBUQUERQUE, 2011).

Tabela 2. Composição da cana-de-açúcar madura e sadia.

Componentes	Média (g/100g)	Mínima (g/100g)	Máxima (g/100g)
Água	74,5	65	75
Açúcares totais	14,0	12,0	18,0
Sacarose	12,5	11,0	18,0
Glucose	0,9	0,2	1,0
Frutose	0,6	0,0	0,6
Fibras	10,0	8,0	14,0
Celulose	5,5	-	-
Lignina	2,0	-	-
Pentosana (xilana)	2,0	-	-
Goma da cana (arabana)	0,5	-	-
Cinzas	0,5	0,4	0,8
SiO ₂	0,25	-	-
K ₂ O	0,12	-	-
P ₂ O ₅	0,07	-	-
CaO	0,02	-	-
SO ₃	0,02	-	-
Na ₂ O	0,01	-	-
MgO	0,01	-	-
Cl	Traços	-	-
Fe ₂ O ₃	Traços	-	-
Matérias nitrogenadas	0,4	0,3	0,6
Aminoácidos como ácido aspártico	0,2	-	-
Albuminoides	0,12	-	-
Amidas como asparagina	0,07	-	-
Ácido nítrico	0,01	-	-
Amoníaco	Traços	-	-
Corpos xânticos	Traços	-	-
Gorduras e ceras	0,20	0,15	0,25
Substâncias pécticas, gomas, mucilagens	0,20	0,15	0,25
Ácidos combinados (málico, succínico, etc.)	0,12	0,10	0,15
Ácidos livres (málicos, succínico, etc.)	0,08	0,06	0,10
Matérias corantes (clorofila, antocianina, sacaretina)	-	-	-
Stenwald, polifenóis ou substâncias cromógenas)	-	-	-

Fonte: adaptado de Leme Júnior e Borges (1965).

O tempo entre o corte e o processamento é outro importante fator. Segundo Rein (2007), uma vez cortada, a cana está sujeita a deterioração, que resulta em perda de açúcar e na formação de substâncias indesejáveis (Tabela 3).

A dextrana, uma das substâncias indesejadas na indústria açucareira, é um polissacarídeo classificado como goma (PEREDA *et al.*, 2005). Na cana, a dextrana é produzida pela ação de bactérias do gênero *Leuconostoc* durante o processo de deterioração. A presença de altos teores de dextrana na cana aumenta a viscosidade de caldos, xaropes, méis e massas, dificultando as operações de cristalização e

centrifugação (DELGADO; CESAR, 1990). Segundo Albuquerque (2011), uma concentração de 1.000 mg/kg de dextrana no caldo é suficiente para trazer todas estas dificuldades ao processamento. Além disso, parte da dextrana pode chegar ao açúcar produzido, prejudicando a qualidade (REIN, 2007).

Tabela 3. Produtos da degradação do açúcar encontrados na cana-de-açúcar após atrasos entre corte e a moagem.

Produtos de deterioração	Descrição
Ácidos orgânicos	Ácidos fórmico, acético e láctico, produtos de atividade microbiana.
Acidez	Correlacionada com a queda de pH.
Dextrana	Resultante da fermentação anaeróbica em condições úmidas por <i>Leuconostoc</i> . Efeito severo no processamento.
Etanol	Pode ser um bom indicador em cana queimada, pois o valor em cana sadia é zero. Produto de fermentação por levedura.
Oligossacarídeos	De origem microbiana, enzimática e química. Quantidades variáveis em diferentes variedades, portanto não é um bom indicador absoluto.
Açúcar invertido	Inversão por enzima e química da sacarose.
Manitol	Associado com a formação de dextranas.

Fonte: Adaptado de REIN (2007).

O amido é outro polissacarídeo indesejado no processo de fabricação de açúcar (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007). Trata-se de um polímero encontrado nos vegetais, nos quais desempenha função de reserva. Localiza-se no interior de pequenos grânulos, os quais são constituídos por dois polissacarídeos diferentes: um de estrutura linear, a amilose, e outro de estrutura ramificada, a amilopectina (LIMA, 2010). Segundo Legendre *et al.* (1999 apud REIN, 2007), o teor de amido pode variar entre 275 e 1.500 mg/kg de sólidos, com média de cerca de 700 mg/kg. Cesar e Mazzari (1974 apud DELGADO; CESAR, 1990), estudaram a concentração de amido presente no caldo de algumas variedades de cana cultivadas no Estado de São Paulo e os resultados indicaram que, em condições normais de cultivo, estes valores variam de 7,35 a 18,39 mg/ 100 mL de caldo.

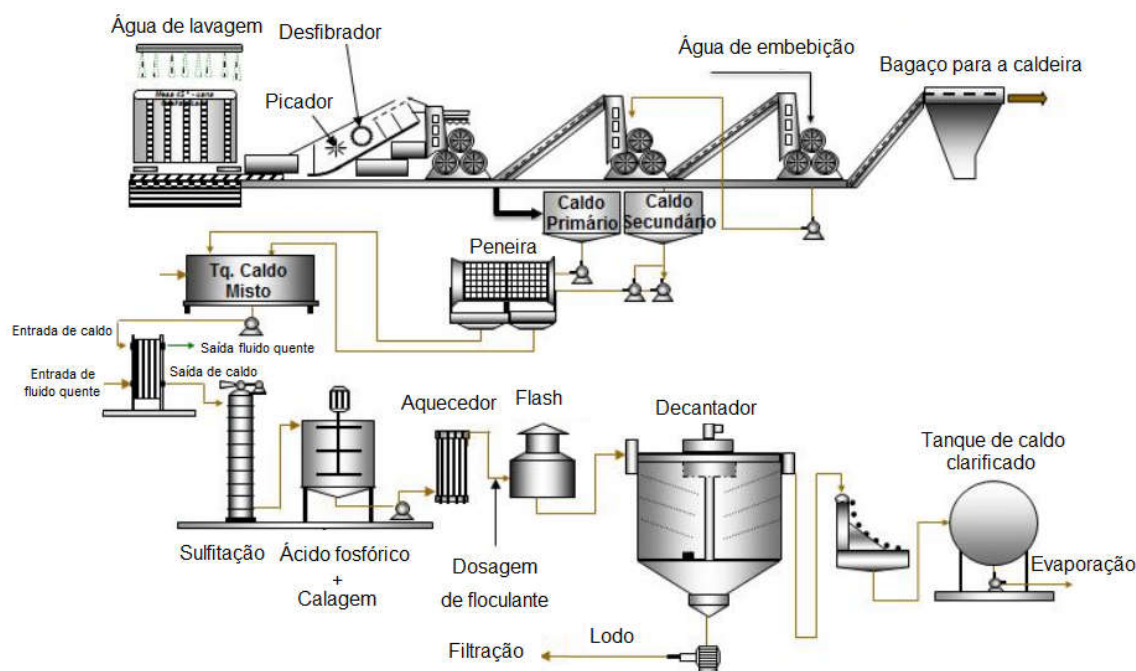
Em determinadas condições de aquecimento, o amido é gelatinizado, o que dificulta a sua remoção durante o processo de clarificação. Conseqüentemente, esta

substância se concentrará nos xaropes, méis e massas, aumentando a viscosidade das mesmas, e dificultando na recuperação da sacarose (DELGADO; CESAR, 1990). Assim como a dextrana, parte do amido presente na cana pode chegar ao açúcar produzido, prejudicando a filtrabilidade da calda (REIN, 2007).

2.3 O Processo de Fabricação de Açúcar

O processo de fabricação de açúcar apresenta inúmeras variações em todo o mundo. Cada empresa produtora adapta sua planta industrial à sua necessidade, principalmente em função do tipo de açúcar que deseja produzir. Na seqüência, é descrito de forma simplificada, o processo de fabricação de açúcar cristal normalmente aplicado no setor açucareiro brasileiro. A Figura 4 apresenta o fluxograma do processo de extração e tratamento do caldo.

Figura 4 - Fluxograma do processo de extração e tratamento do caldo.



Fonte: Adaptado de Crema (2012).

Após ser colhida, a cana-de-açúcar é encaminhada para indústria, onde é pesada, analisada e despejada sobre a mesa alimentadora. Neste equipamento, se necessário, ocorre a lavagem com água, a fim de se retirar o excesso de impurezas (DELGADO; CESAR, 1990). Processos de lavagem a seco também são utilizados em

substituição ao tradicional processo com água, para reduzir perdas de açúcar por diluição (RODRÍGUEZ, 2009). A mesa alimentadora conduz a cana para os picadores, equipamentos capazes de cortá-la em pedaços menores, seguida dos desfibradores, os quais rompem a estrutura rígida dos colmos da cana, desagregando os tecidos fibrosos e expondo grande parte da superfície externa das fibras. Além disso, o preparo da cana diminui o volume da matéria-prima, promovendo um aumento na capacidade do setor de extração (MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; PAYNE, 1989).

Na etapa seguinte, a cana desfibrada é conduzida ao setor de extração com o objetivo de extrair a maior quantidade possível de açúcar e produzir um bagaço com umidade em torno de 50%, para ser queimado nas fornalhas das caldeiras. A extração pode ser realizada por moendas ou difusores. Nas moendas, a extração é conseguida por meio de sucessivos esmagamentos do bagaço pelos conjuntos de rolos de moendas. Contudo, neste processo, apenas a aplicação de energia mecânica deixaria de recuperar boa parte do açúcar. Por esta razão, além da energia mecânica aplicada no esmagamento, também é necessária adição de água de embebição para auxiliar o processo de extração (HUGOT, 1986). O difusor, por sua vez, é um equipamento que promove a extração do açúcar pelo contato da cana com a água de embebição (REIN, 2007).

O caldo obtido na extração arrasta materiais grosseiros, como pedaços de cana e bagacilho. Para evitar que estas impurezas cheguem às etapas seguintes, causando entupimentos, realiza-se o peneiramento do caldo logo após a extração (RODRÍGUEZ, 2009).

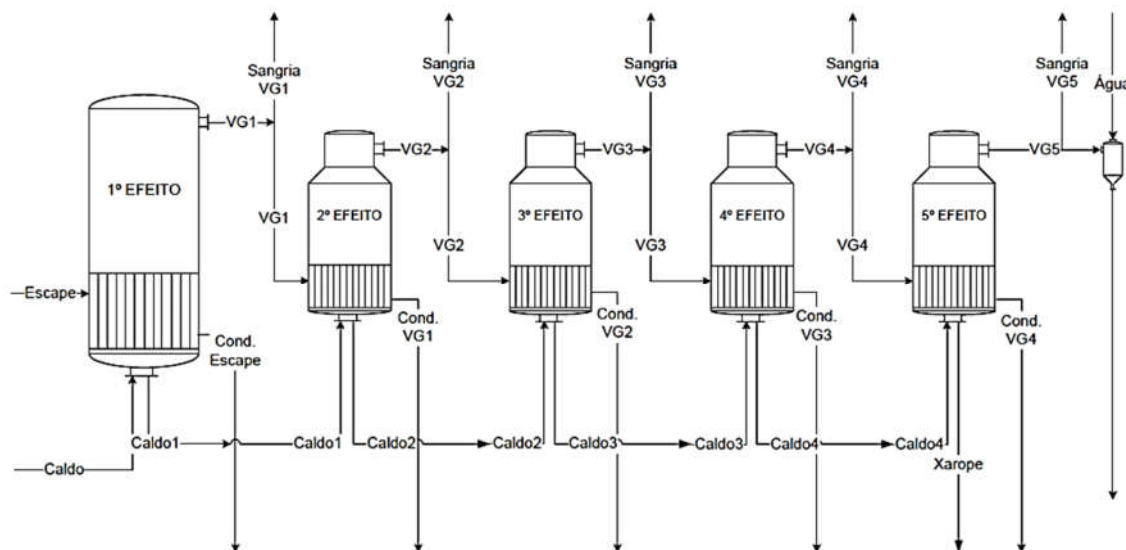
A seguir, o caldo é bombeado para ser submetido ao tratamento de caldo para a eliminação de impurezas dissolvidas e em suspensão, sem afetar a sacarose presente (ALBUQUERQUE, 2011; EGGLESTON; MONGE; PEPPERMAN, 2002; KING, 1931). Trata-se de uma das etapas mais importantes de todo o processo de fabricação de açúcar, pois surte efeitos altamente benéficos sobre a qualidade do produto final e no rendimento de açúcar recuperado pela planta industrial (ALBUQUERQUE, 2011).

As operações a serem aplicadas na clarificação do caldo dependem do tipo de açúcar que se deseja produzir. Normalmente, quando o objetivo é a fabricação de açúcar bruto, o caldo é submetido às etapas de caleagem, aquecimento, *flash*, floculação, decantação e peneiramento. Se o objetivo é a obtenção de açúcar branco

para consumo direto, necessita-se incorporar ao processo mais alguma etapa capaz de melhorar a remoção de compostos coloridos do caldo, sendo que, na indústria açucareira brasileira, emprega-se a sulfitação (ALBUQUERQUE, 2011; HUGOT, 1986; REIN, 2007).

Após a clarificação, o caldo é direcionado ao setor de evaporação, onde parte da água contida será removida por meio de um sistema de evaporadores em múltiplo-efeito, produzindo um xarope com concentração de sólidos próxima a 65 °Brix (HUGOT, 1986). A Figura 5 apresenta um fluxograma do processo de evaporação operando com 5 efeitos.

Figura 5 - Fluxograma do sistema de evaporadores em múltiplos-efeitos (5 efeitos).



Fonte: Adaptado de Hugot (1986).

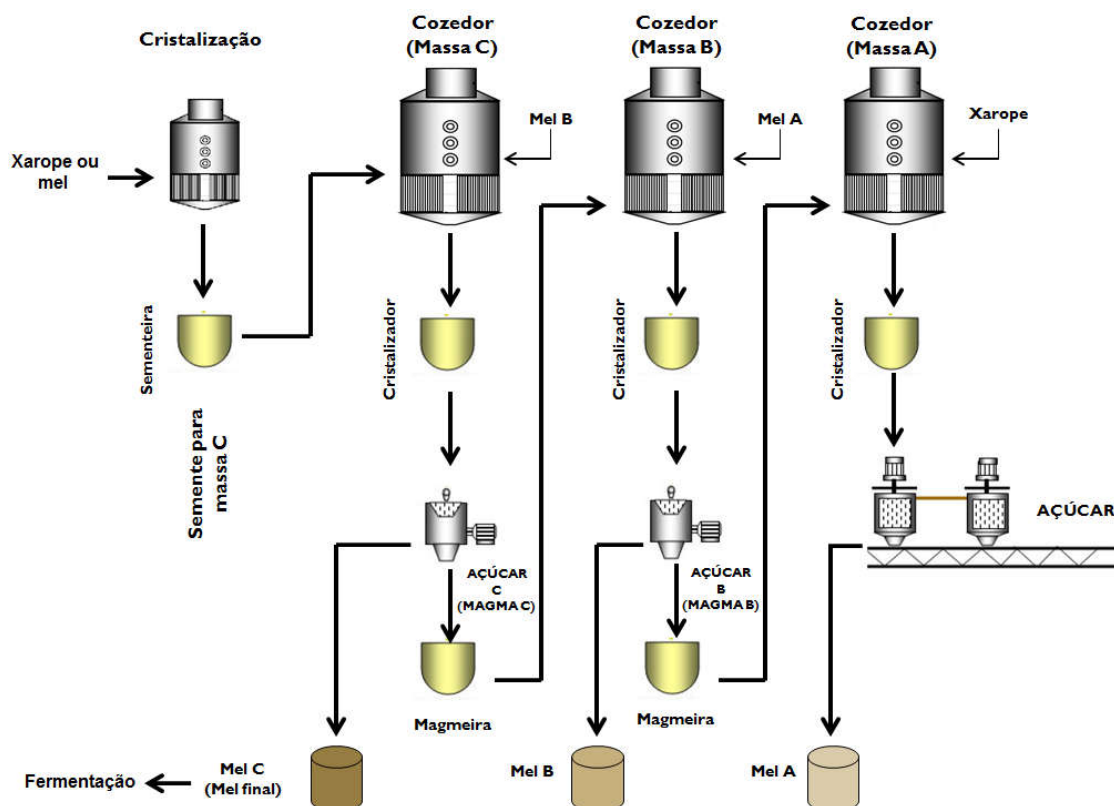
Após deixar o sistema de evaporação, o xarope pode, ainda, ser submetido a algum processo de clarificação antes de ser encaminhado ao setor de cristalização, contudo, a clarificação de xarope não é um método padrão em todas as fábricas de açúcar. A clarificação do xarope vem sendo utilizada especialmente para produção de açúcar branco, para consumo direto. Neste caso, o objetivo é remover sólidos em suspensão e, de forma menos acentuada, reduzir a cor do xarope provocando significativo ganho de qualidade ao produto final (ALBUQUERQUE, 2011; SMITH; SCHUMANN; WALTHER, 2000).

O xarope é um fluido viscoso e denso, fato que impede a sedimentação dos sólidos mais finos em suspensão. Por esta razão, a flotação é o processo mais utilizado para esta finalidade e não exige equipamentos sofisticados. A fase aerada é estável e não exige a utilização de insumos químicos para formar e estabilizar a camada de espuma (REIN, 2007). Processos como a sulfitação e a carbonatação de xarope vêm sendo estudados e aplicados nos tratamentos de xarope em algumas empresas (REIN, 2007; SMITH; SCHUMANN; WALTHER, 2000). A filtração do xarope também ganhou espaço nos últimos anos por meio de filtros rotativos a vácuo e filtros de membrana, aplicados com o intuito de remover componentes não separados pela flotação (ALBUQUERQUE, 2011).

A cristalização é a etapa seguinte ao tratamento do xarope, com o objetivo de transformar a sacarose dissolvida em cristais, cuja granulometria permita uma separação eficiente destes por meio da centrifugação. O processo de cristalização é realizado em equipamentos denominados cozedores, os quais são evaporadores com dimensões próprias para operar com fluidos mais viscosos que o próprio xarope. Estes equipamentos operam sob vácuo de aproximadamente 80 kPa e, normalmente, em regime batelada; cozedores contínuos também são encontrados no setor açucareiro (HUGOT, 1986; PAYNE, 1989). A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo de cristalização e cozimento de uma fábrica de açúcar operando com três massas cozidas e duplo magma (resultado da separação de açúcar e mel que constituíam a massa cozida).

Segundo Albuquerque (2011), o método mais comum de cristalização é a semeadura, pois resulta em maior uniformidade granulométrica. Consiste em concentrar o xarope até a zona metaestável e, em seguida, injetar no interior do cozedor, uma suspensão de micro cristais, preparada em laboratório, conhecida como semente. Os cristais inseridos se dispersam no meio e crescem enquanto o meio for mantido na zona metaestável de supersaturação. Normalmente, esta condição é mantida ao longo de dois ou três cozimentos sucessivos, utilizando xarope ou mel, permitindo ao cristal de açúcar atingir tamanho comercial. Entre um cozimento e outro, os cristais são separados do mel por centrifugação, e encaminhados ao cozimento seguinte.

Figura 6 - Fluxograma dos processos de cristalização e cozimento (3 massas cozidas e duplo magma).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a última etapa de cozimento, o cristal, já com tamanho comercial, é levado à etapa de secagem, normalmente realizada em secadores de tambor rotativo, onde se promove o escoamento contracorrente entre açúcar e ar aquecido a fim de favorecer a evaporação do excesso de umidade. Em seguida, em outra seção do mesmo equipamento, ar ambiente flui em contracorrente ao açúcar para que haja o resfriamento do produto, evitando empedramentos e reações de escurecimento durante a estocagem. Seco, o açúcar é ainda peneirado para controle da granulometria e passa por separadores magnéticos para retenção de partículas magnéticas que eventualmente se desprendem de equipamentos. O açúcar final obtido segue para armazéns ou pequenos silos, de onde poderá, respectivamente, ser estocado a granel ou empacotado (MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; RODRÍGUEZ, 2009).

2.4 Clarificação do Caldo de Cana-de-açúcar

O caldo extraído da cana de açúcar apresenta grande quantidade de impurezas na forma de compostos solúveis, coloidais, insolúveis ou em suspensão. Destaca-se a presença de pequenos fragmentos de bagaço, terra, compostos inorgânicos como sulfatos, sais, silicatos, assim como compostos orgânicos, como ceras, ácidos orgânicos e polifenóis, dentre outros constituintes. Logo, o processo de clarificação do caldo consiste basicamente em realizar a coagulação e a floculação da maior quantidade possível destas impurezas a fim de removê-las por meio de decantação. Um bom processo de clarificação é considerado como uma operação que resulte na máxima eliminação de não açúcares, baixa turbidez e coloração, máxima velocidade de sedimentação nos decantadores e baixo volume de lodo, sem provocar a decomposição dos açúcares contidos no meio (REIN, 2007).

Uma boa clarificação do caldo não resulta apenas na produção de açúcar de baixa coloração e conforme com os demais itens de especificação do produto (resíduo insolúvel, turvação, etc.). Há relação direta entre qualidade e quantidade de açúcar fabricado. Deve ser ressaltado que, sendo o açúcar produzido diretamente a partir de uma massa relativamente escura, faz-se necessária a lavagem com água, na etapa de centrifugação, para a remoção da película de mel residual aderida aos cristais. A água aplicada, ao atravessar a camada de açúcar no cesto das centrífugas, dissolve-o. Cada litro de água aplicado nesta operação dissolve cerca de 3 kg de produto (ALBUQUERQUE, 2011). A eficiência da clarificação do caldo tem forte influência sobre o volume de água aplicado na etapa de centrifugação do açúcar. O tratamento eficaz do caldo permite a obtenção de cristais de açúcar de coloração baixa e massas menos viscosas que facilitam a separação do mel de forma a reduzir o volume de água de lavagem dos cristais de açúcar e a diminuição da quantidade de mel produzido para reprocesso. Consequentemente, reduz-se o consumo de energia elétrica e térmica da planta ou converte-se esta economia em ganho de capacidade de processamento (DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007).

2.5 Agentes Químicos Convencionais Aplicados na Clarificação de Caldo

Ao longo dos anos, inúmeros agentes químicos vêm sendo experimentados na purificação do caldo de cana (ALBUQUERQUE, 2011; SUGAR MILLING RESEARCH

INSTITUTE, 1989; MADHO; DAVIS, 2008). Contudo, poucos ganharam importância no dia-a-dia do setor açucareiro. O hidróxido de cálcio se apresenta como o principal agente químico nesta indústria, sendo, normalmente, combinado com outras substâncias, como o dióxido de enxofre, ácido fosfórico, dióxido de carbono e polímeros (ALBUQUERQUE, 2011; BAIKOW, 1982; HUGOT, 1986; REIN, 2007).

2.5.1 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio é incorporado ao caldo por meio do processo de caleagem, pela dosagem de leite de cal para elevar o pH do caldo bruto de 5,3 até 7,2 a 8,0. A elevação do pH e o aumento na concentração de íons Ca^{2+} no meio promovem uma grande variedade de reações químicas, capazes de favorecer e até mesmo prejudicar a clarificação (REIN, 2007).

2.5.1.1 Preparo do hidróxido de cálcio para clarificação

O hidróxido de cálcio utilizado pode ser obtido a partir da hidratação da cal virgem, processo em que se obtém o chamado “leite de cal”. Devido à baixa solubilidade do hidróxido de cálcio em água, o leite de cal constitui-se basicamente de uma suspensão de hidróxido de cálcio em uma solução saturada (ALBUQUERQUE, 2011).

A produção do leite de cal é realizada hidratando-se a cal virgem, normalmente em um tambor rotativo fabricado em aço carbono, com rotação entre 6 a 8 min^{-1} . Internamente, o tambor possui chicanas de aço em espiral que conduzem a cal do ponto de alimentação até a descarga do tambor. A água é adicionada no ponto de alimentação da cal no tambor. Recomenda-se a utilização de água quente, normalmente oriunda da condensação de vapores utilizados no processo. Em seguida, o leite de cal passa por um classificador onde partículas grosseiras e impurezas são separadas. O leite de cal pode ser preparado em concentração de 15 °Be, sendo posteriormente diluído a 7 - 8 °Be. Além da diluição, recomenda-se que o leite de cal permaneça por cerca de duas horas sob agitação, para garantir a hidratação completa da cal (HUGOT, 1986; REIN, 2007).

Outra forma utilizada do hidróxido de cálcio é pela produção do sacarato de cálcio. Neste processo, a cal virgem é hidratada em solução açucarada (caldo ou

xarope), na qual a presença de sacarose aumenta a solubilidade da cal, facilitando sua hidratação (REIN, 2007).

Para que o leite de cal ou o sacarato de cálcio sejam eficientes no processo de clarificação, a qualidade da cal utilizada deve ser monitorada. Cal virgem de má qualidade apresenta alto teor de areia e partículas de cal não calcinadas. Estas impurezas aumentam o teor de cinzas do caldo, prejudicando a qualidade. Segundo Hugot (1986), cal de boa qualidade deve conter acima de 90 a 95 g de CaO disponível para cada 100 g de cal. Não deve, ainda, conter mais do que 2% (m/m) de óxidos de ferro, alumínio ou magnésio, pois estas impurezas se incrustam nos evaporadores.

Segundo Rein (2007), o sacarato de cálcio proporciona maior velocidade das reações químicas entre o caldo e o cálcio incorporado, além de proporcionar uma clarificação mais eficiente. O controle do pH do caldo também se torna mais fácil com a aplicação do sacarato, e é obtida uma torta de filtro com melhor porosidade. A utilização do leite de cal, por sua vez, resulta em flocos e lodos mais densos e velocidade maior de sedimentação; contudo, o caldo clarificado obtido apresenta maior turbidez.

2.5.1.2 Principais processos de caleagem

Pode haver variações na forma de condução do processo de caleagem (HUGOT, 1986; REIN, 2007; EGGLESTON; MONGE; PEPPERMAN, 2002), sendo os mais utilizados a caleagem a frio, intermediária, a quente e a fracionada com duplo aquecimento (REIN, 2007).

Caleagem a frio:

O caldo obtido na extração apresenta pH próximo de 5,5. Na caleagem a frio, o caldo é caleado a pelo menos pH 7,2 e posteriormente aquecido a temperatura pouco acima de seu ponto de ebulição, ou seja, no mínimo à 102 °C. Após o aquecimento, o caldo passa por um balão *flash*, sendo a seguir, direcionado a um decantador contínuo. Após a decantação, o pH do caldo cai, normalmente na faixa de 6,8 – 7,2. Trata-se de um processo capaz de produzir um caldo clarificado com qualidade suficiente para a fabricação de açúcar cristal bruto.

Caleagem intermediária:

Na caleagem intermediária a cal é dosada ao caldo após o mesmo ser aquecido a uma temperatura em torno de 75 °C. O pH é ajustado 0,2 a 0,3 unidades acima do pH desejado no caldo clarificado. Em seguida, ocorre o aquecimento do caldo à temperatura pouco acima de seu ponto de ebulição. Em algumas instalações de caleagem intermediária, um tanque pulmão, que proporcione cerca de 40 minutos de residência, é utilizado após a primeira etapa de aquecimento. Este tempo permite que as amilases naturais, presentes no caldo, quebrem uma fração considerável do amido presente no caldo.

Caleagem a quente:

A caleagem a quente consiste na adição de leite de cal ou sacarato de cálcio após o aquecimento do caldo à, pelo menos, 102 °C, imediatamente antes do tanque *flash*. O pH é ajustado 0,2 – 0,3 unidades acima do valor de pH desejado para o caldo clarificado. Este processo implica em controle de pH tecnicamente mais difícil e produz lodos mais volumosos, mas é considerado o processo que apresenta a melhor qualidade de caldo clarificado.

Caleagem fracionada com duplo aquecimento:

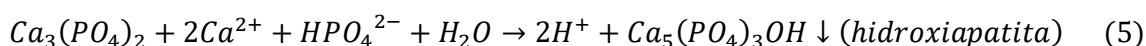
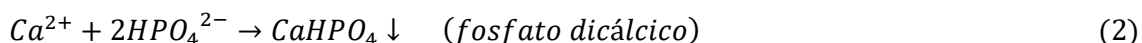
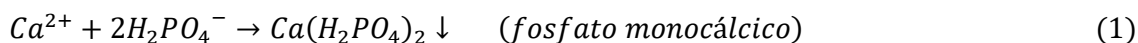
A caleagem fracionada consiste em uma variação do processo de caleagem a quente, contudo, neste processo, é feita uma pré-caleagem, onde cerca de 33% da cal a ser utilizada é dosada no caldo antes de qualquer aquecimento. O restante da cal é dosado imediatamente antes do balão *flash*.

Na indústria açucareira brasileira, os tratamentos de caldo normalmente aplicados são a caleagem simples ou sulfitação seguida de caleagem. No Brasil, a caleagem simples é aplicada na fabricação de açúcar demerara ou açúcar cristal bruto, o qual é utilizado como matéria-prima em refinarias produtoras de açúcar refinado. A sulfodefecação, por sua vez, é utilizada na produção de açúcar cristal branco, que consiste na sulfitação do caldo bruto para posterior caleagem. Neste caso, o caldo é sulfitado até pH entre 3,8 – 4,3 e conduzido à caleagem que recebe leite de cal até pH entre 7,0 – 7,2. Após as etapas de caleagem simples ou

sulfodefecação, o caldo é encaminhado para as etapas de aquecimento, *flash*, floculação e decantação (ALBUQUERQUE, 2011; MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001).

2.5.1.3 Principais reações no processo de caleagem

Diversas reações químicas podem acontecer ao longo do processo de caleagem, causadas, principalmente, pela elevação da temperatura do caldo e pela alteração do pH. Segundo Doherty e Edye (1999), as principais reações químicas ocorrem entre os íons cálcio adicionados e fosfatos (Equações 1, 2, 3, 4 e 5).



Os diversos fosfatos de cálcio constituem a base dos flocos formados, e absorvem muito dos outros materiais precipitantes (DELGADO; CESAR, 1990; DOHERTY, 2011; REIN, 2007). Além dos fosfatos de cálcio, outros compostos também precipitam, como é o caso das proteínas, que são desnaturadas pelo aquecimento do caldo (COPERSUCAR, [199-?]). Uma vez desnaturadas, elas cobrem as partículas sólidas e os flocos de fosfatos de cálcio. Alguns ácidos inorgânicos são parcialmente precipitados pelo aumento na concentração de Ca^{2+} , enquanto íons inorgânicos como K^+ , Na^+ e Cl^- praticamente não se alteram pela clarificação (REIN, 2007).

2.5.2 Fosfatos

A cana-de-açúcar possui certa quantidade de fósforo (Tabela 2), a qual varia bastante de uma variedade para outra, e também, devido aos cuidados no cultivo. O fósforo está presente na cana na forma de fosfatos solúveis e como um constituinte de proteínas do material celular da planta, mas somente os solúveis contribuem para a clarificação do caldo. Os fosfatos solúveis reagem com o cálcio formando precipitados, os quais constituem parte dos flocos produzidos durante o tratamento do caldo (ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007). Segundo Doherty e Edye (1999), uma boa clarificação pode ser obtida quando o caldo contém cerca de 300 mg de P_2O_5 /kg de caldo. Portanto, caldos provenientes de canas pobres em fosfatos, normalmente recebem uma dosagem de fosfato inorgânico, como ácido fosfórico, antes do processo de caleagem (REIN, 2007).

O teor de fosfato presente no caldo influencia diretamente a eficiência do processo de clarificação, podendo resultar em maior eliminação de colóides no processo de decantação. Além disso, o caldo clarificado obtido apresentará menor teor de cálcio, o que diminuirá as taxas de incrustação nos evaporadores. O teor de fosfato também contribui para o aumento na velocidade de sedimentação nos decantadores (PAYNE, 1989; REIN, 2007; RODRÍGUEZ; 2009). Dosagens excessivas de fosfatos podem encarecer o custo de produção, pois além dos gastos com o próprio fosfato, há aumento no consumo de cal. O volume de lodo obtido nos decantadores também aumenta, podendo dificultar a recuperação de açúcar na etapa de filtração (REIN, 2007).

2.5.3 Dióxido de enxofre

O tratamento de caldo por meio da caleagem é capaz de eliminar grande parte das impurezas presentes no caldo; contudo, trata-se de processo com limitações, principalmente no que diz respeito à eliminação de cor. Quando se almeja a fabricação de açúcar de baixa coloração, a combinação da caleagem com a sulfitação é o artifício mais comum na indústria brasileira (ALBUQUERQUE, 2011).

O processo de sulfitação consiste em promover a absorção do gás anidrido sulfuroso (SO_2) pelo caldo. Este gás é normalmente produzido na própria usina, por meio da queima de enxofre sólido em fornos. A forma com que a sulfitação é inserida

no tratamento de caldo varia, sendo as mais comuns, a sulfitação a frio e a quente (MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; HUGOT, 1986; REIN, 2007).

Sulfitação a frio:

O processo tem início com o caldo obtido no processo de extração, portanto, à temperatura próxima à do ambiente. Em seguida, o caldo é sulfitado até pH entre 3,8 e 4,5. Imediatamente após a sulfitação, o caldo sofre a caleagem até pH 7,0 para, então, ser conduzido às etapas de aquecimento e decantação. Trata-se de um processo que favorece a incrustação de sulfito de cálcio nos aquecedores primários, uma vez que a solubilidade mínima deste sal ocorre em temperatura próxima a 75 °C.

Sulfitação a quente:

Para a realização da sulfitação a quente, o caldo obtido na extração é previamente aquecido a temperaturas entre 70 e 80 °C. A seguir, o caldo é sulfitado até pH entre 3,5 – 4,5. Em seguida, o caldo é submetido ao processo de caleagem, aquecimento e decantação. Este processo apresenta algumas vantagens em relação à sulfitação a frio, por evitar a incrustação do sulfito de cálcio formado e reduzir a quantidade de leite de cal e anidrido sulfuroso necessários para o tratamento do caldo.

2.5.3.1 Principais reações envolvidas na sulfitação

O gás SO₂, ao ser absorvido pelo caldo, interage com a água, formando o ácido sulfuroso, segundo a Equação 6.



O ácido formado ioniza-se, de acordo com a teoria da dissociação eletrolítica, formando o íon bissulfito, conforme as Equações 7 e 8.



Em contato com o hidróxido de cálcio adicionado na etapa de caleagem, ocorre em conjunto uma reação ácido-base e a precipitação do sulfito de cálcio, conforme a Equação 9.



Temperaturas acima de 100 °C contribuem com a precipitação do $CaSO_3$, uma vez que este é mais solúvel em baixas temperaturas (REIN, 2007).

2.5.3.2 Vantagens e desvantagens da utilização do dióxido de enxofre

As melhorias trazidas pela combinação do processo de caleagem com a sulfitação para a qualidade do caldo são bastante nítidas. Neste arranjo, o lodo decanta mais rápido, aumentando a capacidade dos decantadores. As massas cozidas produzidas ao longo do processo de cristalização são menos viscosas e o cozimento se torna mais rápido. Ocorre ainda um pequeno ganho na capacidade das centrífugas de açúcar e, sobretudo, redução significativa na cor do açúcar produzido (ALBUQUERQUE, 2011; MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; RODRÍGUEZ, 2009).

Apesar de todas as melhorias trazidas ao processo, a sulfitação também traz desvantagens. Obviamente, ela aumenta o custo de produção, não apenas devido aos gastos com o enxofre, mas também por aumentar consideravelmente o consumo de cal e os gastos com a manutenção da planta. Além disso, o excesso de dióxido de enxofre pode gerar residual de enxofre no açúcar acima da especificação exigida por determinados países consumidores. No passado, a presença de elevados teores de dióxido de enxofre no açúcar provocava a oxidação interna de embalagens metálicas e tampas de frascos de vidro (OLIVEIRA, ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007). Atualmente, as principais preocupações ou tendências para a eliminação do enxofre no açúcar estão associadas aos efeitos alergênicos sentidos por parte dos consumidores e a problemas causados pela queima do enxofre, como a redução da qualidade do ar e a precipitação de chuva ácida (HUGOT, 1986; REIN, 2007; OLIVEIRA, ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

2.5.4 Dióxido de carbono

A carbonatação é tida como uma das opções possíveis ao processo de sulfitação para obtenção de açúcar branco (HAMERSKI; AQUINO; NDIAYE, 2011). O processo consiste em adicionar leite de cal e gás carbônico ao caldo de cana, sob condições controladas. De acordo com Honig (1953), o mecanismo envolvido inicia-se com a adição do leite de cal ao caldo, provocando a dissociação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em suspensão, conforme Equação 10.



Em seguida, gás carbônico é borbulhado no caldo alcalinizado pelo leite de cal e é absorvido, resultando na formação do íon bicarbonato, conforme Equação 11.



Estando em meio alcalino, o bicarbonato é decomposto em carbonato, neutralizando o meio. A seguir, o íon carbonato reage com o cálcio, formando um precipitado cristalino de carbonato de cálcio (Equações 12 e 13).

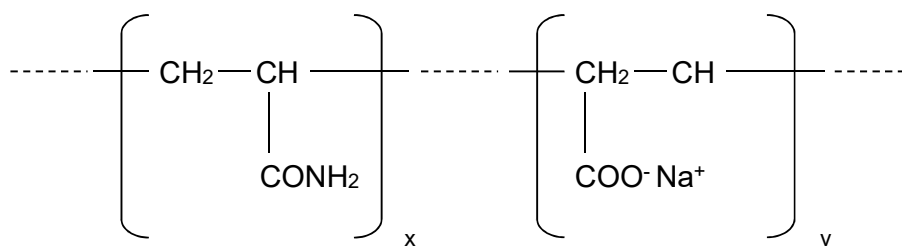


Recentemente, Hamerski, Aquino e Ndiaye (2011) avaliaram o processo de carbonatação aplicado à clarificação de caldo de cana variando-se a faixa de pH da reação de 5 a 9. Foi constatado que não houve degradação da sacarose e que a carbonatação a pH 9,0 removeu os maiores percentuais de amido, fosfato e turbidez. Contudo, houve uma maior degradação de açúcares redutores, o que pode ter levado à formação de compostos coloridos. A carbonatação em pH 8, por sua vez, gerou resultados similares aos obtidos em pH 9 quanto à remoção de amido, fosfato e turbidez, mas com maior remoção de cor, a qual foi superior a de todos os tratamentos.

2.5.5 Floculantes

As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas são os floculantes mais utilizados na clarificação de caldo e, também, no preparo do lodo para a filtração. Trata-se de um polímero aniônico que possui repetidas unidades monoméricas (Figura 7) que formam uma longa cadeia de massa molar elevada (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016; REIN, 2007).

Figura 7 - Unidades monoméricas de poliacrilamida parcialmente hidrolisada.



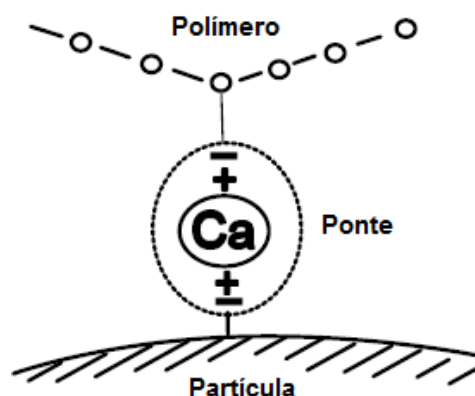
Fonte: Adaptado de Rein (2007).

Ruehrwein e Ward (1952 apud REIN, 2007) propuseram um mecanismo para descrever a formação dos flocos, segundo o qual as cadeias de polímero presentes na solução são desagrupadas e possuem, normalmente, carga negativa. Contudo, sítios ocasionais carregados positivamente atraem as partículas que estão carregadas negativamente, fazendo com que elas se agreguem ao redor destes sítios, estabilizando os flocos.

Outra hipótese para este mecanismo foi elaborada por Whayman e Crees (1974, apud REIN, 2007), segundo os quais, os íons cálcio (Ca^{2+}) presentes no meio também podem formar pontes catiônicas com as cargas negativas do polímero e as partículas, conforme esquema apresentado na Figura 8.

A qualidade de um floculante pode ser avaliada em função de seu grau de hidrólise e massa molar. Entretanto, um mesmo floculante nem sempre apresenta a mesma eficiência em diferentes caldos (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016). Um grau de hidrólise de 20 a 30% é considerado razoável, e a dosagem recomendada é de 2 a 3 mg/kg de caldo (REIN, 2007). O excesso de floculante pode prejudicar a clarificação arrastando flocos e diminuindo a filtrabilidade do açúcar.

Figura 8 - Ponte entre partículas presentes no caldo e cadeias do flocculante aniônico.



Fonte: Lima, Esteves Junior e Castilho (2016).

Segundo Crees, Whayman e Willersdorf (1977), a floculação acontece em duas etapas. Inicialmente, ocorre o seqüestro de partículas individuais e a formação de micro flocos. Posteriormente, estes se aglomeram formando macro flocos, os quais apresentam alta velocidade de sedimentação. Na primeira etapa, poliacrilamidas com maior grau de hidrólise são mais eficientes e proporcionam um caldo clarificado de maior qualidade; contudo, este tipo de flocculante resulta em sedimentação mais lenta. Assim, o grau de hidrólise deve ser analisado em função das características do caldo e das condições operacionais da planta.

Coloides e partículas não removidas podem causar aumento de turbidez no caldo e prejudicar a filtrabilidade do açúcar. A aplicação do flocculante deve garantir uma mistura inicial satisfatória, com agitação leve e prolongada. Deve ser evitada a agitação vigorosa, capaz de causar danos aos flocos e, conseqüentemente, afetar a qualidade do caldo clarificado obtido e a taxa de sedimentação (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016). Outros cuidados devem ser tomados no preparo do flocculante, entre os quais o material de fabricação dos tanques de diluição, que deve ser inerte ao produto (ALBUQUERQUE, 2011; LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016).

A diluição do polímero deve ser realizada a uma concentração inicial de no máximo 5 g/kg de solução, pois concentrações maiores aumentam muito a viscosidade da solução e a presença de “grumos”. Após a diluição inicial, a solução deve ser transferida por gravidade a um segundo tanque, maior que o primeiro,

também dotado de sistema de agitação que permita a diluição para concentração de 0,5 a 1,0 g/kg, seguida de repouso de 2 horas para hidratação. Recomenda-se ainda, que o volume de solução seja suficiente para no máximo 8 horas de produção (REIN, 2007).

A água de diluição deve ser de boa qualidade, isenta de sólidos em suspensão e com baixa dureza, pois prejudicam a estabilidade do floculante. O pH deve ser acima de 9,0 a fim de conter reações de degradação, problema que pode ser evitado por meio da dosagem de hidróxido de sódio (NaOH) ou bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na água. A temperatura da água não deve ser superior a 50 °C, pois provoca a quebra da cadeia polimérica com conseqüente redução do peso molecular e da eficiência do floculante. O caldo deve receber o floculante na linha que alimenta o decantador, imediatamente após o balão *flash*, e mais próximo possível da entrada do decantador (ALBUQUERQUE, 2011; LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016; REIN, 2007).

Os polímeros aniônicos são mais utilizados do que os catiônicos no processo de clarificação de caldo. A aplicação de polímeros catiônicos pode ocorrer na clarificação de xarope, sendo normalmente constituídos de poliaminas de cadeias longas. Como grande parte dos compostos coloridos é carregada negativamente, eles se combinam com estes agentes auxiliares formando uma barreira hidrofóbica ao redor do pigmento (REIN, 2007).

2.5.6 Dextranase

A dextrana é um polissacarídeo que se apresenta na natureza em uma ampla faixa de massa molar, a qual pode variar de 1.500 até vários milhões de Daltons (AQUINO; FRANCO, 2008). Na cana-de-açúcar, a dextrana em sua maioria é de estrutura linear composta de unidades de glucose ligadas por ligações 1,6-glicosídicas, formada pela ação da enzima dextrana-sacarase de microrganismos contaminantes abrigados na seiva da planta ou que a atacam quando a casca é danificada (EGGLESTON *et al.*, 2009). Entretanto, é principalmente após o corte que o ataque microbiológico se intensifica, pois ocorre a inativação da enzima fenol-oxidase, a qual protege a planta contra a ação bacteriana. Bactérias do gênero *Leuconostoc mesenteroides* são as que mais atacam a cana após o corte e são apontadas como as principais responsáveis pela dextrana encontrada na cana-de-açúcar (EGGLESTON *et al.*, 2009; JIMÉNEZ, 2009).

Em condições favoráveis de temperatura e umidade, a sacarose é polimerizada pela ação da enzima dextrana-sacarase, formando dextrana, a uma taxa mais intensa. Em casos extremos, o percentual da dextrana no caldo pode exceder 1%, equivalente a 10.000 ppm, e nestas condições a dextrana causa perda de rendimento, baixa recuperação de açúcar, aumento da viscosidade de caldos, xaropes, méis e massas, distorção na forma dos cristais, dificuldades na cristalização, dentre outros problemas (ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2008; ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; JIMÉNEZ, 2009; REIN, 2007).

A utilização da enzima dextranase é o método mais utilizado para hidrolisar as dextranas em usinas açucareiras; contudo, a otimização de sua aplicação ainda motiva o trabalho de muitos pesquisadores (BASHARI *et al.*, 2012; EGGLESTON *et al.*, 2009; JIMÉNEZ, 2009) que buscam identificar, dentre outros aspectos, o melhor tipo de dextranase, o ponto ideal de aplicação e as condições do processo.

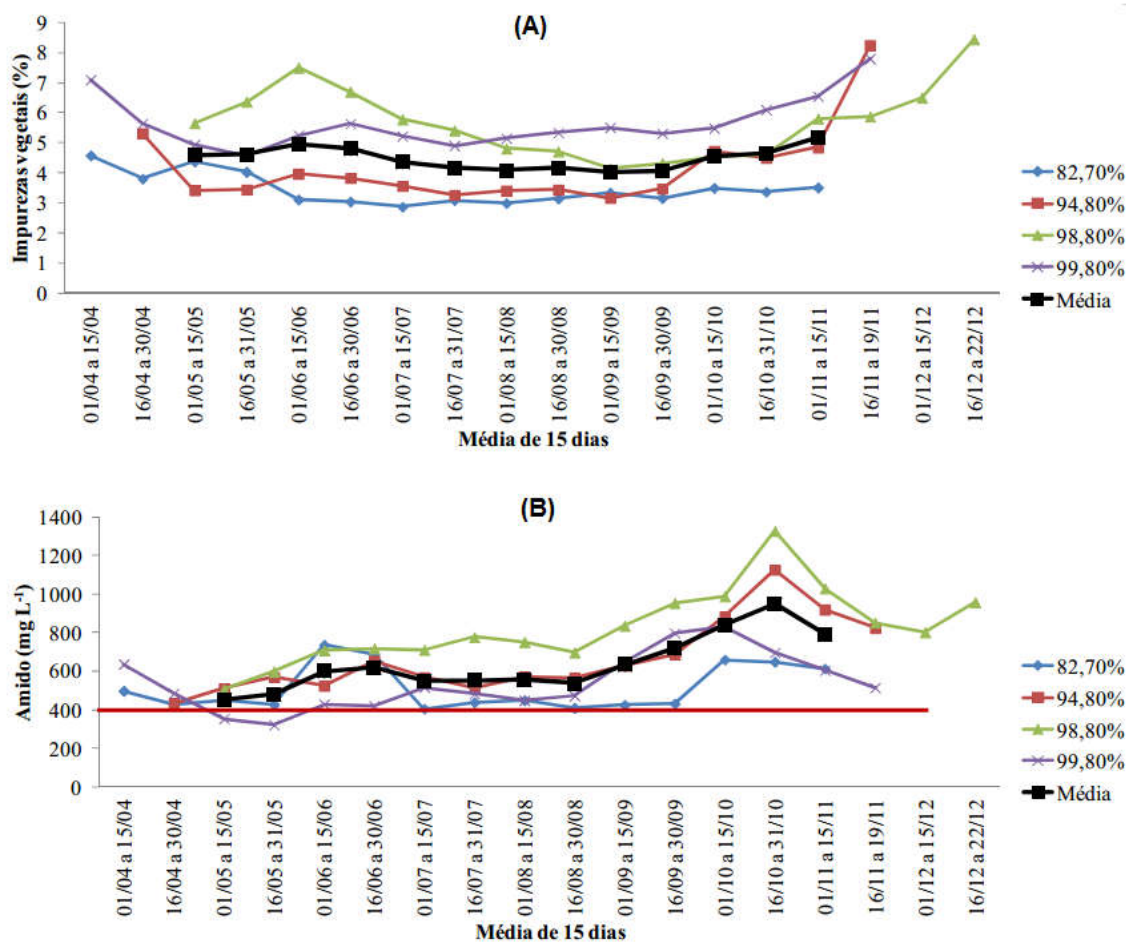
2.5.7 Amilases

As variedades de cana-de-açúcar cultivadas no Brasil apresentam em sua composição teores de amido que variam de 150 a 600 ppm (OLIVEIRA, ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007). O amido ocorre na forma de grânulos cujo tamanho varia de 1 a 5 µm; e estando em suspensão pode ser removido por filtração. Contudo, após a etapa de aquecimento, o amido sofre gelatinização, tornando-o solúvel e dificultando a remoção pelo processo de clarificação convencional (REIN, 2007). Este polissacarídeo causa problemas em várias operações utilizadas na fabricação de açúcar, como o aumento na viscosidade de caldos, xaropes, méis e massas, dificuldades no processo de cristalização e menor recuperação de sacarose (DELGADO; CESAR, 1990; FRANÇOSO, 2013). Além disso, o amido pode influenciar análises laboratoriais utilizadas no controle de qualidade do processo (ALVES, 2012).

Nos últimos anos, a mecanização do corte de cana no Brasil fez com que a quantidade de impurezas vegetais presentes na cana colhida aumentasse. Em trabalho realizado na Usina Santa Fé, localizada na região de Araraquara, SP, Gimenez, Franzé e Madaleno (2014) monitoraram o percentual de impurezas vegetais e de amido presente no caldo da cana durante quatro safras (Figura 9). Nesse período, a colheita mecanizada aumentou, gradativamente, de 82,7% para 99,8%, e o menor percentual de impurezas vegetais (em torno de 4%) foi obtido com o menor uso

(82,7%) de mecanização do corte no período. Os resultados mostraram um aumento significativo no percentual de amido presente no caldo em vários momentos.

Figura 9 - Percentual de impurezas vegetais (A) e de amido (B) presente no caldo de cana observado nas safras 2010/2011, 2011/2012, 2012/2013 e 2013/2014 na Usina Santa Fé, SP.



Nota: Linha vermelha indica concentração de 400 mg L⁻¹.

Fonte: adaptado de Gimenez, Franzé e Madaleno (2014).

Para a redução dos problemas relacionados com o amido no caldo destinado a fabricação de açúcar é comum a adição da enzima amilase ao processo de fabricação de açúcar (FIGUEIRA, 2009; FRANÇO SO, 2013). Amilases tolerantes à temperatura são normalmente aplicadas no penúltimo efeito do sistema de evaporação para reduzir o nível de amido no açúcar produzido. Sua aplicação neste ponto do processo garante o contato da enzima com o amido gelatinizado (melhor para a ação da enzima)

e que permite tempo de residência suficiente sob condições de temperatura e sólidos dissolvidos para alcançar a redução da concentração de amido requerida (REIN, 2007).

2.6 Aspectos Físicos da Sedimentação de Partículas em um Fluido na Etapa de Sedimentação/Decantação do Caldo

A implementação de etapas como caleagem, sulfitação e fosfatação, exigem a aplicação de um método que separe as impurezas precipitadas. Para tanto, a utilização de decantadores do tipo Dorr ou SRI são opções comuns no setor açucareiro. Logo após a floculação, o caldo é alimentado na parte superior destes decantadores, através da região central, com baixa velocidade de escoamento, de modo que os flocos se sedimentem, concentrando-se na região inferior do equipamento (ALBUQUERQUE, 2011; REIN, 2007).

O movimento linear de uma partícula em um fluido sob a ação de uma força externa (força da gravidade ou a força de um campo centrífugo) baseia-se no conceito do movimento dos corpos livres, conforme Equação 14 (FOUST *et al.*, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

$$F g_c = (F_E - F_A - F_B) g_c = m \frac{dv}{d\theta} \quad (14)$$

onde:

F : força resultante que atua sobre qualquer corpo;

g_c : aceleração do campo

$\frac{dv}{d\theta}$: aceleração do corpo;

m : massa do corpo.

As forças que atuam sobre um corpo em queda são a força externa (F_E), a força do empuxo (F_B) e a força de arraste (F_A) devido ao atrito do fluido na direção da velocidade relativa entre partícula e fluido, conforme Equações 15, 16 e 17 (FOUST, 2011).

$$F_E g_c = m a_E \quad (15)$$

$$F_A g_c = \frac{C_A v_{cl}^2 \rho S}{2} \quad (16)$$

$$F_B g_c = \frac{m}{\rho_s} \rho a_E \quad (17)$$

onde:

m : massa da partícula;

a_E : aceleração da partícula resultante da força externa;

C_A : coeficiente de arraste;

v_{cl} : velocidade relativa entre partícula e fluido;

ρ : densidade do fluido;

S : área da seção reta do sólido na direção normal ao escoamento;

$\frac{m}{\rho_s} \rho$: massa de fluido deslocado;

ρ_s : densidade do sólido;

Substituindo as Equações 15, 16 e 17 na Equação 14, obtém-se a equação geral da força total (Equação 18) que age sobre um corpo em qualquer campo de forças.

$$\frac{dv}{d\theta} = a_E - \frac{\rho a_E}{\rho_s} - \frac{C_A v_{cl}^2 \rho S}{2m} \quad (18)$$

Quando a força externa que atua sobre a partícula é a gravidade, a aceleração da partícula será a aceleração da gravidade (g), resultando na Equação 19.

$$\frac{dv}{d\theta} = g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) - \frac{C_A v_{cl}^2 \rho S}{2m} \quad (19)$$

À medida que a partícula cai, considerando que outras partículas não interfiram em seu movimento, sua velocidade aumenta até que as forças acelerativas e resistivas sejam iguais, fazendo com que sua velocidade permaneça constante, ou seja, atinja sua velocidade terminal. Considerando ainda partículas de formato

esférico, elas terão área de seção perpendicular à direção do escoamento e massa determinados, respectivamente, pelas Equações 20 e 21 (FOUST *et al.*, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

$$A = \frac{\pi D_p^2}{4} \quad (20)$$

$$m = (\pi D_p^3 / 6) \rho_s \quad (21)$$

onde:

A: área da seção perpendicular a direção do escoamento;

D_p : diâmetro da partícula;

Portanto, ao atingir a velocidade terminal ($\frac{dv}{d\theta} = 0$), obtêm-se as Equações 22 e 23.

$$0 = g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) - \frac{C_A v_t^2 \rho_s}{4 D_p \rho_s} \quad (22)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho)gD_p}{3C_A\rho}} \quad (23)$$

A Equação 23 é conhecida como a lei de Newton para estimar a velocidade terminal de partículas esféricas, válida para qualquer tipo de escoamento (laminar, transição ou turbulento). Ela também pode ser usada quando as partículas não forem esféricas, quando se utiliza para D_p uma dimensão característica específica para a partícula real e C_A calculado com a correção para a esfericidade apropriada. É possível obter uma expressão para velocidade terminal, independente de C_A , considerando como força de arraste a expressão de Stokes, válida para escoamento laminar (Equação 24) (FOUST *et al.*, 2011).

$$F_A g_c = 3\pi D_p \mu v \quad (24)$$

onde:

μ : viscosidade dinâmica

Utilizando a Equação 24 e os demais termos de força na Equação 14, obtém-se a lei de Stokes para partículas esféricas em escoamento laminar (Equação 25).

$$v_t = \frac{(\rho_s - \rho)gD_p^2}{18\mu} \quad (25)$$

Quando muitas partículas estão presentes na suspensão, cada uma delas irá interferir no movimento das partículas circunvizinhas, alterando os gradientes de velocidade em torno de cada partícula e resultando em velocidade de sedimentação consideravelmente menor que o previsto pela Equação 25. Neste caso, a partícula sedimenta através de uma suspensão com propriedades (densidade, viscosidade, etc.) e características diferentes das do fluido. É possível deduzir um fator de correção 'R' que incorpore os efeitos da viscosidade e da densidade, permitindo a utilização de uma equação mais apropriada (Equação 26) (FOUST *et al.*, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

$$v_H = \frac{(\rho_s - \rho)gD_p^2}{18\mu} R \quad (26)$$

As equações que descrevem a velocidade terminal de uma partícula isolada transmitem uma idéia qualitativa sobre a operação de sedimentação. Através delas e das equações que descrevem a dimensão característica das partículas, é possível constatar que partículas esféricas maiores em diâmetro e em massa específica apresentam maior velocidade terminal e, conseqüentemente, decantam mais rápido do que as não esféricas e de diâmetro e massa específica menor (CREMASCO, 2012).

2.7 Aspectos Físico-químicos dos Mecanismos de Coagulação Coloidal do Caldo

Grande parte das impurezas do caldo de cana são removidas devido à coagulação de partículas coloidais associadas à subsequente floculação e decantação (ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007).

O processo de coagulação consiste na agregação irreversível de partículas coloidais; contudo, as partículas coloidais estão sujeitas à ação de forças de atração

e repulsão, as quais exercem papel fundamental na estabilidade da suspensão. A repulsão tem natureza eletrostática (potencial *zeta* ou eletrocinético) e opõe-se às forças de atração (forças de *van der Waals*). A resultante deriva da interação entre essas duas energias (ATKINS, 2012; NETZ; ORTEGA, 2002).

Em suspensões coloidais, como o caldo de cana, a maioria dos colóides atraem íons de carga negativa para sua superfície (RODRÍGUEZ, 2009). Neste meio iônico, podem ser distinguidas duas regiões. A primeira é uma camada de íons quase imóvel, conhecida como camada de Stern, que se adere firmemente à superfície da partícula coloidal e se movimenta junto com ela. A segunda região, conhecida como camada difusa, é uma atmosfera de íons móveis que, juntamente com a primeira, constituem o que se conhece como a dupla camada elétrica. O raio que delimita a interface entre as duas camadas é conhecido como raio de cisalhamento, e o potencial elétrico nesta interface, medido em relação a um ponto distante no seio do meio contínuo, é chamado de potencial *zeta* ou potencial eletrocinético (ATKINS; 2012; NETZ; ORTEGA, 2002).

Quando o potencial *zeta* é elevado, seja ele positivo ou negativo, provoca a repulsão entre as partículas coloidais e tem-se um sistema estável. Sendo o potencial *zeta* um valor próximo ou igual a zero (ponto isoelétrico), as forças de repulsão entre as partículas coloidais não serão suficientes para impedir sua aproximação e coagulação, gerando assim, um sistema instável. Portanto a redução deste potencial apresenta forte influência na coagulação e posterior floculação destas impurezas (CREMASCO, 2014; NETZ; ORTEGA, 2002 REIN, 2007; RODRÍGUEZ, 2009).

2.8 Clarificação de Xarope

O processo de clarificação do xarope é uma prática comum em indústrias cuja produção é voltada aos açúcares de consumo direto; contudo, algumas fábricas de açúcar cristal bruto também a utilizam. Em ambos os casos o objetivo é a remoção de sólidos suspensos, coloides e compostos coloridos presentes no xarope bruto recém obtido na etapa de evaporação (ALBUQUERQUE, 2011; MKHIZE; DAVIS, 2004; REIN, COX; MONTOCCHIO, 1987; STEINDL; DOHERTY, 2005). Esta remoção traz benefícios importantes ao processo de fabricação de açúcar, proporcionando redução significativa na viscosidade do xarope, méis e massas cozidas que circulam na planta. Além disso, há melhora significativa na qualidade do açúcar, indicada pela redução

de parâmetros como cor, cinzas e sólidos insolúveis, além do aumento da filtrabilidade da calda produzida a partir deste produto (REIN, 2007). Segundo Albuquerque (2011), utilizando-se o sistema de flotação a unidade fabril tem condições de produzir um açúcar de qualidade reduzindo de maneira significativa a dosagem de SO₂ no processo de sulfitação de caldo.

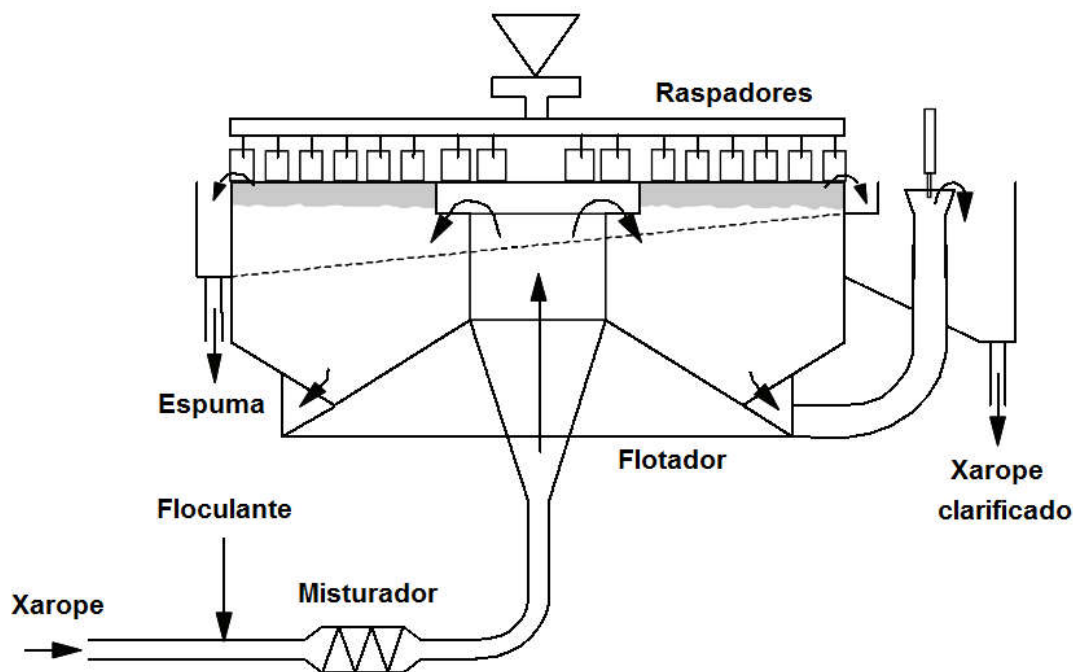
A flotação é uma das operações unitárias mais utilizadas na clarificação de xarope, de forma que parte das partículas em suspensão sejam aglomeradas e flotadas para a superfície do xarope pela ação de bolhas de ar (ALBUQUERQUE, 2011; SMITH; SCHUMANN; WALTHER, 2000; STEINDL; DOHERTY, 2005).

A clarificação do xarope por meio da flotação funciona efetivamente sem qualquer necessidade de processos sofisticados, de modo que a separação das partículas não depende das dimensões e densidades, mas, principalmente, das propriedades de superfície. A flotação produz uma fase aerada estável e não requer o uso elevado de produtos químicos para formar e estabilizar a camada de impurezas, como acontece em outras indústrias, como a de processamento de minérios. Contudo, os mecanismos de formação e flotação das partículas são complexos e poucos trabalhos foram publicados para elucidá-los. Como consequência, a evolução industrial do processo de flotação aplicado ao xarope se deu por meio de investigações empíricas (REIN, 2007; CREMA, 2012).

Os processos de clarificação de xarope empregados pelas indústrias açucareiras pelo mundo apresentam algumas variações. Entretanto, o formato mais comum consiste nas etapas de aquecimento, adição de ácido fosfórico, caleagem, aeração, adição de floculante e flotação. O aquecimento é normalmente realizado até temperaturas entre 80 e 90 °C. Em seguida, o mesmo recebe a adição de ácido fosfórico e leite de cal em um tanque de reação com curto tempo de residência. A seguir o xarope é aerado para, posteriormente, receber a adição de floculante, o qual deve ser misturado ao xarope em regime de baixo cisalhamento, de modo a impedir a quebra dos flocos formados. Logo na sequência, a mistura é direcionada ao flotador, onde haverá a separação da espuma, rica em impurezas, do xarope clarificado. A espuma é removida continuamente por raspadores rotativos, enquanto o xarope é drenado pelo fundo do equipamento (Figura 10) (ALBUQUERQUE, 2011; SUGAR MILLING RESEARCH INSTITUTE, 1987; SMITH; SCHUMANN; WALTHER, 2000; STEINDL; DOHERTY, 2005).

Os flocculantes mais utilizados são aniônicos, constituídos de poliácridamida de alta massa molecular. A dosagem indicada gira em torno de 15 mg / kg de substância seca, mas quando trabalha-se com xarope de baixa qualidade, dosagens maiores são necessárias (ALBUQUERQUE, 2011; REIN, 2007; SUGAR MILLING RESEARCH INSTITUTE, 1987; SMITH; SCHUMANN; WALTHER, 2000; STEINDL; DOHERTY, 2005). Segundo Rein (2007), os mecanismos envolvidos na formação e flotação dos flocos são complexos, encontrando-se poucos trabalhos para elucidá-los, sendo que a evolução deste processo se deu com base em investigações empíricas.

Figura 10 - Flotador de xarope utilizado na clarificação de xarope.

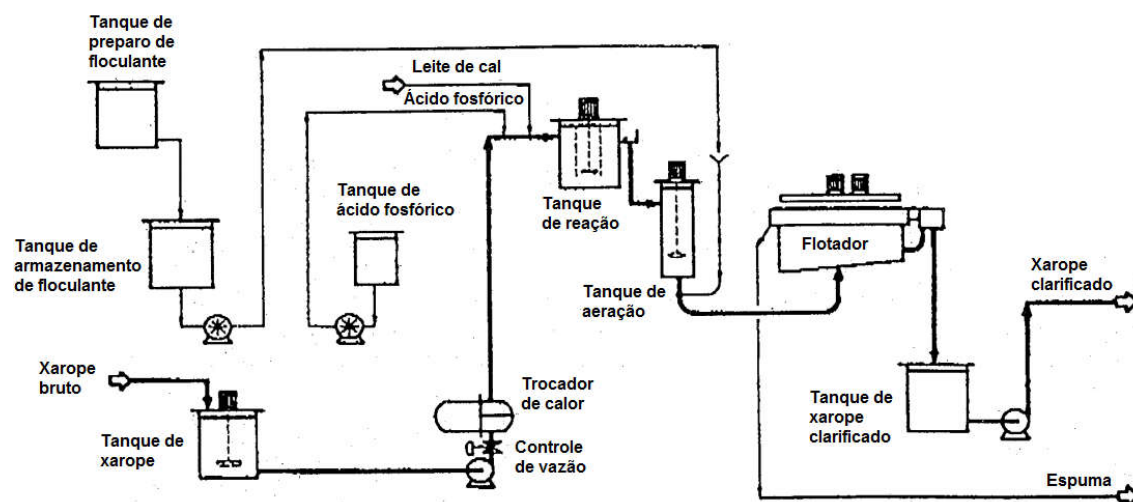


Fonte: Adaptado de Smith (2000).

O processo Talodura® é um dos mais utilizados na clarificação de xarope, o qual consiste no aquecimento do xarope até 80 °C e na adição de leite de cal e ácido fosfórico (300 mg de P_2O_5 / kg de substância seca) em um tanque de reação com retenção de 1 – 1,5 minutos, onde a adição de leite de cal é regulada para se obter um xarope com pH em torno de 6,5 (Figura 11). Este processo tem como princípio a formação de um flocos primário de fosfato de cálcio antes das etapas de aeração e adição de flocculante, onde se formará um flocos secundário (REIN, 2007).

Existem diferentes métodos de aeração. Dentre eles, está a aeração aplicada no processo de flotação por ar dissolvido (FAD), em que bolhas de ar são produzidas aerando-se a fase líquida sob pressão (450 – 500 kPa) e liberando-se a pressão em solução saturada, produzindo bolhas com boa uniformidade e dimensão média entre 20 e 60 μm . Outro método de aeração bastante utilizado é o aplicado em flotação por ar disperso. Neste processo, o ar é difundido mecanicamente no líquido, absorvendo e produzindo bolhas de dimensões maiores e menos uniformes. A flotação por ar disperso é normalmente utilizada no processamento de xarope, devido à sua funcionalidade, simplicidade e custo (REIN, 2007).

Figura 11 - Processo Talodura® de clarificação de xarope.



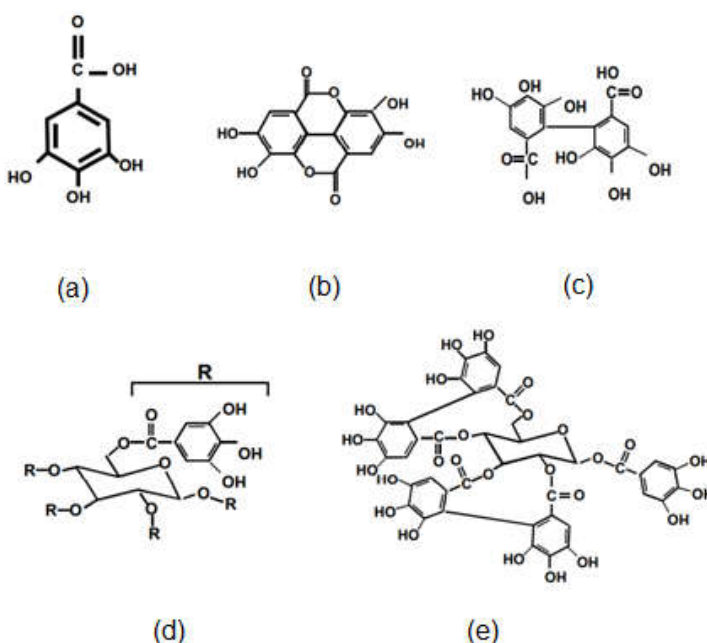
Fonte: Adaptado de Sugar Processing Research Institute (1996).

2.9 Taninos

Os taninos são compostos fenólicos que possuem a habilidade de se combinar com proteínas e outros polímeros, como polissacarídeos, funcionalmente definidos como compostos polifenólicos hidrossolúveis com peso molecular entre 500 e 30.000 Daltons (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Os taninos são glicosídeos não cristalinos, amplamente distribuídos em plantas, de cores que podem variar do branco ao marrom-claro. Quimicamente, são classificados em dois grupos principais, cujas estruturas são muito diferentes entre si, embora todos apresentem molécula de polihidroxifenóis ou seus derivados. Os taninos que pertencem ao primeiro grupo são denominados taninos hidrolisáveis, que incluem os galotaninos (Figura 12d) e os

elagitaninos (Figura 12e), polímeros derivados, respectivamente, dos ácidos gálico (Figura 12a) e elágico (Figura 12b). O outro grupo de taninos é denominado taninos condensados. Estes são encontrados em maior quantidade em alimentos. Apresentam estrutura semelhante aos flavonóides e quando aquecidos à ebulição com ácidos diluídos, formam precipitados amorfos insolúveis em água, de cor variando do vermelho ao marrom (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Figura 12 - Estruturas moleculares: (a) ácido gálico; (b) ácido elágico; (c) ácido hexadihidroxidifênico; (d) galotaninos; (e) elagitaninos.



Fonte: Adaptado de Battestin, Matsuda e Macedo, (2004).

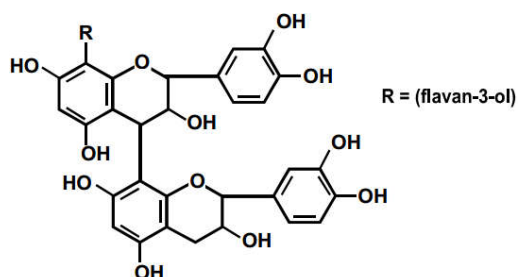
Os taninos são capazes de precipitar alcalóides, gelatina e outras proteínas. Esta propriedade fez com que os taninos passassem a ser aplicados como agentes de clarificação (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Eles ainda são utilizados em indústrias de curtume, corantes, resinas e farmacêuticas (BRÍGIDA; ROSA, 2003; TRUGILLHO et al., 1997).

Taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em meios ácidos ou básicos. Sua unidade estrutural básica é um poliol, normalmente D-glucose, com grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico ou pelo ácido hexadihidroxifênico (Figura 12c). Na estrutura dos galotaninos, os grupos fenólicos que esterificam o núcleo glicosídico são constituídos por ácido

gálico (ou galoil), seu dímero ou um oligômero, e suas moléculas são normalmente compostas por um núcleo de glucose e de 6 a 9 grupos galoil (Figura 12d). Nos elagitânicos, os grupos fenólicos esterificados pelo ácido hexadihidroxifênico (Figura 12c) podem se desidratar espontaneamente formando o ácido elágico (Figura 12e).

Os taninos condensados são constituídos por unidades de flavonol conhecidas como catequina (flavan-3-ols) (Figura 13) ou leucoantocianinas (flavan 3,4-diols). Os taninos condensados podem possuir de duas a cinquenta unidades flavonóides, possuem estrutura complexa e são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004). Segundo Pizzi (1983) e Weyer (1985) (apud SILVA, 2015), a casca da Acácia Negra (*Acácia mearnsii*) e a madeira do Quebracho (*Schinopsis balance Engl.*) estão entre as principais fontes de taninos condensados destinados ao uso industrial.

Figura 13 - Estrutura de tanino condensado: catequina (flavan-3-ol).



Fonte: Lekha e Lonsane (1997 apud BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004).

A Acácia Negra (*Acácia mearnsii*) (Figura 14) é uma espécie de planta que se destaca pela elevada concentração de taninos, cuja casca é constituída por cerca de 25% destes compostos (BRÍGIDA; ROSA, 2003). Trata-se de uma espécie leguminosa cujo cultivo no Brasil se concentra no estado do Rio Grande do Sul. É utilizada na restauração de ambientes degradados, na fixação de nitrogênio, na produção de tanino, energia, dentre outros fins. Sua madeira é normalmente destinada aos consumidores de lenha para produção de energia, fabricação de carvão e para a produção de celulose. Cerca de 60% do tanino produzido a partir da Acácia Negra é destinado ao mercado interno, em especial, para setores de curtume, adesivos, petrolíferos e borrachas, enquanto o restante é exportado para vários países (EMBRAPA, 2003).

A Tanac S.A. é uma empresa que atua na produção de extratos vegetais oriundos da Acácia Negra. Seus produtos são direcionados à indústria coureira, tratamento de água de abastecimento e efluentes industriais, condicionadores de lama para perfuração de poços de petróleo, adesivos para madeira, entre outras aplicações. Na década de 1980, a empresa desenvolveu o Tanfloc, uma linha de polímeros orgânico-catiônicos de baixa massa molar, de origem essencialmente vegetal, ambientalmente favorável e que atua como coagulante, floculante e auxiliar de coagulação (TANAC, 2016). Desde então, estes produtos vêm sendo estudados e utilizados em muitos processos de coagulação/floculação (ARANTES, 2010; HELENA 2009; SILVA, 1999; THOMPSON JUNIOR, 2013; PELEGRINO, 2011).

Figura 14 – Acácia Negra (*Acácia mearnsii*).

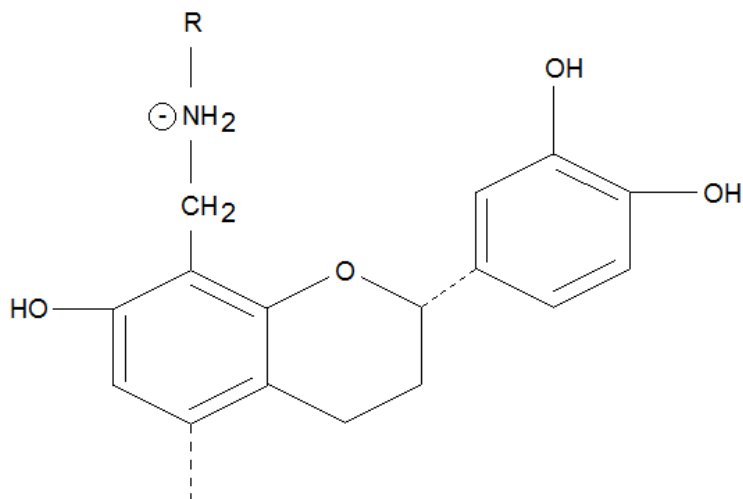


Fonte: Centro de Inteligência em Floretas (2018).

O Tanfloc SG, um dos produtos da linha Tanfloc, é utilizado em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, mecanismo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação (TANAC, 2016). Ele é constituído basicamente por estruturas flavonóides de massa molar média de 1.700 Daltons. Possui também uma parcela de açúcares, gomas hidrocoloidais e sais solúveis. É modificado quimicamente, o que o torna um polímero

orgânico-catiônico (TANAC, 2007 apud ARANTES, 2010). Segundo Tanac (2008 apud RÄDER, 2009), o princípio ativo do Tanfloc é o tanato quaternário de amônio, cuja estrutura química da molécula é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Estrutura química do tanato quaternário de amônio.



Fonte: adaptado de Tanac (2008 apud RÄDER, 2009).

Arantes (2010) investigou o desempenho do extrato de tanino Tanfloc SG, fabricado pela Tanac S.A., como auxiliar de filtração em mantas sintéticas para tratamento de água, um tratamento alternativo que pode ser utilizado por comunidades situadas em regiões sem acesso a saneamento básico. Neste estudo, o papel do tanino foi auxiliar na coagulação e a floculação de impurezas, etapa prévia a filtração lenta em manta sintética. A utilização do extrato de tanino apresentou elevada remoção de turbidez e cor aparente da água tratada, com valores entre 94 e 99% de remoção. Este coagulante permitiu a obtenção de valores de turbidez inferiores a 1 NTU e cor aparente em torno de 10 mgPtCo L⁻¹.

Um estudo sobre a utilização do tanino de Acácia Negra, imobilizado na forma de resina, na remoção de metais nobres visando reciclagem de placas de circuito impresso foi realizado por Helena (2009). Em seu trabalho, Helena utilizou íons prata em solução aquosa como metal padrão e avaliou a adsorção destes íons por uma resina produzida com tanino de Acácia Negra, fornecido pela Tanac S.A., e formaldeído, cuja síntese ocorreu por meio da catálise ácida utilizando-se o ácido oxálico. A resina removeu íons prata em faixas de pH 2,0 a 6,0, e alcançou melhor resultado em pH 5,0, onde a quantidade recuperada esteve próxima de 2 mg por

grama de resina, o que representa 2% de remoção do íon prata presente na solução inicial.

Thompson Junior (2013) realizou ensaios de bancada a fim de desenvolver uma metodologia para tratar efluentes de lavanderias industriais por flotação por ar dissolvido em aparelho *jar test* adaptado para injeção de água saturada de ar. Em seu trabalho, Thompson Junior utilizou o tanino como agente de coagulação e um polieletrólito como floculante e comparou o desempenho deste coagulante natural com o sulfato de alumínio, coagulante normalmente empregado no tratamento de água. Foi constatado que o processo com o tanino exige uma dosagem maior do que com o sulfato de alumínio. Contudo, este coagulante natural apresentou eficiência de remoção de turbidez da ordem de 99%, valores muito semelhantes aos alcançados com o sulfato de alumínio. O autor ainda ressalta que, apesar do consumo maior, o tanino apresenta vantagens como a de ser obtido de fontes renováveis, reduzir a concentração de ânions sulfatos no efluente final e gerar um lodo cuja composição facilita a disposição final do mesmo ou a sua utilização para fins específicos.

Em estudos realizados em sistemas de flotação para tratamento de esgotos sanitários pré-tratados em reatores UASB, Pelegrino (2011) avaliou a utilização de tanino de Acácio Negra como agente coagulante único e associado a diferentes polímeros sintéticos fornecidos pela Lab Química (LAB TAE 415, LAB TAE 410 e LAB TAE 413). Os experimentos foram realizados em escala de laboratório e avaliaram a eficiência de remoção de carga orgânica, fósforo e sólidos em suspensão. A simples utilização da flotação por ar dissolvido já foi capaz de promover a remoção da maior parte das partículas causadoras de cor. A associação da dosagem de 65 mg.L⁻¹ de tanino ao processo apresentou remoção de 90,8% de turbidez, 72,1% de cor, 55,6% de DQO, 44,2% de fósforo e 83,2% de sólidos suspensos totais. A combinação de tanino com pequenas dosagens de polímeros sintéticos testados não resultou em melhorias expressivas na eficiência de remoção de turbidez. Segundo o autor, a combinação tanino/polímero sintético mais vantajosa foi a aplicação de 65 mg.L⁻¹ de tanino e 2 mg.L⁻¹ de polímero catiônico, condição que resultou na remoção de 95,2% de turbidez, 82,1% de cor, 49,2% de fósforo, 80,7% de DQO e 87,9% de sólidos suspensos totais.

2.10 Aspectos sobre a Qualidade e o Refino do Açúcar

Em todo o mundo, o açúcar de cana é normalmente produzido como açúcar cristal bruto para refino ou açúcar para consumo direto. Define-se como açúcar bruto, aquele constituído por sacarose parcialmente purificada que é cristalizada a partir do caldo de cana, parcialmente purificado, mas que não exclui centrifugação e/ou secagem. É caracterizado por cristais de sacarose cobertos com um filme de mel de cana. Certos tipos de açúcar bruto, como o mascavo e açúcares não centrifugados, como *gur*, *jaggery*, *khandsari*, *panela*, etc., são comercializados para consumo direto. Contudo, representam pequena parcela de todo o açúcar produzido mundialmente (REIN, 2007).

A Tabela 4 apresenta os parâmetros químicos de alguns dos principais tipos de açúcar ofertados pelo mercado brasileiro e suas principais especificações. Segundo Oliveira, Esquiaveto e Silva Júnior (2007) cada um destes parâmetros de qualidade provoca, de diferentes maneiras, impactos sobre os processos de fabricação de produtos alimentícios que utilizam o açúcar como matéria-prima. Os autores ressaltam ainda que a obtenção de um produto único que atenda as exigências dos diferentes segmentos da indústria alimentícia é uma tarefa difícil devido ao grande número de fatores envolvidos, como a variação nas características da cana-de-açúcar e diferentes tipos de solos utilizados.

O refino de açúcar tem por finalidade a redução da cor e remoção de impurezas presentes, resultando em um produto de maior pureza, melhor aceitação e maior valor comercial. Estudos mostram que a qualidade do açúcar bruto utilizado no refino influencia consideravelmente a eficiência de uma refinaria (DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007). Por esta razão, conhecer estes parâmetros e ser capaz de controlá-los é fundamental para os fabricantes de açúcar destinado ao refino, pois o não cumprimento destas especificações impede a comercialização de seus produtos ou os obriga a comercializá-los por valores abaixo do que seria esperado.

Tabela 4 – Parâmetros químicos do açúcar cristal branco e VHP.

Parâmetros	Unidade	Especificação do açúcar				
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	VHP
Polarização	°Z mín.	99,7	99,7	99,6	< 99,6	99
Cinzas	% máx.	0,05	0,07	0,1	> 0,10	0,15
Cor	UI máx.	100	150	200	> 200	1200
Sulfito	ppm máx.	10	10	20	> 20	-
Umidade	% máx.	0,05	0,05	0,07	> 0,07	0,15
Dextrana	ppm máx.	100	100	> 100	> 100	-
Açúcares Redutores	% max.	0,05	0,05	>0,05	>0,05	-
Antimônio	ppm máx.	2	2	2	2	-
Arsênio	ppm máx.	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Cádmio	ppm máx.	1	1	1	1	-
Cobre	ppm máx.	30	30	30	30	-
Chumbo	ppm máx.	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Cromo	ppm máx.	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Estanho	ppm máx.	250	250	250	250	-
Mercúrio	ppm máx.	0,01	0,01	0,01	0,01	-
Níquel	ppm máx.	5	5	5	5	-
Selênio	ppm máx.	0,3	0,3	0,3	0,3	-
Zinco	ppm máx.	50	50	50	50	-

Fonte: Usina Alto Alegre (2018).

2.10.1 Polarização

A polarização do açúcar ou, simplesmente pol, é a porcentagem aparente de sacarose contida em uma amostra de açúcar, e é expressa em graus Zucker (°Z). Quanto maior a pol do açúcar, maior sua pureza. Segundo Oliveira, Esquiaveto e Silva Júnior (2007), o açúcar para consumo direto deve possuir pol superior a 99,7%. Neste caso, das 0,3% de impurezas, cerca de 0,04% correspondem a glucose e frutose, 0,04% água, 0,05% sais minerais e 0,04% representam outros açúcares. O restante das impurezas diz respeito a polissacarídeos, amido, partículas sólidas, dentre outros compostos oriundos da cana.

Segundo Rein (2007), a forma mais simples de melhorar a polarização do açúcar bruto é aplicar água de lavagem adicional no cesto da centrífuga. Entretanto, segundo o autor, esta técnica deve ser aplicada com cuidado. Se utilizada em excesso, pode afetar significativamente a recuperação de açúcar, reduzindo o rendimento industrial, e aumentar a recirculação de mel no processo, favorecendo a inversão e formação de mais compostos coloridos.

2.10.2 Cor

No caso do açúcar, o termo cor é utilizado para cobrir uma ampla faixa de compostos capazes de contribuir com o aumento da cor do açúcar. Segundo Albuquerque (2011), a cor do açúcar pode se originar de pigmentos presentes na própria cana, compostos resultantes da degradação enzimática de compostos fenólicos ou de reação com o ferro, produtos resultantes da reação entre açúcares e aminoácidos (reação de Maillard), e compostos resultantes da degradação térmica dos açúcares (caramelização). A cor é considerada um dos principais itens da especificação do açúcar para refino, pois a alta coloração deste produto dificulta este processo. Devido à grande importância deste parâmetro, geralmente a cor do açúcar bruto e a cor pretendida para o açúcar refinado, determinam quais serão as operações aplicadas em uma refinaria de açúcar. Além disso, açúcar de alta coloração afeta diretamente a qualidade dos produtos que o utilizam como matéria-prima, fato observado em indústrias de refrigerantes, sorvetes, etc. (ALBUQUERQUE, 2011; REIN, 2007; OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR; 2007).

2.10.3 Resíduo insolúvel

O açúcar possui certa quantidade de resíduo insolúvel que é composto por bagacilho, resíduos de incrustação nos equipamentos e outros materiais insolúveis presentes no açúcar. A presença destas partículas pode ser percebida sensorialmente e visualmente no próprio açúcar e em produtos fabricados a partir deste, como balas, doces, sorvetes, licores, refrigerantes, isotônicos e líquidos transparentes. Além disso, quando utilizados no refino, o excesso de insolúveis reduz significativamente o período de operação dos filtros (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

Segundo Albuquerque (2011), partículas de bagacilho e outros materiais insolúveis presentes no açúcar podem reter umidade e servir de sítios para a proliferação de microrganismos.

2.10.4 Partículas magnetizáveis

As partículas magnetizáveis são partículas presentes no açúcar proveniente de equipamentos metálicos utilizados na fabricação. Para sua remoção são utilizadas grades magnéticas com campos de até 8.000 Gauss. Grande parte destas partículas fica retida nestes equipamentos, porém com eficiência que não garante a ausência deste tipo de impureza no produto final (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR; 2007).

2.10.5 Amido

Segundo Rein (2007), cerca de 80% do amido presente no caldo continua no processo de evaporação e algo em torno de 30% permanece no açúcar para refino. As consequências são bastante negativas, pois prejudicam as etapas de flotação e filtração aplicadas nas refinarias (DELGADO; CESAR, 1990; FRANÇOSO, 2013; REIN, 2007).

2.10.6 Dextrana

A dextrana presente no açúcar destinado às refinarias dificulta o processo de refino, pois aumenta a viscosidade da calda, dificultando as operações envolvidas neste processo (ALBUQUERQUE, 2011; REIN, 2007). Além disso, a presença de dextrana afeta a produção de produtos alimentícios. Na fabricação de balas, por exemplo, dificulta o endurecimento e a embalagem. Na produção de barras de cereais, a dextrana aumenta o efeito “puxa-puxa”, diminuindo a qualidade do produto (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

2.10.7 Dióxido de enxofre

A utilização do processo de sulfitação na fabricação de açúcar branco se sustenta devido ao seu baixo custo e elevada eficácia. Contudo, esta prática resulta na incorporação de um residual de dióxido de enxofre ao produto final. Segundo Favero, Ribeiro e Aquino (2011), a ingestão de agentes sulfitantes, como o dióxido de enxofre, pode causar inúmeras reações adversas à saúde de pessoas que apresentam intolerância a este tipo de composto. Por esta razão, órgãos regulamentadores de todo o mundo estabelecem certos limites para agentes sulfitantes, principalmente para aqueles cujo processo de fabricação faz uso destes agentes químicos (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011; POPOLIM, 2009).

2.10.8 Cinzas condutimétricas

A concentração de sais solúveis ionizados presentes em uma solução açucarada é definida com base nas cinzas condutimétricas. De acordo com o CTC (Centro de Tecnologia Canavieira, 2011), dentre estes sais, destacam-se sais de sódio, potássio, ferro e algumas formas de silicato. Em geral, quanto maior a quantidade de cinzas menor, é a taxa de cristalização do açúcar (PAYNE, 1989). Segundo Delgado e Cesar (1990), o efeito nocivo das cinzas na cristalização se justifica por estes compostos aumentarem a solubilidade da sacarose. Além disso, as cinzas são incorporadas aos cristais em crescimento, impactam o desempenho das refinarias, criando problemas de corrosão e incrustação, dificultam a remoção de cor e a recuperação de açúcar das refinarias (REIN, 2007).

2.10.9 Açúcares redutores

Glucose e frutose são os principais açúcares redutores presentes no processo açucareiro. Em excesso, podem retardar a taxa de cristalização e crescimento dos cristais de açúcar (BAIKOW, 1982). Os açúcares redutores são estáveis em meio ácido, mas se decompõem com certa facilidade em meio alcalino dando origem a compostos orgânicos que incorporam cor ao meio. Além disso, estes açúcares podem se combinar com aminoácidos formando melanóides (Reação de Maillard), que são compostos de natureza escura (DELGADO; CESAR, 1990). Segundo Rein (2007), a

quantidade de açúcar redutor presente no açúcar destinado ao refino não parece ser um critério de qualidade muito importante para muitos refinadores. Contudo, além de haver a possibilidade destes compostos participarem de reações de escurecimento, açúcares com alto teor de redutores podem apresentar problemas de escoamento em certos tipos de transportadores de sólidos e dificuldades na secagem.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A parte experimental deste projeto foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus de São José do Rio Preto, São Paulo. Foram conduzidos ensaios de clarificação de caldo e xarope utilizando o extrato de tanino de Acácia Negra como agente clarificante associado aos processos tradicionais de clarificação, e a determinação de parâmetros físicos e químicos para avaliar os processos (remoção de cor, turbidez, dureza e polissacarídeos).

Para melhor compreensão da metodologia aplicada neste trabalho, a descrição foi dividida em duas partes. Inicialmente, são apontados e descritos os materiais e métodos relacionados à avaliação da utilização do extrato de tanino no processo de clarificação de caldo de cana. Na sequência, é descrita a metodologia da utilização do tanino no processo de clarificação de xarope. É apontada ainda a metodologia analítica adotada para avaliar a qualidade do caldo e do xarope clarificado obtido nos ensaios.

3.1 Tratamento do Caldo de Cana com Extrato de Tanino

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados no preparo dos agentes clarificantes e na realização da clarificação do caldo de cana, além da metodologia proposta para avaliar e otimizar os efeitos do extrato de tanino de Acácia Negra sobre o processo de clarificação.

3.1.1 Caldo de cana

Os ensaios foram realizados com caldo de cana extraído em engenho para garapa (B12 Alto Inox, Botini, Bilac, SP, Brasil), fornecido por pequenos comerciantes locais. Para que o caldo apresentasse características mais próximas às do caldo obtido industrialmente, a cana utilizada, previamente limpa, foi submetida à moagem

com a casca. O caldo obtido, após filtração por peneiramento, foi imediatamente resfriado (4°C) e utilizado no mesmo dia ou dia seguinte ao da extração, minimizando a deterioração. Antes dos ensaios de clarificação, amostras deste caldo foram analisadas quanto ao pH, cor, turbidez, dureza, teor de sólidos dissolvidos (Brix), fosfatos (P_2O_5), amido e dextrana, conforme descrito nas seções 3.1.4, 3.1.5, 3.1.6 e 3.3.

3.1.2 Agentes clarificantes

3.1.2.1 Ácido fosfórico

O H_3PO_4 , ou ácido orto-fosfórico, com 85% de pureza analítica (Synth, Diadema, São Paulo), foi utilizado para ajuste do teor de fosfatos como auxiliar no processo de clarificação do caldo de cana.

Nos ensaios de clarificação foi utilizada uma solução aquosa de ácido fosfórico 10% (v/v). Para o seu preparo, uma alíquota de ácido é transferida para balão volumétrico, com o auxílio de uma pipeta graduada, e o volume é completado com água deionizada. Em seguida, a solução é homogeneizada com agitação manual.

3.1.2.2 Leite de cal

O leite de cal utilizado na etapa de caleagem do processo de clarificação do caldo foi produzido a partir de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) de pureza analítica (Synth, Diadema, São Paulo) e água deionizada.

O leite de cal foi preparado em concentração de 86 g/L ou 7 °Be (CTC, 2011; REIN, 2007). Para tanto, hidróxido de cálcio e água deionizada são pesados em balança semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP) e homogeneizados manualmente, resultando em uma solução supersaturada com grande parte do hidróxido de cálcio em suspensão. Deixada em repouso, o hidróxido se precipita com facilidade. Por esta razão, antes de utilizar o leite de cal nos tratamentos de caldo ou xarope, a solução foi novamente homogeneizada.

3.1.2.3 Floculante

O floculante utilizado foi o Flonex 9076 SI, fornecido pela Skills Química (Guarulhos, São Paulo). Trata-se de um polímero aniônico amplamente utilizado no setor açucareiro, tanto na clarificação de caldo de cana como na clarificação de xarope. O polímero é fornecido em pó, possui elevada massa molar e alta densidade de carga, tendo o copolímero de acrilamida e acrilato de sódio como substância ativa.

A solução de Flonex 9076 SI foi preparada com água deionizada em balão volumétrico em concentração de 0,5 g/L (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016). A quantidade necessária de polímero foi pesada em balança semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP) e transferida para o balão volumétrico. Completou-se o volume do balão com água deionizada, homogeneizou-se manualmente e, em seguida, manteve-se a solução sob leve agitação por 150 minutos para a abertura das cadeias do polímero. A estabilidade da solução limita-se a 24 horas sendo, portanto, necessária sua utilização no mesmo dia do preparo. O tempo sob agitação e de estabilidade da solução adotados são recomendações do próprio fornecedor.

3.1.2.4 Extrato de tanino de Acácia Negra

O extrato de tanino de Acácia Negra foi fornecido pela Tanac, Montenegro, Rio Grande do Sul. Trata-se de um polímero orgânico catiônico de baixa massa molar e de origem vegetal, extraído da planta Acácia Negra. Para o presente trabalho foi utilizado o extrato de tanino em pó, para ser utilizado como auxiliar de clarificação do caldo de cana.

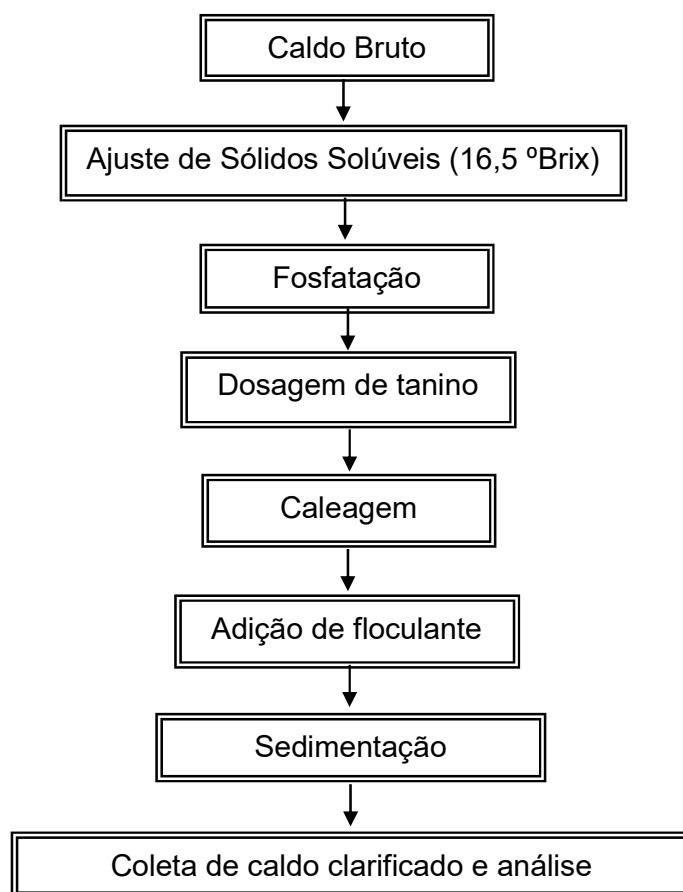
O extrato de tanino de Acácia Negra em pó foi dissolvido em água deionizada antes de sua aplicação. Utilizou-se uma solução com concentração de 50 g/L. A quantidade necessária do extrato de tanino foi pesada em balança semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP) e transferida para um balão volumétrico, cujo volume foi completado com água deionizada. A mistura foi homogeneizada sob leve agitação durante 60 minutos e utilizada no mesmo dia de preparo (TANAC, 2014).

3.1.3 Ensaios de clarificação do caldo de cana

Os efeitos do extrato de tanino na clarificação de caldo de cana foram avaliados associando-se ao processo convencional de tratamento de caldo de cana utilizados no Brasil: a caleagem simples. A Figura 16 apresenta um fluxograma com as principais etapas que constituem este tratamento, assim como o tratamento preliminar realizado antes do mesmo.

A reprodução do processo industrial para tratamento de caldo de cana foi realizada adaptando-se a metodologia “Teste de clarificação de caldo” proposta por CTC (2011), conforme descrição na sequência.

Figura 16 - Fluxograma dos ensaios para tratamento do caldo de cana por caleagem simples.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3.1 Ajuste de Sólidos Solúveis, Fosfatação e Dosagem de Tanino

Inicialmente, utilizando-se água deionizada, diluiu-se o caldo bruto de modo a se obter teor de sólidos solúveis de 16,5 °Brix, valor médio apresentado nos processos de fabricação de açúcar (MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; REIN, 2007). Em seguida, foi realizada a fosfatação do caldo adicionando-se a dosagem de ácido fosfórico, dependendo do caldo e com base nos experimentos preliminares realizados (seção 3.1.4.1). Após a fosfatação, foi adicionada ao caldo a quantidade de extrato de tanino prevista para cada experimento, conforme ensaios preliminares (seção 3.1.4.2) e delineamentos propostos (seção 3.1.5).

3.1.3.2 Caleagem simples

Para a realização da caleagem simples, o caldo, sob leve agitação, recebeu adição de leite de cal até atingir valor de pH desejado em cada experimento, conforme seções 3.1.4 e 3.1.5.

3.1.3.3 Clarificação de caldo

A clarificação por floculação e sedimentação em escala de bancada foi realizada adaptando-se a metodologia proposta por CTC (2011) denominada “teste de clarificação de caldo”. O caldo tratado foi aquecido até atingir a ebulição, por meio de resistência elétrica, sob agitação, e mantido nesta temperatura por aproximadamente 2 minutos. Em um béquer, foi adicionada, previamente, a dosagem desejada de floculante (seções 3.1.4 e 3.1.5) e, em seguida, 1.000 mL de caldo em ebulição foram transferidos para este recipiente, tomando-se o cuidado de adicioná-lo pelas paredes do mesmo, evitando-se, assim, a aeração. Após a floculação, o conteúdo do béquer foi transferido para uma proveta tomando os mesmos cuidados para evitar a aeração. Um cronômetro foi acionado e após 20 minutos o caldo clarificado (sobrenadante) foi retirado para, posteriormente, ser analisado.

3.1.4 Ensaios preliminares por caleagem simples auxiliado com tanino

Para determinar as dosagens de extrato de tanino que foram utilizadas no delineamento, foram avaliados os seus efeitos em diferentes dosagens associadas ao processo de caleagem simples sobre a cor e a turbidez final do caldo clarificado.

Em todos os ensaios preliminares realizados foi utilizada a dosagem de 3 ppm de floculante aniônico e realizada a caleagem até pH 7,3, parâmetros usuais empregados pela indústria açucareira (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016; REIN, 2007).

3.1.4.1 Determinação da dosagem de ácido fosfórico no caldo

O caldo de cana processado nas indústrias açucareiras são, normalmente, oriundos de cana com teores de P_2O_5 que resultam na precipitação de quantidade significativa de fosfatos de cálcio, além de proporcionarem boa velocidade de sedimentação dos flocos. Ao ser tratado, o caldo nem sempre apresenta boa velocidade de sedimentação das partículas e, por este motivo, receberam dosagem de ácido fosfórico após o ajuste de sólidos solúveis.

Para determinar a dosagem de ácido fosfórico utilizada nos testes preliminares, foram realizados ensaios de clarificação por caleagem simples, conforme seção 3.1.3, aplicando-se diferentes dosagens de ácido fosfórico (0, 50, 100, 150 e 200 mg P_2O_5 / kg de caldo), sem tanino. A dosagem a partir da qual não foi verificado aumento significativo na remoção de cor e turbidez foi selecionada para ser aplicada em todos os ensaios realizados nos testes preliminares.

3.1.4.2 Determinação da faixa de dosagem de extrato de tanino aplicada ao caldo

Para verificar os efeitos de diferentes dosagens do extrato de tanino no tratamento de caldo, este foi submetido aos ensaios de caleagem simples nas dosagens de 0, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de tanino. Ao término da decantação, o clarificado sobrenadante foi coletado e analisado com relação à cor e turbidez. Os resultados orientaram a seleção da dosagem de extrato de tanino a ser empregada no planejamento experimental com base nos parâmetros de qualidade que apresentaram efeitos significativos.

3.1.5 Planejamento experimental para a clarificação do caldo de cana

Propôs-se delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) para avaliar os efeitos do extrato de tanino associado ao método tradicional de clarificação de caldo de cana praticado na indústria açucareira brasileira (caleagem simples), segundo o fatorial 2^2 , otimizado, incluindo 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 5). Como respostas, foram avaliadas as remoções de cor e turbidez do caldo.

Tabela 5 - Delineamento composto central rotacional para a clarificação do caldo de cana.

Ensaios	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	+1,41	0
7	0	-1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Para o delineamento experimental proposto para a clarificação do caldo de cana por caleagem simples foram adotadas como variáveis independentes as dosagens de tanino e de flocculante aniônico. A faixa de dosagem de tanino foi selecionada com base nos ensaios descritos na seção 3.1.4.2, enquanto a dosagem do flocculante aniônico foi selecionada com base em dados usualmente aplicados pelas usinas açucareiras (Tabela 6) (LIMA; ESTEVES JUNIOR; CASTILHO, 2016). Neste caso a caleagem foi realizada em condição fixada, com ajuste do pH em 7,3, valor usualmente utilizado no setor açucareiro (REIN, 2007).

Tabela 6 - Valores estabelecidos para o DCCR por caleagem simples para clarificação do caldo de cana em pH fixo 7,3.

Variável		Níveis				
Codificada		-1,41	-1	0	1	+1,41
Dosagem de tanino (ppm)	x ₁	0	75	250	425	500
Dosagem de floculante aniônico (ppm)	x ₂	2	2,3	3	3,7	4

Propôs-se um delineamento experimental para clarificação do caldo de cana por caleagem simples tendo como variáveis independentes a dosagem de tanino e o pH do caldo caleado. A faixa de dosagem de extrato de tanino foi selecionada nos ensaios descritos na seção 3.1.4.2, enquanto a faixa de pH foi escolhida com base em valores usualmente aplicados pelas usinas açucareiras (Tabela 7) (REIN, 2007). Neste caso, a dosagem do floculante aniônico foi fixada em 3 ppm, valor do ponto central do delineamento anterior (Tabela 6).

Tabela 7 - Valores estabelecidos para o DCCR para clarificação do caldo de cana por caleagem simples com dosagem fixa de floculante aniônico.

Variável		Níveis				
Codificada		-1,41	-1	0	1	+1,41
Dosagem de tanino (ppm)	x ₁	0	75	250	425	500
pH do caldo caleado	x ₂	6,8	6,95	7,3	7,65	7,8

3.1.6 Avaliação complementar dos ensaios de clarificação de caldo

Ao longo da execução dos delineamentos experimentais propostos, o caldo de cana bruto foi analisado de forma a se determinar o conteúdo natural de P₂O₅. Nos casos em que o caldo não apresentou a quantidade mínima recomendada, adicionou-se ácido fosfórico suficiente para atingir os 300 mg de P₂O₅/kg de caldo, teor usualmente adotado pelo setor açucareiro (ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007; RODRÍGUEZ, 2009).

Com base nos resultados dos delineamentos experimentais propostos para clarificação de caldo de cana, foram reproduzidos os experimentos nas condições ótimas apontadas pelas superfícies de resposta e amostras dos caldos utilizados e

tratados foram submetidas a outras análises, de modo a se avaliar os efeitos do tanino sobre outros parâmetros de qualidade relevantes ao processo industrial de fabricação de açúcar. Além da remoção de cor e turbidez, foram determinados os teores de amido, dextrana e dureza total do caldo antes e após o tratamento. A análise de dureza permite a quantificação de íons cálcio e magnésio, não precipitados na decantação.

3.2 Tratamento do Xarope com Extrato de Tanino

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos que foram utilizados no preparo dos agentes clarificantes e na realização da clarificação do xarope de cana, assim como a metodologia proposta para avaliar e otimizar os efeitos do extrato de tanino de Acácia Negra no processo de clarificação.

3.2.1 Xarope de cana

Os ensaios de clarificação foram realizados com xarope bruto (não tratado) fornecido pela Tereos Açúcar & Energia Brasil, através das Unidades Industriais Tanabi e Mandú, produzido pela concentração do caldo de cana clarificado por meio do processo de caleagem simples (não sulfitado). As amostras fornecidas apresentaram conteúdo de sólidos solúveis de 62 °Brix e após a coleta foram mantidas à -18°C para posterior utilização, quando foi colocado sob refrigeração (4°C) por 24 horas antes do uso. Foram utilizados dois lotes de xarope bruto, sendo o primeiro aplicado nos ensaios preliminares, e o segundo, na execução dos delineamentos experimentais propostos de forma a se ter uniformidade da matéria-prima empregada em todos os ensaios.

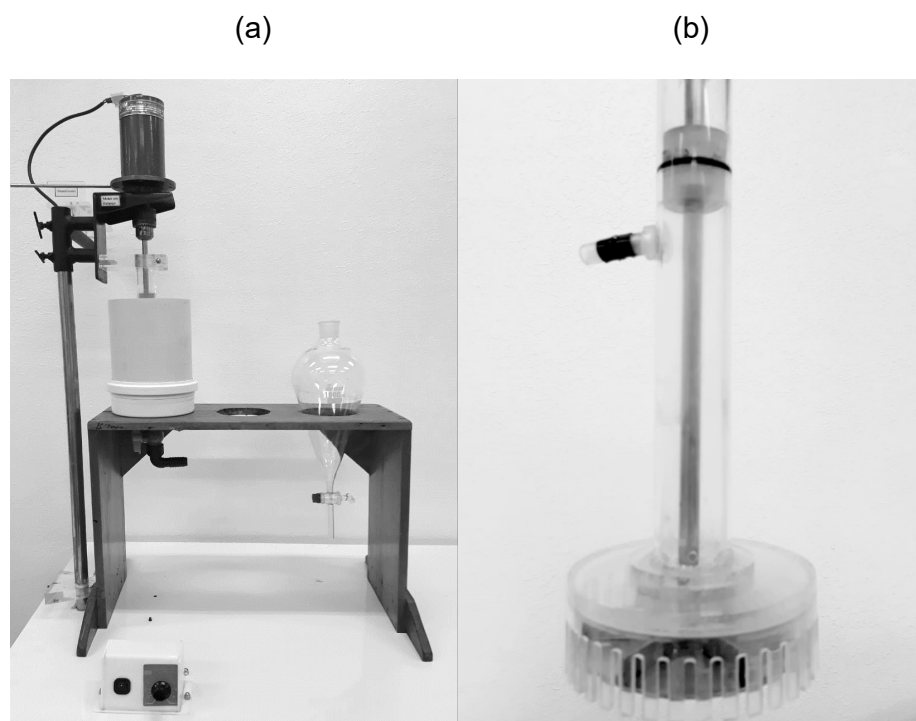
3.2.2 Agentes clarificantes

Os agentes clarificantes utilizados nos ensaios de clarificação do xarope foram os mesmos aplicados nos ensaios realizados com o caldo, conforme descrito na seção 3.1.2, ácido fosfórico, leite de cal, polímero aniônico (Flonex 9076 SI) e extrato de tanino de Acácia Negra.

3.2.3 Material utilizado nos ensaios de flotação

Os efeitos do extrato de tanino na clarificação de xarope foram avaliados associando-o ao processo convencional de tratamento por flotação por ar disperso, realizado utilizando um flotador adaptado a partir de um protótipo fabricado pela Universidade Santa Cecília (Santos, SP) (Figura 17).

Figura 17. Protótipo modificado e utilizado para realizar a flotação por ar disperso: (a) Sistema motor-aerador; (b) Impelidor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo original possui uma cuba com seção transversal retangular de acrílico cristal transparente, com volume aproximado de 3 litros. Com o intuito de reduzir o volume de amostra utilizado em cada ensaio, substituiu-se a cuba original do equipamento por uma outra cilíndrica, especialmente fabricada para o presente estudo, construída em PVC de 150 mm de diâmetro e 200 mm de altura, tampado em uma de suas extremidades por um tampo em PVC, no qual foi instalada uma flange e um registro em PVC com $\frac{3}{4}$ " de diâmetro no centro da peça. Na saída do registro foi

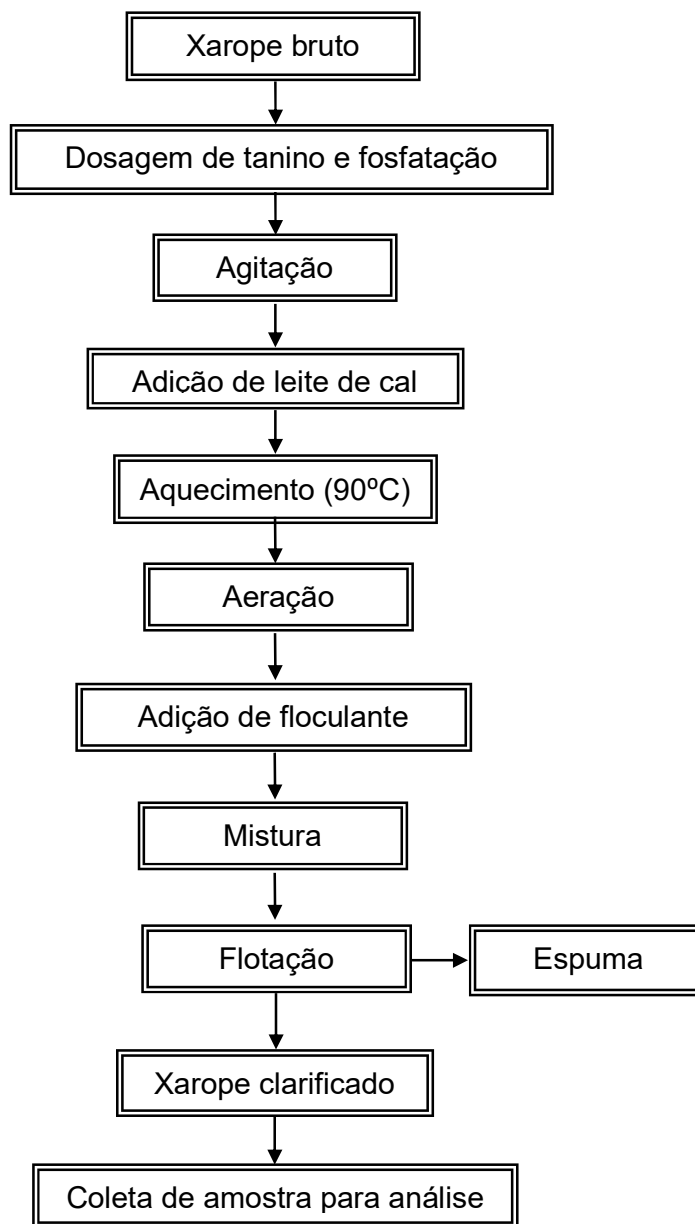
rosqueado um cotovelo de PVC com espigão para facilitar a drenagem do xarope após a aeração. O protótipo possui um eixo metálico soldado em um impelidor, ambos em aço inox, acoplado a um motor elétrico com controle de rotação. Em torno do eixo e do impelidor é fixado um tubo cilíndrico de acrílico transparente colado em um disco, de mesmo material, com ranhuras paralelas ao eixo, na extremidade da peça. O sistema ainda possui um mancal de teflon fixado entre o tubo de acrílico e o eixo do impelidor, além de um orifício para entrada do ar ambiente succionado pelo impelidor ao girar. O modelo permite controle de rotação do aerador e medição da vazão de ar disperso no líquido por meio de um rotâmetro.

3.2.4 Ensaios de clarificação do xarope

Os efeitos do extrato de tanino na clarificação de xarope foram avaliados associando-o ao principal processo de tratamento de xarope utilizado no Brasil; no caso, a flotação por ar disperso. A Figura 18 apresenta um fluxograma com as principais etapas que constituem o tratamento realizado. Os procedimentos adotados foram elaborados adaptando-se a metodologia recomendada por Rein (2007).

Para a clarificação, 1.000 mL do xarope foram transferidos para um béquer onde foram dosados o extrato de tanino e o ácido fosfórico. A mistura foi mantida sob agitação mecânica moderada (Q235, Quimis, Diadema, SP) por 10 minutos. Utilizando-se o leite de cal, ajustou-se o pH do xarope até o valor desejado. Em seguida, a mistura foi aquecida a 90°C, por meio de resistência elétrica, e transferida para a cuba de aeração, onde foi aerada com vazão de 5 L min⁻¹, nas condições de tempo e rotação estabelecidas para cada experimento. Com o auxílio de uma pipeta graduada, dosou-se o floculante aniônico no fundo da cuba de aeração e agitou-se o xarope por 10 segundos utilizando o impelidor do sistema de aeração, em baixa rotação, proporcionando um regime de baixo cisalhamento durante a mistura do floculante, minimizando a quebra dos flocos formados. Ao término da agitação, o xarope foi transferido lentamente para um funil de separação de 1.000 mL, abrindo-se o registro instalado no fundo do vaso de aeração, e mantido neste recipiente por 30 minutos para flotação das partículas floculadas. Em seguida, abrindo-se o registro do funil de separação, coletaram-se amostras do xarope clarificado para posterior realização das análises.

Figura 18. Fluxograma dos ensaios de clarificação do xarope.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.5 Determinação das condições operacionais do flotador para clarificação do xarope

O xarope foi submetido a ensaios de clarificação utilizando-se os agentes químicos tradicionais (leite de cal, P_2O_5 e floculante aniônico), variando-se rotação do impelidor (70, 96, 120, 180 e 240 rpm) e o tempo de aeração (60, 120, 360 e 600 s).

Em seguida, diferentes dosagens de extrato de tanino (200, 400, 600 e 800 mg kg⁻¹ de sólidos dissolvidos) foram avaliadas. As amostras de xarope clarificado obtidas foram analisadas quanto a remoção de turbidez e os melhores resultados orientaram a determinação da rotação, tempo de aeração e dosagem de extrato de tanino a serem empregadas no planejamento experimental. Nestes ensaios foram utilizadas as dosagens de 300 mg kg⁻¹ de sólidos dissolvidos de P₂O₅, 15 mg kg⁻¹ de sólidos de floculante aniônico, e realizada a caleagem até pH 6,5, parâmetros usuais empregados na indústria açucareira (REIN, 2007).

3.2.6 Planejamento experimental para clarificação do xarope

O planejamento experimental foi elaborado com três delineamentos fatoriais completos, do tipo 3², totalizando 9 ensaios, para avaliar a clarificação do xarope utilizando o extrato de tanino em diferentes dosagens de floculante aniônico, P₂O₅ e pH, todos em 3 níveis (Tabela 8), adotando-se como respostas as remoções de cor e turbidez. No primeiro delineamento tomaram-se como variáveis independentes as dosagens de tanino (0, 200 e 400 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos) e floculante aniônico (0, 7,5 e 15 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos), com pH fixo em 6,5 e dosagem de 300 mg kg⁻¹ de sólidos dissolvidos de P₂O₅. No segundo delineamento, as variáveis independentes foram a dosagem de tanino (0, 200 e 400 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos) e P₂O₅ (0, 300 e 600 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos), enquanto no terceiro, dosagem de tanino (0, 200 e 400 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos) e pH (6, 6,5 e 7,0), fixando-se, respectivamente, dosagem de floculante e pH (15 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos, pH 6,5), e dosagem de floculante e P₂O₅ (15 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos, 300 mg kg⁻¹ sólidos dissolvidos). As condições operacionais adotadas nestes experimentos foram determinada conforme resultados obtidos na seção 3.2.5.

Os resultados obtidos neste delineamento experimental foram analisados e orientaram a seleção da melhor condição de aplicação do extrato de tanino avaliada neste estudo, a qual foi reproduzida em uma nova bateria de experimentos, em triplicata, juntamente com o tratamento convencional sem tanino. Realizou-se ainda, uma clarificação de xarope utilizando-se apenas o tanino como auxiliar de clarificação, ou seja, sem a utilização de leite de cal, ácido fosfórico e floculante aniônico a fim de se verificar se este extrato natural teria potencial para ser aplicado em processos de

fabricação de açúcar orgânico, no qual não se utilizam produtos químicos em qualquer das etapas de produção.

Tabela 8 - Delineamentos fatoriais completos para clarificação do xarope bruto.

Ensaio	Delineamento 1		Delineamento 2		Delineamento 3	
	Tanino (mg kg ⁻¹)	Floculante (mg kg ⁻¹)	Tanino (mg kg ⁻¹)	P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Tanino (mg kg ⁻¹)	pH
1	0	0	0	0	0	6
2	0	7,5	0	300	0	6,5
3	0	15	0	600	0	7
4	200	0	200	0	200	6
5	200	7,5	200	300	200	6,5
6	200	15	200	600	200	7
7	400	0	400	0	400	6
8	400	7,5	400	300	400	6,5
9	400	15	400	600	400	7

3.3 Métodos Analíticos

As metodologias analíticas utilizadas foram baseadas no Manual de Controle Químico da Fabricação de Açúcar do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC, 2011). Estes métodos analíticos, por sua vez, baseiam-se nas metodologias recomendadas pela ICUMSA – *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*.

3.3.1 pH

A medida do pH foi realizada em pHmetro digital (TEC-11, Tecnal, Piracicaba, SP), com eletrodo de vidro combinado com sensor de temperatura, que permite a correção automática do pH em relação à temperatura. O pHmetro foi calibrado previamente com soluções tampão com pH 4 e 7.

3.3.2 Fosfatos inorgânicos

O teor de fosfatos foi determinado colorimetricamente com a absorbância do azul de molibdênio, formado a partir do ácido fosfomolibdico e um agente redutor, com leitura em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) a 660 nm e cubeta de 1 cm. O teor de fosfato foi determinado a partir da curva de calibração (Apêndice A.1), elaborada com solução padrão de fosfato ácido de potássio (KH_2PO_4); e o resultado expresso em mg P_2O_5 por litro de caldo.

3.3.3 Turbidez

A determinação da turbidez foi realizada em turbidímetro digital (Quimis Q279P, Quimis, Diadema, SP) com capacidade de leitura de 0 a 1000 NTU, baseada em padrão formazina. Para tanto, as amostras de caldo são diluídas a 1 °Brix e as de xarope a 10 °Brix. As amostras são mantidas em repouso por 5 minutos para eliminação de bolhas. Em seguida as amostras diluídas são colocadas na célula do turbidímetro para leitura da turbidez. O resultado é expresso em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

3.3.4 Cor ICUMSA

Para se determinar a cor do caldo este foi previamente filtrado em algodão. Um volume de 100 mL foi transferido para um béquer, diluído a 1 °Brix e filtrado a vácuo em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm. O pH da solução foi corrigido para $7,00 \pm 0,05$, com solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,05 mol/L. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) a 420 nm, em cubeta de 10 mm. O cálculo da cor foi realizado de acordo com a Equação 27 e o resultado expresso em Unidades Icumsa (UI).

$$\text{Cor ICUMSA} = \left[\frac{Abs}{0,01002(b)} \right] 1000 \quad (27)$$

onde:

Abs: absorbância da amostra;

b: comprimento interno da cubeta (cm);

Para a determinação da cor do xarope, 100 g de xarope foram pesados e diluídos adicionando-se 400 g de água deionizada. A mistura foi homogeneizada até completa dissolução e, na seqüência, o conteúdo de sólidos solúveis (Brix a 20 °C) medido, registrando-se como Brix da solução 1. A partir da solução 1, foi preparada a solução 2 diluindo-se a primeira de modo a se obter uma segunda solução com 1° Brix. Esta solução foi filtrada a vácuo em membrana com auxílio do conjunto de filtração. O pH do filtrado foi corrigido para $7,00 \pm 0,05$ com o auxílio de soluções de ácido clorídrico 0,05 mol/L ou hidróxido de sódio 0,05 mol/L. A concentração de sólidos solúveis (Brix) da solução 2 foi novamente medida para conferência. Em seguida, foi efetuada a leitura da absorbância à 420 nm em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) utilizando cubeta de 10 mm. O cálculo da cor foi realizado utilizando-se a Equação 27.

3.3.5 Amido

Para a determinação do conteúdo de amido presente no caldo, 50 mL deste foi filtrado em algodão. Os primeiros 10 mL do filtrado foram desprezados. Mediu-se o teor de sólidos solúveis (Brix) deste caldo. Foram pesados 3,60 g da amostra em dois balões volumétricos de 50 mL (balão 1 e 2). Foram adicionados em cada balão 15,00 mL de solução de cloreto de cálcio/ácido acético, homogeneizando-se a mistura. Os balões foram fechados e colocados em banho de água em ebulição por 15 min. Em seguida os balões foram resfriados em água corrente até temperatura ambiente. Foram adicionados 15 mL de solução de ácido acético 0,030 mol/L em cada balão. A seguir, água deionizada foi adicionada no balão 1 até completar o volume, homogeneizando-se a solução. No balão 2 foram adicionados 10 mL da solução de iodeto/iodato de potássio, completando-se o volume e homogeneizando-se. Aguardou-se de 10 a 20 minutos após a adição da solução de iodeto/iodato para a realização das leituras de absorbância em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) a 700 nm. A solução contida no balão 1 foi utilizada como branco em célula de 10 mm.

Para quantificar o amido presente no xarope, foi realizada a diluição de 100 g do xarope adicionando-se 300 g de água deionizada (fator de diluição 4). A seguir, foi aplicado o mesmo método utilizado para quantificar o amido no caldo, conforme descrito anteriormente.

Com as leituras realizadas no espectrofotômetro, foi determinada a concentração de amido utilizando-se as curvas de calibração (Apêndice A.2) construídas previamente (Equação 28 e 29):

$$\text{Caldo: } \text{Amido (mg/L)} = (\text{Abs})a + b \quad (28)$$

$$\text{Xarope: } \text{Amido (mg/L)} = [(\text{Abs})(a) + b]fd \quad (29)$$

onde:

Abs: leitura da amostra em absorbância;

a: coeficiente linear da curva de calibração;

b: coeficiente angular da curva de calibração;

fd: fator de diluição.

3.3.6 Dextrana

A determinação da concentração de dextrana no caldo foi realizada pesando-se 32 g de amostra em balão volumétrico de 100 mL. Foi adicionada 1 gota de enzima α -amilase e, em seguida, a amostra foi homogeneizada e colocada em banho a 55 °C por 15 min. A seguir, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente utilizando água corrente. Foram adicionados 10 mL de solução de ácido tricloroacético (TCA), a 100 g/L e a mistura foi agitada por 3 a 4 minutos. O volume do balão foi completado e a solução agitada. A seguir, a solução foi filtrada em pré-filtro descartando-se os primeiros 10 mL e, em seguida, filtrada em membrana de 0,45 μ m. Foram adicionados 12,5 mL do filtrado em dois copos plásticos, previamente limpos e secos, e adicionados 12,5 mL de etanol, vagarosamente, em um dos copos, utilizando-se uma bureta de 50 mL, em intervalo de 30 a 60 s. No outro copo foram adicionados 12,5 mL de água deionizada para servir de prova em branco. As duas amostras foram deixadas em repouso por 20 minutos e a leitura de absorbância foi efetuada a 720 nm em cubeta de 10 mm. A concentração de dextrana foi obtida a partir da equação da curva de calibração (Apêndice A.3) preparada previamente (Equação 30):

$$\text{Dextrana (mg/kg)} = \frac{(\text{Abs})(a) \pm b}{m} 1.000 \quad (30)$$

Onde:

Abs: Leitura de absorvância na amostra;

a: Coeficiente angular da curva de calibração;

b: Coeficiente linear da curva de calibração;

$$m: \left(\frac{\text{massa inicial do caldo}}{100} \right) 12,5$$

3.3.7 Dureza total

Para a análise de dureza foi utilizado o método titulométrico de complexação, no qual 100 mL de caldo clarificado são filtrados. Para tanto, 10 mL de amostra foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se, em seguida, o volume com água deionizada. Um volume de 10 mL desta solução foi transferido para erlenmeyer de 250 mL, adicionados 10 mL de solução tampão (pH 10) e 80 mL de água deionizada. A seguir, foram adicionadas 5 gotas de solução indicadora de eriocromo preto T para, em seguida, titulou-se com solução de EDTA até viragem do róseo para o azul nítido. O volume gasto na titulação foi registrado e utilizado no cálculo da dureza pela Equação 31.

$$CaO \text{ (mg/l)} = (V)(f)(560) \quad (31)$$

onde:

V: volume gasto de EDTA (mL);

f: fator de correção da solução de EDTA.

3.4 Análise Estatística dos Dados

As respostas obtidas na clarificação do caldo com a realização dos delineamentos experimentais apresentados na seção 3.1.5 foram analisadas e submetidas a regressões múltiplas, por meio do *software Statistica 13.3*, para a determinação dos coeficientes de regressão do modelo apresentado na Equação 32. Este modelo foi utilizado na construção de superfícies de resposta e curvas de níveis que permitiram melhor visualização da influência das variáveis independentes sobre a remoção de cor e turbidez.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (32)$$

onde:

Y : resposta;

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$: parâmetros do modelo de regressão;

X_1 e X_2 : variáveis codificadas.

Os resultados experimentais referentes à clarificação de caldo e xarope, descritos, respectivamente, nas seções 3.1.6 e 3.2.6, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Os resultados foram expressos como médias dos valores originais por meio de tabelas, com seus respectivos intervalos de confiança, obtidos adotando-se o mesmo nível de significância (5%).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAHMAN, E. A., et al. Influence of dextran concentrations and molecular fractions on the rate of sucrose crystallization in pure sucrose solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 501-508, 2008.

ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. 3. ed. Recife: Ed. Universitária da Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 447 p.

ALVES, F. V. **Interferência do amido e da dextrana nas análises tecnológicas do caldo de cana-de-açúcar**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

AQUINO, F. W. B.; FRANCO, D. W. Dextrana em açúcares no Estado de São Paulo. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1034-1037, 2008.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de semente de *Moringa oleífera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas**. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488 p.

AZAQUAR. **Carbohydrate chemistry**. Azaquar. Disponível em: <<http://www.azaquar.com/en/doc/carbohydrate-chemistry>> Acesso em: 21 dez. 2015.

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

BASHARI, M., et al. Impact of dextranase on sugar manufacturing and its kinetic on the molecular weights of remaining dextran. **Sugar Tech**, v.15, n.1, p. 84-93, Jan – Mar. 2012.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 15, n. 1, p. 63 – 72, 2004.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1992. 223 p.

BRÍGIDA, A. I. S., ROSA, M. F. Determinação do teor de taninos na casca de coco verde (*Cocos nucifera*). **Proc. Interamer. Soc. Trop. Hort**, v. 47, p. 25-27, Oct. 2003.

CENTRO DE INTELIGÊNCIA EM FLORESTAS. **Acácia Negra**. CI Florestas. 2018. Disponível em <http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=acacia_negra>. Acesso em: 26 dez. 2018.

CEPEA. **Especial temático mercado de trabalho do agronegócio: A dinâmica dos empregos formais na agroindústria sucroenergética de 2000 a 2016**. Piracicaba, v.1, n.2, 2018.

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

CREES, O. L.; WHAYMAN, E.; WILLERSDORF, A. L. Further studies on flocculation. **Proc. Qld. Soc. Sugar Cane Technol.** v. 44, p. 225 – 233, 1977.

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 Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos.** São Paulo: Blucher, 2012. 423 p.

CTC. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar.** Piracicaba, 2011.

DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana.** 1 ed. Piracicaba: Publique, 1990. 1061 p.

DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. **Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.**, v. 21, 381 – 388, 1999.

DOHERTY, W. O. S. Improved Sugar Cane Juice Clarification by Understanding Calcium Oxide-Phosphate-Sucrose Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 1829 – 1836, 2011.

DRABIK, D. *et al.* The Economics of Brazil's Ethanol-Sugar Markets, Mandates, and Tax Exemptions. **Amer. J. Agr. Econ.** v. 97, n. 5, p. 1433 – 1450, 2015.

EGGLESTON, G., *et al.* Application of dextranases in sugarcane factory: Overcoming practical problems. **Sugar Tech**, v.11, n.2, p. 135-141, 2009.

EGGLESTON, G.; MONGE, A.; PEPPERMAN, A. Preheating and incubation of cane juice prior to liming: a comparison of intermediate and cold lime clarification. **J. Agric. Food Chem**, v. 50, n. 3, p. 484 – 490, 2002.

EMBRAPA. **Cultivo da Acácia-Negra.** Sistemas de produção. 2003. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/AcaciaNegra/CultivodaAcaciaNegra/index.htm>> Acesso em: 11 mar. 2016.

FAOSTAT. **Data.** FAOSTAT. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Acesso em: 27 jan. 2019.

FAVERO, D. M.; RIBEIRO, C. S. G.; AQUINO, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v.18, n.1, p. 11-20, 2011.

FIGUEIRA, J. A. **Determinação e caracterização de amido em cana-de-açúcar e adequação de metodologia para determinação de α -amilase em açúcar bruto.** 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FRANÇOSO, I. L. T. **Efeito da enzima α -amilase na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.** 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. New Jersey: Prentice-Hall International, 1993. 921 p.

GIMENEZ, A. Z.; FRANZÉ, R. V.; MADALENO, L. L. Impurezas vegetais na colheita mecanizada e a concentração do amido no caldo de cana. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA SUCROENERGÉTICA E DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 2, 2014, Jaboticabal: 2014. v. 6. p. 1-5.

HAMERSKI, F.; AQUINO, A. D.; NDIAYE, P. M. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação – ensaios preliminares. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v.33, n.3, p. 337-341, 2011.

HELENA, R. D. de S. **Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito impresso**. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

HONIG, P. **Principles of sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 1953. v. 1.

HUGOT, E. **Handbook of Cane Sugar Engineering**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 1986. 1166 p.

JIMÉNEZ, E. R. Dextranase in sugar industry: A review. **Sugar Tech**, v.11, n. 2, p. 124-134, 2009.

KING, R. H. Cane-juice liming and clarification. **Industrial and engineering chemistry**, v. 23, n. 8, p. 954 – 965, 1931.

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

LIMA, A. H.; ESTEVES JUNIOR, N. L.; CASTILHO, R. F. Apostila sobre Clarificação. Skills Química. Disponível em: <<file:///C:/Users/Inacio/Downloads/Clarificacao%20-%20floculantes.pdf>>. Acesso em: 06 de ago. de 2016.

LIMA, U. A. **Matérias-primas dos alimentos: Parte I: Origem Vegetal** 1. ed. São Paulo: Blucher, 2010. 402 p.

MADHO, S.; DAVIS, S. B. Review of proven technologies available for the reduction of raw sugar colour. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.**, v. 81, p. 165 – 183, 2008.

MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; TASSO JÚNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar: Produção e Industrialização da Cana-de-Açúcar**. Jaboticabal: Funesp, 2001. 170 p.

MKHIZE, S. C.; DAVIS, S. B. Raw sugar filterability improvements with syrup clarification. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass**, v. 78, p. 453 – 456, 2004.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

NOVACANA. As usinas de açúcar e etanol do Brasil. NOVACANA. Disponível em: < https://www.novacana.com/usinas_brasil>. Acesso em: 28 de jan de 2019.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Sugar specification parameters and their impact on the food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 99-102, Aug. 2007.

PAYNE, J. H. **Operações Unitárias na Produção de Açúcar de Cana**. São Paulo: Nobel, 1989. 245 p.

PELEGRINO, E. C. F. **Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PEREDA, J. A. O. *et al.* **Tecnologia de Alimentos**. Porto Alegre: Artmed, 2005, v.1.

POPOLIM, W. D. **Análise de sulfitos em sucos de frutas e estimativa de seu consumo por escolares**. 2009. 175 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Nutrição Humana Aplicada, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RÄDER, A. S. **Uso de coagulante orgânico à base de tanino no tratamento de água para consumo humano – um estudo de caso**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25., Recife: 2009.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Berlim: Bartens, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2004. 184 p.

RODRÍGUEZ, A. A. R. **Procesos de elaboración de Azúcar y Etanol de La Caña**. 2. ed. Cali: Universidad del Valle, Unidad de Artes Gráficas de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, 2009.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol: tecnologias e perspectivas**. 2. ed. Viçosa: Os Editores, 2011.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

SILVA, N. C. da. **Desenvolvimento de aditivo antioxidante para biodiesel a partir de taninos**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Curitiba, 2015.

SMITH, I. A.; SCHUMANN, G. T.; WALTHER, D.C. Some developments in flotation clarification. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.**, v.74, p. 263 – 266, 2000.

STEINDL, R. J.; DOHERTY, W. O. S. In: Congress of International Society of Sugar Cane Technologists Syrup, 25, 2005, Guatemala City. Syrup clarification for plantation white sugar to meet new quality standards (Proceedings). Guatemala City: Hogarth, 2005. 11 p. p. 106 – 116.

SUGAR MILLING RESEARCH INSTITUTE. Proceedings of The South African Technologists' Association. Jun. 1987.

SUGAR MILLING RESEARCH INSTITUTE. Proceedings of The South African Technologists' Association. Jun. 1989.

SUGAR PROCESSING RESEARCH INSTITUTE. Systems for Production of White Sugar. New Orleans, 1996.

SVATOS, M.; MAITAH, M.; BELOVA, A. World Sugar Market – Basic Development Trends and Tendencies. **Agris on-line Papers in Economics and Informatics**. v. 5, n. 2, p. 73 – 88, 2013.

TANAC. Pesquisa e desenvolvimento. Montenegro, 2014.

TANAC. **Manual – TANFLOC SG**. Disponível em: <www.tanac.com.br> Acesso Em: 11 mar. 2016.

TANAC. **Apresentação**. Disponível em: <www.tanac.com.br> Acesso Em: 11 mar. 2016.

THOMPSON JUNIOR, J. P. **Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável tanino**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

TRUGILLHO, P. F., et al. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **CERNE**, Lavras, v. 3, n. 1, p. 1-13, 1997.

UNICA. **Unicadata**. Unica. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/>. Acesso em: 27 jan. 2019.

USINA ALTO ALEGRE. **Açúcar cristal branco e VHP**. Disponível em: <http://www.altoalegre.com.br/produtos/acucar_cristal.aspx> Acesso em: 17 fev 2019.

CAPÍTULO 4 – ARTIGO 1

ASSESSMENT AND OPTIMIZATION OF BLACK ACACIA TANNIN EXTRACT PERFORMANCE FOR THE CLARIFICATION OF SUGARCANE JUICE TOWARDS SUGAR MANUFACTURING

AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO DESEMPENHO DO EXTRATO DE TANINO DE
ACÁCIA NEGRA NA CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA PARA FABRICAÇÃO
DE AÇÚCAR

TANNIN EXTRACT FOR SUGARCANE JUICE CLARIFICATION

AUTORES:

Inácio Ramos Leite

Roger Darros Barbosa

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio
Preto, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil

AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA:

Inácio Ramos Leite

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio
Preto, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

Artigo submetido no periódico “Brazilian Journal of Food Technology”.

Status: em análise.

Aceite da submissão

Brazilian Journal of Food Technology



**ASSESSMENT AND OPTIMIZATION OF BLACK ACACIA
TANNIN EXTRACT PERFORMANCE FOR THE CLARIFICATION
OF SUGARCANE JUICE TOWARDS SUGAR MANUFACTURING**

Journal:	<i>Brazilian Journal of Food Technology</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Original article / Artigo original
Keyword:	Tannin, Black Acacia, Sugarcane juice, Sugar, Clarification, Natural extract

SCHOLARONE™
Manuscripts

ABSTRACT

Clarification of sugarcane juice is one of the most important steps in the sugar manufacturing process, considering that an efficient clarification may result in highly beneficial effects on the quality and yield of the final product, crystal or refined sugar. Currently, depending on the industrial plant and intended product, the use of calcium hydroxide, phosphoric acid and sulfur dioxide as auxiliary agents for clarification has been consolidated, the latter being questioned for causing adverse health reactions. In this context, the present study evaluated the performance of the natural Black Acacia (*Acacia mearnsii*) tannin extract and the associated physical-chemical phenomena, as an alternative for the sugarcane juice clarification. The results showed that tannin dosages between 300 and 500 ppm associated with the simple liming applied at pH 7.3 associated with 3 ppm of anionic flocculant were the conditions that presented the best performance, from 32 to 34% for color removal and from 89 to 93% for turbidity removal. Under these same conditions, starch and dextran removal increased, reaching, respectively, 90 and 98%, compared to 69% and 96%, respectively, obtained with conventional treatment. The performance of the tannin also reduced the calcium hardness of clarified juice by up to 18% compared to the conventional treatment.

Key-words: Tannin, Black Acacia, Clarification, Sugarcane juice.

Palavras-chave: Tanino, Acácia Negra, Clarificação, Caldo de cana-de-açúcar.

RESUMO

A clarificação do caldo de cana é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de açúcar, considerando que uma boa clarificação pode resultar em efeitos altamente benéficos na qualidade e rendimento do produto final, o açúcar cristal ou refinado. Atualmente, na indústria brasileira, está consolidada a utilização de hidróxido de cálcio, ácido fosfórico e gás anidrido sulfuroso como agentes auxiliares de clarificação, este último, questionado por causar reações adversas à saúde. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o desempenho do extrato natural de tanino de Acácia Negra e os fenômenos físico-químicos associados, como possível opção como auxiliar no processo de clarificação do caldo. Os resultados obtidos mostraram que dosagens de tanino entre 300 e 500 ppm associadas à caleagem simples aplicada em pH 7,3, associado com 3 ppm de floculante aniônico, foram as condições que apresentaram os melhores resultados, de 32,3 a 33,7% para remoção de cor e de 88,8 a 93,3% para remoção da turbidez. Nestas mesmas condições, observou-se aumento na remoção de amido e dextrana, alcançando, respectivamente, percentuais de 89,7 e 97,9%, comparado com 68,9% e 96,4%, percentuais obtidos com o tratamento convencional. A atuação do tanino também reduziu em até 17,9% a dureza do caldo clarificado, comparada ao tratamento convencional.

Palavras-chave: Tanino. Acácia Negra. Clarificação. Açúcar de cana.

1 INTRODUCTION

The juice extracted from the sugarcane has a large amount of impurities in the form of soluble, colloidal, insoluble or suspended components; especially small fragments of bagasse (bagacillo), earth, sand, clay, inorganic compounds such as sulfates, salts, silicates and organic compounds such as polysaccharides, gums, waxes, organic acids and polyphenols, among many other constituents. The juice clarification process consists basically in the coagulation and flocculation of compounds present associated with as much of the impurities as possible in order to remove them by means of decantation, in order to eliminate the non-sugars materials and to obtain clarified juice with low turbidity and color, maximum sedimentation velocity in the decanters and low volume of sludge, without causing the decomposition of sugars (REIN, 2007; BAIKOW, 1982; RODRIGUEZ, 2009; PAYNE, 1989).

An efficient clarification of the juice not only results in the production of low color sugar along with other product specification as low insoluble residue, low turbidity, etc.. Whereas there is a direct relationship between quantity and quality of the manufactured sugar, an effective juice treatment allows to obtain low colored sugar crystals and less viscous masses which facilitate the separation of molasses to reduce the wash water volume of crystals of sugar and the amount of molasses produced for reprocessing. Consequently, the electric and thermal energy consumption of the plant is reduced or this economy is converted into a gain in processing capacity (ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007).

It is consolidated in the Brazilian raw sugar mills the use of calcium hydroxide (or lime milk), phosphoric acid and sulfur dioxide as clarifying agents (ALBUQUERQUE, 2011). Juice with a high content of P_2O_5 clarifies more easily, since its presence precipitates part of the colloids and the impurities (BAIKOW, 1982;

MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; REIN, 2007). The sulphurous anhydride, in turn, when absorbed by the juice, acts as a strong reducing agent on coloring substances, thus reducing color. In addition, SO₂ inhibits the formation of colored compounds and increases sedimentation velocity in the decanters (RODRÍGUEZ, 2009).

Carbon dioxide, sodium aluminates, ozone, hydrogen peroxide among other compounds have been tested at laboratory level as well as by the industry as options to assist in clarification (ALBUQUERQUE, 2011; HAMERSKI; AQUINO; NDIAYE, 2011; MADHO; DAVIS, 2008; CREMA, 2012; DOHERTY; EDYE, 1999; DOHERTY, 2011; EGGLESTON; MONGE; PEPPERMAN, 2002; JIMÉNEZ, 2009; MKHIZE; DAVIS, 2004; SMITH; SCHUMANN, 2000). However, little progress has been made, considering that the sugar sector is mostly hostage of the traditional sulphitation process for the white sugar manufacturing (ALBUQUERQUE, 2011), which has always been highly questioned for environmental reasons and for causing adverse reactions to health in people sensitive to sulfites (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011). Moreover, there is room for improvement as regards the clarification, considering that many colored compounds are not removed during treatment and numerous browning reactions occur after treatment during the stages of boiling and centrifugation (REIN, 2007).

The black Acacia tannin extract (*Acacia mearnsii*) consists of low molecular weight (1,700 Daltons) organic and cationic polymers (flavonoids), naturally-occurring from vegetable, environmentally friendly source proposed in the present study to act as a coagulant and flocculant. The tannins are present in beverages, being responsible for the astringent taste of wines, fruit juices and teas. Tannic acid is used in brewing to reduce protein concentration by precipitation as tannin-protein complexes. Condensed

tannins as flavonols, proanthocyanidins and anthocyanins are important for the development of flavor in the aging of red wine (BATTESTIN, 2004; DESPHANDE; CHERYAN; SALUNKHE, 1986; NOZELLA, 2001).

Arantes (2010) investigated the performance of the tannin extract as filtration auxiliary agent on synthetic fabrics for residual water treatment, as an alternative treatment that can be used for local communities in areas without access to sanitation. In this case, the use of the tannin extract as coagulation and flocculation agent presented excellent results for turbidity and apparent color of the treated water, with removal between 94 and 99% respectively.

Thompson Junior (2013) treated industrial laundry effluents by dissolved air flotation using tannin as a coagulation agent and a polyelectrolyte as a flocculant, achieving turbidity removal of the order of 99%. In studies conducted in flotation systems for treating pretreated sewage in UASB reactors, Pellegrino (2011) evaluated the use of black Acacia tannin as the single coagulant and in association with various synthetic polymers, in removing the organic load, phosphorus and suspended solids. The association of the dosage of 65 mg L⁻¹ of tannin to the process showed removal of 90,8% turbidity, 72.1% color, 55.6% chemical oxygen demand, 44.2% phosphorus and 83.2% of total suspended solids.

In view of the good results obtained with the use of tannin in different coagulation and flocculation processes, the present study aimed to evaluate and optimize the use of the Black Acacia tannin extract in the clarification of sugarcane juice for sugar production by means of experiments in bench scale using the technique of surface response in terms of color, turbidity, calcium hardness, starch, dextran and phosphates.

2 MATERIAL AND METHODS

The clarification experiments were carried out with juice extracted using a small sugarcane mill (model B12 Alto Inox, Botini, Bilac, SP, Brazil). The previously cleaned sugarcane was milled without removing the peel, and the obtained juice was cooled to 4 °C and used the next day.

The raw sugarcane juice was analyzed for the natural content of P_2O_5 and based on the results; phosphoric acid was added to reach the minimum recommended amount 300 mg P_2O_5 kg⁻¹ juice, the content usually adopted by the sugar industry (ALBUQUERQUE, 2011; DELGADO; CESAR, 1990; REIN, 2007; RODRÍGUEZ, 2009; BAIKOW, 1982).

The industrial process of raw sugarcane juice treatment reproduced in the present study was the defecation process adapted from the methodology proposed by Centro de Tecnologia Canavieira (2011). The effects of the tannin extract on juice clarification were evaluated by associating this agent with the simple defecation treatment. Initially, the soluble solids content of the juice was adjusted to 16.5 °Brix, the average value observed in the sugar manufacturing processes (MARQUES; MARQUES; TASSO JÚNIOR, 2001; REIN, 2007). Then, the phosphatation with the addition of 10% v/v phosphoric acid solution (Synth, Diadema, SP, Brazil) and the tannin extract (Tanac, Montenegro, RS, Brazil), from a solution prepared at 50 g L⁻¹ under slow homogenization for 60 minutes, in the amounts predicted for each experiment (Table 1). To adjust the pH, lime milk (water - calcium hydroxide solution, Synth, Diadema, SP, Brazil) prepared at 86 g L⁻¹ (7 °Be) was added, under slight agitation, until it reached the desired pH value (Table 1).

Thereafter the juice was heated to boiling, by means of electric resistance, under stirring, and held at this temperature for about 2 minutes. In a beaker, the desired

dosage of anionic flocculant in the form of acrylamide-sodium acrylate copolymer (Flonex 9076 SI, Chemical Skills, Guarulhos, SP, Brazil) was previously added, and then 1000 mL of boiling juice, taking care to add it through the walls, avoiding aeration. After flocculation, the content of the beaker was transferred to a test tube taking the same care. After 20 minutes the clarified juice (supernatant) was removed and subsequently analyzed according to the methodology recommended by Centro de Tecnologia Canavieira (2011).

In order to determine the tannin extract dosage range for the experimental design, the juice was subjected to simple defecation treatments associated with the dosages of 0, 100, 200, 300, 400 and 500 ppm of tannin. In these tests, the dosage of 3 ppm of anionic flocculant and the milk lime added up to pH 7.3, were used as the usual values of these parameters in the sugar industry (SKILL QUÍMICA, 2016; REIN, 2007).

2.1 Experimental design

Two experimental designs were carried out using the rotatable central composite design (RCCD), type 2^2 , including 4 axial points and 3 repetitions at the central point, totaling 11 trials for each design, to evaluate the clarification of the juice using tannin in different dosages of the anionic flocculant and pH. The responses were color (Y_1) and turbidity (Y_2) removal of the clarified juice, and as the independent variables the dosages of tannin (X_1), anionic flocculant (X_2) and pH (X_3) (Table 1). In the first design, independent variables were the dosages of tannin (X_1) and flocculant (X_2), at fixed pH of 7.3, and for the second design, dosages of tannin (X_1) and pH (X_3), at fixed dosage of flocculant of 3 ppm.

The responses obtained by running the experimental designs were analyzed and subjected to multiple regressions using Statistica 13.3 software to determine the

regression coefficients of the model presented in Equation 1. This model was used in the construction of response surfaces and contours which allow a better visualization of the influence of the independent variables on the removal of color and turbidity.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (1)$$

where:

Y : response variable;

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$: parameters of the regression model;

X_1 e X_2 : coded independent variables.

Table 1 - Rotatable central composite design (RCCD) for the clarification of sugarcane juice.

Run	Experimental Design 1				Experimental Design 2			
	X_1		X_2		X_1		X_3	
	Tannin (ppm)	Tannin (coded)	Flocculant (ppm)	Flocculant (coded)	Tannin (ppm)	Tannin (code)	pH	pH (coded)
1	75	-1	2,3	-1	75	-1	6,95	-1
2	425	+1	2,3	-1	425	+1	6,95	-1
3	75	-1	3,7	+1	75	-1	7,65	+1
4	425	+1	3,7	+1	425	+1	7,65	+1
5	0	-1,41	3	0	0	-1,41	7,3	0
6	500	+1,41	3	0	500	+1,41	7,3	0
7	250	0	2	-1,41	250	0	6,95	-1,41
8	250	0	4	+1,41	250	0	7,8	+1,41
9	250	0	3	0	250	0	7,3	0
10	250	0	3	0	250	0	7,3	0
11	250	0	3	0	250	0	7,3	0

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Determination of the tannin dosage range applied in the designs

The untreated juice, presenting a color of 10,379 IU and turbidity of 88.3 NTU, submitted to conventional treatment (simple defecation followed by heating, flocculation and decantation), without tannin, underwent significant reduction of color and turbidity (color 7,086 IU and turbidity 16.7 NTU). However, the application of tannin as a clarification auxiliary agent made possible an even greater reduction in these quality parameters. The dosage of 100 ppm of tannin extract was sufficient to promote a significant improvement in the quality parameters evaluated (color 5,888 IU and turbidity 9.86 NTU). Even better results were achieved with increasing tannin dosage, however, from 300 ppm and above no significant reduction of color and turbidity was observed. At the dosages of tannin extract between 300 and 500 ppm the values obtained for color varied between 4,600 and 4,700 IU and for turbidity between 1.2 and 1.3 NTU. As for the color and turbidity removal, it was observed that the conventional treatment allowed the removal of 31.7% of the color and 81.1% of the turbidity, while the juice treated with a dosage of 300 ppm of tannin allowed the removal of 55.8% of the color and 98.3% of the turbidity.

3.2 Determination of the optimum condition for the tannin extract

The results for the treatments of the juice in terms of color and turbidity removal are presented on Tables 2 and 3, by applying the experimental designs (Table 1). These data were used for the construction of response surfaces that allowed obtaining the optimum dosage condition of tannin extract and the ideal conditions for the juice clarification process.

Table 2. Results for the juice treatment (RCCD) as a function of tannin and anionic flocculant dosages, at fixed pH of 7,3.

Run	Independent Variables		Response Variables	
	X ₁ (Tannin) (ppm)	X ₂ (Flocculant) (ppm)	Y ₁ (Color removal) (%)	Y ₂ (Turbidity removal) (%)
1	75	2,3	27,66	53,23
2	425	2,3	40,25	73,14
3	75	3,7	31,13	52,86
4	425	3,7	39,12	76,78
5	0	3	25,02	33,21
6	500	3	39,97	77,79
7	250	2	34,52	72,50
8	250	4	36,26	74,11
9	250	3	32,20	68,02
10	250	3	31,85	71,76
11	250	3	33,25	70,57

Table 3. Results for the juice treatment (RCCD) as a function of tannin dosage and pH at fixed anionic flocculant dosage of 3 ppm.

Run	Independent Variables		Response Variables	
	X ₁ (Tannin) (ppm)	X ₃ (pH)	Y ₁ (Color removal) (%)	Y ₂ (Turbidity removal) (%)
1	75	6,95	29,73	73,68
2	425	6,95	49,76	87,06
3	75	7,65	33,35	77,99
4	425	7,65	49,41	83,83
5	0	7,3	26,88	74,29
6	500	7,3	51,12	86,21
7	250	6,95	44,82	82,13
8	250	7,8	44,85	84,61
9	250	7,3	47,36	80,16
10	250	7,3	48,35	78,31
11	250	7,3	46,38	79,35

Equations 2 and 3 show the predictive models obtained for the color (Y_1) and turbidity (Y_2) removal responses, respectively, as a function of the significant independent variables at p-value < 0.10, tannin linear (X_1), flocculant linear (X_2) and quadratic (X_2^2), and the interactions between them (X_1X_2), as well as the values of R^2 , which represents the degree of fitness between the experimental data and the proposed model.

$$Y_1 = 43.95 + 5.79 \cdot 10^{-2}X_1 - 15.7X_2 + 3.15X_2^2 - 9.4 \cdot 10^{-3}X_1X_2 \quad (R^2 = 0.99) \quad (2)$$

$$Y_2 = 36.72 + 2.02 \cdot 10^{-1}X_1 - 2.52 \cdot 10^{-4}X_1^2 \quad (R^2 = 0.96) \quad (3)$$

With the predictive models, the response surfaces and the contour curves were plotted (Figures 1 and 2). It can be observed that the color removal increased with increasing tannin dosage at any dosage of anionic flocculant used (Equations 2 and 4). However, clarification was better when using anionic flocculant dosages close to the extremes of the range (2 and 4 ppm). It can also be observed that the turbidity removal was not influenced by the dosage of anionic flocculant (Equations 3 and 5). On the other hand, increased tannin extract dosage significantly improved this response. It was found 80% removal of turbidity in dosages between 300 and 500 ppm, while removals of the order of only 40% for the treated juice without tannin (0 ppm).

Equations 4 and 5 present the predictive models obtained for turbidity (Y_1) and color (Y_2) removal responses, respectively as a function of the significant independent variables, tannin linear (X_1) and quadratic (X_1^2), and pH quadratic (X_3^2), and interactions between them (X_1X_3), considering p-value < 0.10, as well as the values of R^2 .

$$Y_1 = 21.23 + 1.15 \cdot 10^{-1}X_1 - 1.29 \cdot 10^{-4}X_1^2 + 7.49 \cdot 10^{-2}X_3^2 \quad (R^2 = 0.98) \quad (4)$$

$$Y_2 = 38.55 + 2.61 \cdot 10^{-1}X_1 + 6.69 \cdot 10^{-1}X_3^2 - 3.22 \cdot 10^{-2}X_1X_3 \quad (R^2 = 0.96) \quad (5)$$

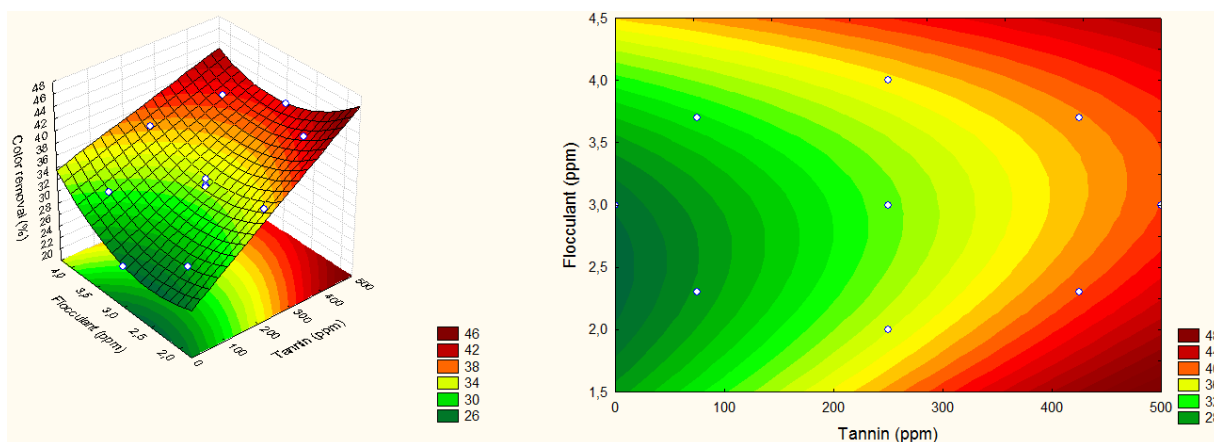


Figure 1. Response surface and contour curve for color removal (Y_1) as a function of the dosage of tannin extract (X_1) and the dosage of the de anionic flocculant (X_2).

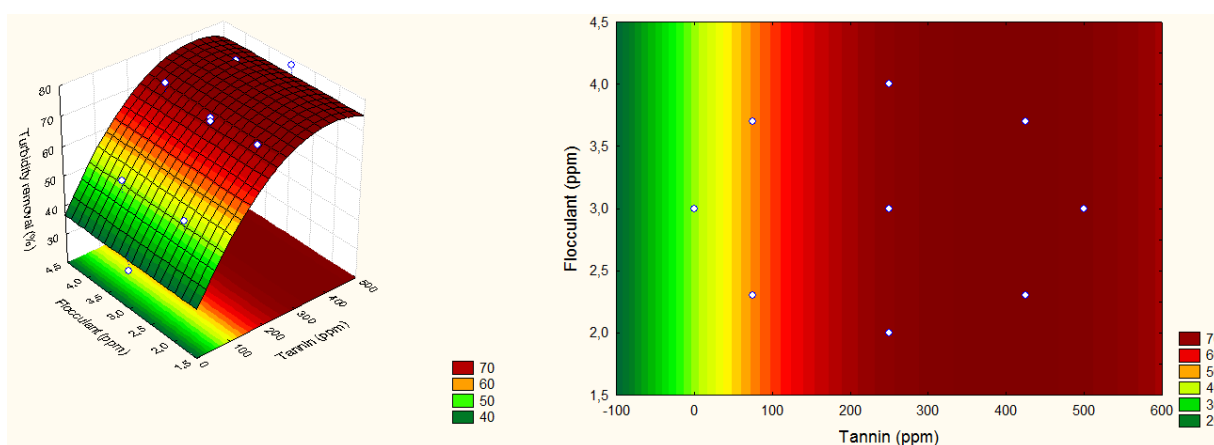


Figure 2. Response surface and contour curve for turbidity removal (Y_1) as a function of the dosage of tannin extract (X_1) and the dosage of the anionic flocculant (X_2).

There was an increase in the removal of color with increasing tannin extract dosage, but this effect was less intense at the highest tannin dosage, confirmed by the opposing signs of the linear tannin (X_1) and quadratic (X_1^2) terms (Equation 4). A small effect of pH on color removal was also predicted by the model. It was observed that an increase in pH, in the studied conditions range, does not favor the color removal. With the predictive models obtained, response surfaces and contour curves were plotted to visualize the influence of variables on color removal (Figure 3).

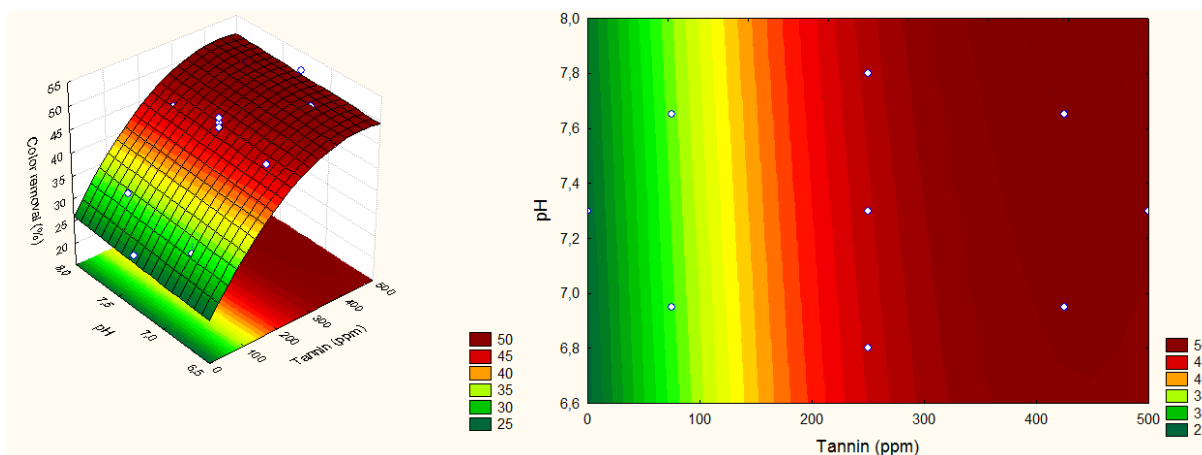


Figure 3. Response surface and contour curve for color removal (Y_1) as a function of the dosage of tannin extract (X_1) and pH (X_3).

For the turbidity removal, the proposed model (Equation 5), represented by the response surface and contour curves (Figure 4) predicts that pH values close to the upper limit of the investigated range allow greater turbidity removal when associated with low dosage of tannin. However, operating at high pH values does not show a marked increase in turbidity removal with increasing tannin dosage. pH values close to the lower limit of the pH range resulted in low turbidity removal when associated with small dosages of tannin, however turbidity removal increases at a high rate with increasing tannin dosage.

It was found that the best results, for both color and turbidity removal, were in the tannin dosage range between 300 and 500 ppm. In this range, it was verified that the anionic flocculant dosage did not influence the removal of turbidity and caused little influence on the color removal. In this same tannin dosage range, it was observed that the pH had also little effect on the two responses (color and turbidity). Thus, the dosage range of 300 to 500 ppm of tannin extract was considered the best to be applied in the simple defecation process using the tannin extract as auxiliary clarification agent.

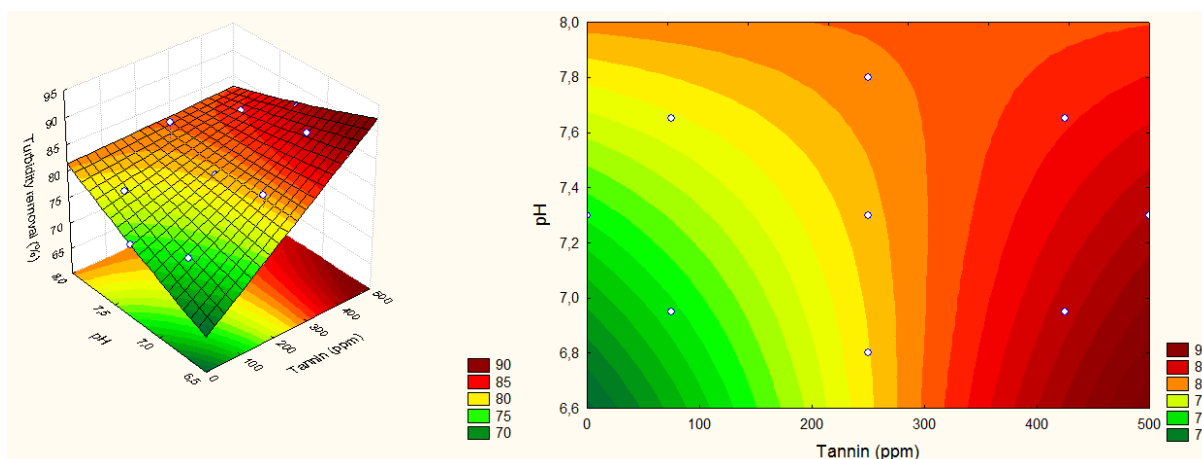


Figure 4. Response surface and contour curve for turbidity removal (Y_2) as a function of the dosage of tannin extract (X_1) and pH (X_3).

3.4 Effect of tannin extract on starch, dextran, calcium hardness and P_2O_5

The optimum condition for the application of the tannin extract was applied, with five replications, using raw juice presenting 15,010 IU of color and 129.6 NTU of turbidity, by means of the simple defecation (fixed pH at 7.3 and fixed dosage of anionic flocculant at 3 ppm) associated with the dosages of 0, 300, 400 and 500 ppm of tannin. The obtained clarified juices were analyzed for color, turbidity, starch, dextran, P_2O_5 and calcium hardness, and the results shown on Table 4.

The tannin extract as a clarification auxiliary agent provided a reduction in turbidity to values between 8.7 and 14.5 NTU for the clarified juice, which represents a removal from 88.8 to 93.3%. For color, it was obtained values between 9,870 and 10,136 IU for the clarified juice, with a color removal from 32.3 to 34%, while the treated juice without tannin (0 ppm) presented 23.8% of color removed. It was observed that the color of the clarified juice with tannin did not differ among dosages, but there was a significant difference between these and the color of clarified juice without tannin (0 ppm), 5% level of significance. The results showed that increasing the tannin dosage increased the turbidity removal up to the dosage of 400 ppm. For both color and

turbidity, the results showed a similar tendency to that observed in the determination of the optimized condition (Figures 1, 2, 3 and 4).

Table 4. Results for color, turbidity, P_2O_5 , calcium hardness, starch and dextran on the sugarcane juice clarification at the optimized condition.

Tannin (ppm)	Color (IU)	Color Removal (%)	Turbidity (NTU)	Turbidity Removal (%)
0	11,437 ^a	23.8 ^b	94.1 ^a	27.4 ^c
300	9,904 ^b	33.7 ^a	14.5 ^b	88.8 ^b
400	9,870 ^b	34.0 ^a	9.1 ^c	93.0 ^a
500	10,136 ^b	32.3 ^a	8.7 ^c	93.3 ^a

Tannin (ppm)	P_2O_5 (ppm)	Removal of P_2O_5 (%)	Hardness (mg CaO L⁻¹)	Reduction of hardness (%)
0	125.6 ^a	52.2 ^a	1,654 ^a	-
300	123.9 ^a	52.9 ^a	1,368 ^b	17.3 ^a
400	115.7 ^a	56.0 ^a	1,357 ^b	17.9 ^a
500	125.2 ^a	52.4 ^a	1,398 ^b	15.5 ^a

Tannin (ppm)	Starch (ppm)	Removal of starch (%)	Dextran (ppm)	Removal of dextran (%)
0	75.3 ^a	68.9 ^b	212.0 ^a	96.4 ^c
300	32.0 ^b	86.6 ^a	72.0 ^c	98.8 ^a
400	25.0 ^b	89.7 ^a	73.0 ^c	98.8 ^a
500	31.0 ^b	87.3 ^a	125.0 ^b	97.9 ^b

NOTE: Parameters followed by the same letter, vertically, do not differ statistically by the Tukey test, at the 5% confidence level.

Pulzatto (1995), in a study of the association of P_2O_5 with SO_2 on cane juice clarification, observed a 27.9% color and 43.7% turbidity reduction, with the raw juice having a natural content of 80 mg P_2O_5 L⁻¹, and using dosage of 100 mg SO_2 L⁻¹ juice. It should be pointed out that a lower percentage for P_2O_5 was used than the present study (300 mg P_2O_5 kg⁻¹ juice). Unpublished reports from the sugar industry indicate color values of treated juice ranging from 7,000 to 9,000 IU for cane juice treated with

sulfur dioxide (SO_2). However, it should be noticed that the raw juice submitted to industrial clarification treatment, in many industrial plants, is composed of freshly extracted juice and part of the filtered juice recovered in the sludge filtration operation from the decanters. The volume of filtered juice represents 12 to 18% of the volume obtained in sugarcane milling (REIN, 2007) and may present higher impurities content than the juice of the present study.

The results obtained in the present study demonstrate the good performance of the tannin extract compared to the conventional as well as other alternative clarification processes mentioned in the literature. For example, Hamerski, Aquino and Ndiaye (2011), carrying out carbonation clarification experiments, obtained their best turbidity removal results by applying the carbonation process at pH 9.0, reaching 88.56% turbidity removal. Their best color removal results were obtained at pH 8.0, a condition in which 66.57% of the juice color was removed. According to the authors, the greatest color removal did not occur at pH 9.0 due to the degradation of reducing sugars, reactions that produce colored compounds that favor the undesirable browning of the juice. Sartori, Magri and Aguiar (2015) evaluated the kinetics of sugarcane juice by oxidation reaction with hydrogen peroxide in homogeneous phase reactors, with no significant decrease in the color of the juice until dosages of 5,000 ppm of hydrogen peroxide of 35% (v/v). Moreno, Oliveira and Barros (2012), studying the clarification of sugarcane juice with the addition of 60 ppm of aluminum polychloride as an auxiliary clarifying agent, and defecation (with calcium hydroxide) performed at 65 °C up to pH 8.0, provided a reduction of 78.3% in turbidity and 46.7% in color, values still lower than those reached in the present study.

It was also observed that the tannin extract did not affect the removal of P_2O_5 from the juice, since the removal observed in the treatment without tannin generated

results similar to that of the tannin treated juice (Table 4). This result indicates that the observed increase in color and turbidity removal reported in the previous paragraphs does not indicate higher phosphate precipitation. According to Delgado and Cesar (1990), the pH of the clarification process influences the precipitation of phosphates. According to Delgado and Ferreira (1977, apud Delgado; Cesar, 1990), clarifications performed by simple defecation at pH 7.4 resulted in the reduction of 40 to 63.5% of the initial P_2O_5 content of the raw juice. Their results are consistent with those obtained in the present study, in which the clarification was performed by simple defecation at pH 7.3, providing removal of 52.2 to 56% of the initial P_2O_5 , which was initially fixed at 300 ppm.

The clarified juice with tannin extract presented calcium hardness of 15.5 to 17.9% lower than that presented by the juice clarified by the conventional method (without tannin), but did not statistically differ between the dosages of 300 to 500 ppm of tannin, indicating a greater removal of calcium salts and magnesium with the application of tannin as a clarification auxiliary agent. The reduction of the contents of these salts in the clarified juice contributes to the reduction of scaling in the tube bundle of the evaporators commonly used in the juice concentration, subsequent operation to the clarification, and may contribute to the reduction in the cleaning frequency of these equipment.

The raw juice used in the experiments presented 242 mg starch L^{-1} . When treated without tannin, a 68.9% decrease in starch was observed. However, the juice treated with the tannin extract, the starch removal ranged from 86.6 to 89.7%, but with no significant difference among dosages. The initial dextran content was 5,897 mg kg^{-1} dissolved solids, obtaining 96.4% dextran removal for the treated juice without tannin. While the same juice treated with tannin dosages of 300 to 500 ppm showed removal

of 97.9 to 98.8% of the initial dextran content. The significant improvement in the removal of polysaccharides with the use of tannin can be explained by the fact that tannins are phenolic compounds with the ability to combine with proteins and other polymers, such as polysaccharides (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

According to Rein (2007), usually approximately 80% of the starch present in the raw juice is not removed in conventional clarification processes. For Delgado and Cesar (1990), the removal of gums, such as dextran, by conventional clarification processes is small and usually does not exceed 20%. Therefore, the reductions observed in the experiments conducted in the present study were significantly higher than in the processes traditionally used in the industrial plants. It is believed that the reproduction of the bench scale clarification process, under controlled conditions, may actually result in greater removal of starch and dextran, thus requiring industrial scale tests to confirm these results.

4 CONCLUSIONS

The obtained results were very promising, since the juice clarified with the help of Black Acacia tannin extract showed better values of color and turbidity than those achieved by other types of treatments, including conventional treatments, besides improving the removal of calcium hardness and polysaccharides. In addition, the dosages of Black Acacia tannin extract applied in the treatments were significantly lower than the dosages of traditional clarifying agents, such as SO₂, a condition that may make tannin extract use feasible. The adaptation of an industrial plant to use Black Acacia tannin extract would be simpler than other alternative processes, such as carbonation and ozonization. The addition of the tannin extract in the traditional simple defecation process could be conducted with the usual process parameters, such as the pH of the limed juice and the dosage of regular anionic flocculant. Furthermore,

even though tannin extract is an agent of higher monetary unit value than sulfur dioxide, a thorough economic analysis must be carried out, taking into account the possible gains in quality and process yield, as well as the reduction of costs with the maintenance of the industrial plant which traditionally suffers from the corrosive effects caused by sulfur compounds.

5 REFERENCES

ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. 3. ed. Recife: Ed. Universitária da Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 447 p.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de semente de Moringa oleifera e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

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

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. **Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos**. Alim. Nutr., Araraquara, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

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 Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba, 2011. 236 p.

DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. 1 ed. Piracicaba: Publique, 1990. 1061 p.

DESPHANDE, S.S. CHERYAN, M.SALUNKHE, D.K. **Tannin analysis of foods products**. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr., v.24. p. 401-449, 1986.

DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. **An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice**. Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol., v. 21, 381 – 388, 1999.

DOHERTY, W. O. S. **Improved Sugar Cane Juice Clarification by Understanding Calcium Oxide-Phosphate-Sucrose Systems**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 59, p. 1829 – 1836, 2011.

EGGLESTON, G.; MONGE, A.; PEPPERMAN, A. **Preheating and incubation of cane juice prior to liming: a comparison of intermediate and cold lime clarification.** J. Agric. Food Chem, v. 50, n. 3, p. 484 – 490, 2002.

FAVERO, D. M.; RIBEIRO, C. S. G.; AQUINO, A. D. **Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população.** Segurança Alimentar e Nutricional, v.18, n.1, p. 11-20, 2011.

HAMERSKI, F.; AQUINO, A. D.; NDIAYE, P. M. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação – ensaios preliminares.** Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v.33, n.3, p. 337-341, 2011.

JIMÉNEZ, E. R. **Dextranase in sugar industry: A review.** Sugar Tech, v.11, n. 2, p. 124-134, 2009.

MADHO, S.; DAVIS, S. B. **Review of proven technologies available for the reduction of raw sugar colour.** Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass., v. 81, p. 165 – 183, 2008.

MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; TASSO JÚNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar: Produção e Industrialização da Cana-de-Açúcar.** Jaboticabal: Funesp, 2001. 170 p.

MKHIZE, S. C.; DAVIS, S. B. **Raw sugar filterability improvements with syrup clarification.** Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass, v. 78, p. 453 – 456, 2004.

MORENO, R. M. C.; OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D. **Comparison between microfiltration and addition of coagulating agents in the clarification of sugar cane juice.** Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v.34, n.4, p.413-419, Oct – Dec. 2012.

NOZELLA, E. **Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes.** 2001. 72f. Dissertação (Mestrado) - ESALQ, USP, Piracicaba, 2001.

PAYNE, J. H. **Operações Unitárias na Produção de Açúcar de Cana.** São Paulo: Nobel, 1989. 245 p.

PELEGRINO, E. C. F. **Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação.** 161 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PULZATTO M. E. **Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar.** 1995. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering.** Berlim: Bartens, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2004. 184 p.

RODRÍGUEZ, A. A. R. **Procesos de elaboración de Azúcar y Etanol de La Caña**. 2. ed. Cali: Universidad del Valle, Unidad de Artes Gráficas de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, 2009.

SARTORI, J. A. S; MAGRI, N. T. C.; AGUIAR, C. L. **Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio: efeito da presença de dextrana**. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 18, n. 4, p. 299-306, Out-Dez. 2015.

SKILL QUÍMICA. **Apostila sobre Clarificação**. São Paulo, Brasil, 2016. 56 p.

SMITH, I. A.; SCHUMANN, G. T.; WALTHER, D.C. **Some developments in flotation clarification**. Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass., v.74, p. 263 – 266, 2000.

THOMPSON JUNIOR, J. P. **Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável tanino**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

CAPÍTULO 5 – ARTIGO 2

DISPERSED AIR FLOTATION FOR THE CLARIFICATION OF SUGARCANE SYRUP USING BLACK ACACIA TANNIN EXTRACT

FLOTAÇÃO POR AR DISPERSO PARA CLARIFICAÇÃO DE XAROPE DE CANA-
DE-AÇÚCAR USANDO EXTRATO DE TANINO DE ACÁCIA NEGRA

TANNIN EXTRACT FOR SUGARCANE SYRUP FLOTATION

AUTORES:

Inácio Ramos Leite

Roger Darros Barbosa

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio
Preto, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil

AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA:

Inácio Ramos Leite

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio
Preto, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

Artigo submetido no periódico “Brazilian Journal of Chemical Engineering”.

Status: em análise.

Aceite da submissão

Brazilian Journal of Chemical Engineering



**Dispersed air flotation for the clarification of sugarcane
syrup using Black Acacia tannin extract**

Journal:	<i>Brazilian Journal of Chemical Engineering</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	LEITE, INÁCIO; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Câmpus de São José do Rio Preto Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Engenharia e Ciências dos Alimentos Barbosa, Roger; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Câmpus de São José do Rio Preto Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Engenharia e Ciência de Alimentos
Keyword:	Tannin, Clarification, Syrup, Black Acacia, Sugarcane

SCHOLARONE™
Manuscripts

DISPERSED AIR FLOTATION FOR THE CLARIFICATION OF SUGARCANE SYRUP USING BLACK ACACIA TANNIN EXTRACT

Inácio Ramos Leite and Roger Darros-Barbosa

São Paulo State University, Campus São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil

2265 Cristóvão Colombo St, São José do Rio Preto, SP 15054.000

Contact number: +55 17 3221-2200

Contact E-mail: inacioramosleite@yahoo.com.br

Abstract

*The clarification of sugarcane syrup by dispersed air flotation is an important step towards removing impurities, with benefits to the manufacturing process and sugar quality. Sulfur dioxide is widely used in this process and highly questioned for causing adverse health reactions in people sensitive to sulfites. This study investigated the syrup clarification by dispersed air flotation and the performance of the Black Acacia natural tannin extract (*Acacia mearnsii*), as an auxiliary clarifying agent. The dosage of 400 mg kg⁻¹ associated with liming at pH 6.5 and 15 mg kg⁻¹ anionic flocculant, allowed reduction of the color from 12,774 IU to 9,714 IU, inferior than that obtained by conventional clarification (11,576 IU). The results also showed a positive influence on turbidity removal and a reduction in the contents of starch and dextran. Tannin extract would require lower dosages of the traditional clarifying agents and easy adaptation of the industrial plant.*

Keywords: Tannin. Black Acacia. Clarification. Syrup. Sugarcane. Flotation.

1 INTRODUCTION

The process of clarifying the concentrated cane juice, called syrup, is common practice in industries whose production is directed to direct consumption sugars; however, some raw crystal sugar factories also use it. In both cases the goal is the removal of suspended solids and colored compounds present in the raw syrup freshly obtained in the evaporation stage

(Albuquerque, 2011; Mkhize and Davis, 2004; Steindl and Doherty, 2005; Payne, 1989). The operations used by the sugar industries for the syrup clarification present some variations; however, the most common method consists on heating, phosphatation, liming, aeration, addition of flocculant and dispersed air flotation. The heating is usually carried out at temperatures between 80 and 90°C. Then, it receives the addition of phosphoric acid and lime milk in a reaction tank with short residence time. Then the syrup is aerated to, posteriorly, receive the addition of flocculant (about 15 mg kg⁻¹), which must be mixed with syrup in a low shear regime, in order to prevent the breaking of the formed flakes. Then, the mixture is directed to the flotator, for where there will be separation of the foam, rich in impurities, from the clarified syrup. The foam is continuously removed by rotary scrapers, while the clarified syrup is drained from the bottom of the equipment (Albuquerque, 2011; Sugar Milling Research Institute, 1987; Smith and Schumann; Walthew, 2000; Steindl and Doherty, 2005).

The removal of impurities brings important benefits to the sugar manufacturing process, providing significant reduction in the viscosity of syrup, molasses and massecuite (magma) circulating in the industrial plant. In addition, there is significant improvement in sugar quality, indicated by the reduction of parameters such as color, ashes and insoluble solids, besides the increase of the filterability of the syrup produced (Rein, 2007; Baikow, 1982; Delgado and César, 1990; Doherty and Edye, 1999; Marques et al., 2001). According to Steindl and Doherty (2005) and Rein (2007), the positive effect observed on sugar quality is significantly higher than suggested improvements in the quality of the syrup. By using the flotation system, the manufacturing unit would be able to produce a quality sugar reducing significantly the SO₂ dosage in the syrup sulphitation process, an operation much questioned by environmental reasons and to cause adverse health reactions in people sensitive to sulfites (Albuquerque, 2011; Favero et al., 2011; Pulzatto, 1995; Rodríguez, 2009; Steindl and Doherty, 2005).

In this context, besides the chemical agents normally used by the sugar industry in Brazil in cane juice and syrup clarification other processes and agents have been studied and presented as possible options, including hydrogen peroxide, sodium aluminates, ozone and carbon dioxide (Hamerski et al., 2011; Albuquerque 2011; Crema, 2012; Doherty, 2011; Eggleston et al., 2002; Jiménez, 2009; Madho and Davis, 2008; Moreno et al., 2012; Sartori, 2014). In the present study, the Black Acacia tannin extract (*Acacia mearnsii*) was proposed to act as a coagulant, aiming at the reduction or elimination of sulfite as a clarifying agent in sugar manufacturing processes. The Black Acacia tannin extract is constituted by organic-cationic polymers (flavonoids) of low molecular weight (1,700 Da), natural, of essentially vegetable origin and environmentally favorable. Tannins are present in beverages, being responsible for the astringent taste of wines, fruit juices and teas. Tannic acid is used in the production of beer to reduce protein concentration by precipitation as tannin-protein complexes. Condensed tannins such as flavonoids, proanthocyanidins and anthocyanins are important for the development of flavor in the aging of red wine (Battestin, 2004).

Arantes (2010) investigated the performance of tannin extract as a filtration aid in synthetic mantles for water treatment, in an alternative treatment that can be used by communities located in regions without access to basic sanitation. In this case, the use of the tannin extract as a coagulation and flocculation agent showed excellent results for turbidity and apparent color of the treated water, with removal between 94 and 99% respectively. In studies carried out on flotation systems for the treatment of sanitary sewage pre-treated in UASB reactors, Pelegriño (2011) evaluated the use of Black Acacia tannin as a single coagulant agent and associated with different synthetic polymers, in the removal of organic matter, phosphorus and suspended solids. The association of the dosage of 65 mg L⁻¹ of tannin to the process showed removal of 90.8% turbidity, 72.1% color, 55.6% COD, 44.2% phosphorus and 83.2% total suspended solids.

The good results obtained with the use of tannin in different coagulation and flocculation processes motivated for conducting the present study, which aimed to evaluate the use of the Black Acacia tannin extract in the clarification of sugarcane syrup for the manufacturing of sugar, by means of bench scale tests using dispersed air flotation, evaluating color, turbidity, starch and dextran contents of the obtained clarified syrup.

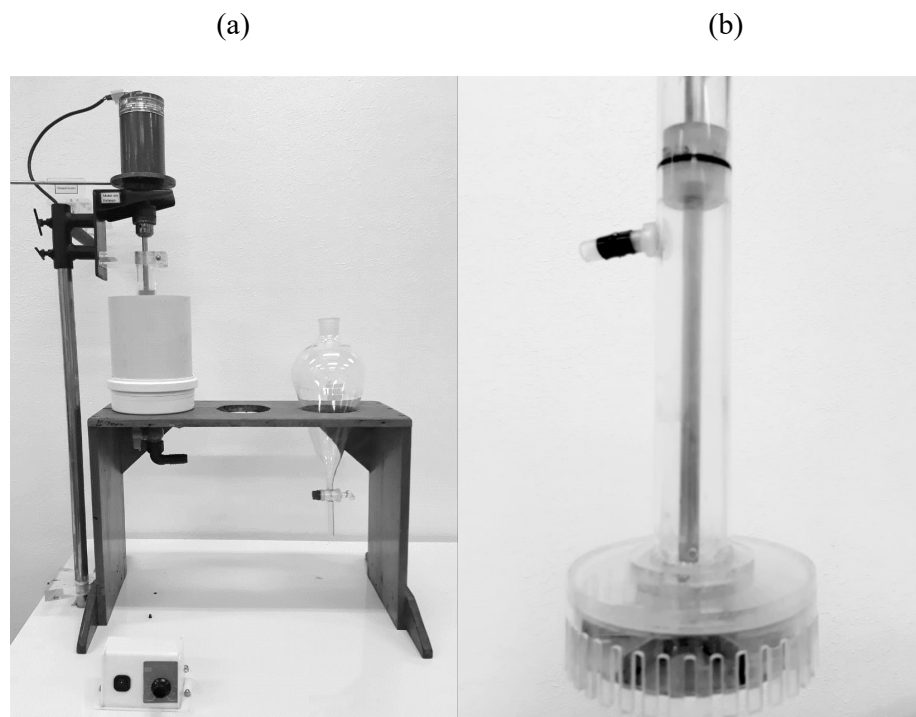
2 MATERIAL AND METHODS

The clarification experiments were carried out with raw syrup (untreated) provided by Tereos Açúcar & Energia Brasil, obtained in the industrial plants of Tanabi and Mandú, produced by the concentration of clarified cane juice by means of the simple liming process (not sulphited). The syrup samples provided had soluble solids content of 62 °Brix and were maintained at - 18°C for later use, when kept refrigerated 24 hours prior to use.

The effects of the tannin extract on the clarification of syrup were evaluated associating with the conventional process of treatment by dispersed air flotation, by means of a prototype flotator, adapted from a model manufactured by the Santa Cecilia University (Santos, SP), using an aeration vessel in cylindrical shape, made on PVC, 150 mm in diameter and 200 mm height, with flat bottom with flange adapter and a ¾" diameter valve coupled to the flange, to facilitate the drainage of the clarified syrup after aeration and flotation. The model features a straight-shaft impeller welded to a metal shaft, both made of stainless steel, coupled to an electric motor (180 W, 3,000 rpm) with rotation control. The impeller also has a metal disc, made of stainless steel, welded to the bottom of the blades. Around the shaft and impeller is fixed a transparent acrylic tube, attached to a disc of the same material, with openings parallel to the shaft, at its end. The system also has a teflon bearing attached between the acrylic tube and the impeller shaft, as well as an inlet cavity for the ambient air sucked in by rotating the impeller (Figure 1). As chemical auxiliary agents to the clarification of the syrup were used phosphoric acid, lime milk, anionic flocculant and Black Acacia tannin extract. In the phosphatation step, an aqueous

solution of 10% (v/v) phosphoric acid (H_3PO_4) was used, prepared with 85% analytical purity phosphoric acid (Synth, Diadema, SP). The lime milk used in the liming step was prepared from calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) of analytical purity (Synth, Diadema, SP) and deionized water at the concentration of 86 g L^{-1} (7 °Baumé). It was used the anionic flocculant Flonex 9076 SI, supplied by Skills Química (Guarulhos, SP), prepared to 0.5 g L^{-1} with hydration time of 150 minutes. The Black Acacia tannin extract was supplied by Tanac (Montenegro, RS) and prepared to 50 g L^{-1} with 60 minutes of gentle stirring.

Figure 1. Prototype used for dispersed air flotation: (a) Motor-aerator system and aeration-flocculation tank; (b) Detail of the impeller.



For clarification, 1,000 mL of the syrup were transferred to a beaker where the tannin extract and phosphoric acid were dosed, the mixture being kept under moderate mechanical stirring for 10 minutes. Using lime milk, adjust the pH of the syrup to the desired value. The mixture was then heated to $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and transferred to the aeration vessel, where it was aerated with a flow rate of 5 L min^{-1} , in the conditions of time and rotation established for each experiment. With the aid of a graduated pipette, the anionic flocculant was dosed at the bottom of the aeration vessel

and the syrup was stirred for 10 seconds using the impeller of the aeration system, at low speed, providing a low shear rate during the flocculant mixture, minimizing the breaking of the formed flakes. At the end of the agitation, the syrup was slowly transferred to a 1,000 mL separation funnel, opening the draining valve installed in the bottom of the aeration vessel, and kept in this vessel for 30 minutes for flotation of the flocculated particles. Thereafter, a sample of the clarified syrup was collected for analysis, by opening the valve of the separation funnel. The analytical methodologies employed are based on the methods recommended by the ICUMSA – International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (Centro de Tecnologia Canavieira, 2011). The syrup was analyzed before and after treatments for color, turbidity, starch and dextran contents.

In order to establish the operating conditions (rotation and time of aeration) of the flotator by dispersed air, the raw syrup was subjected to tests using traditional chemical agents, varying rotation of the impeller (70, 96, 120, 180 and 240 rpm) and the aeration time (60, 120, 360 and 600 s). To determine the dosage range of the tannin extract, different dosages of tannin (200, 400, 600 and 800 mg kg⁻¹ of dissolved solids) were tested. Samples of clarified syrup were analyzed for the removal of turbidity and the best results oriented to establish the rotation, aeration time and dosage of tannin extract used in the proposed experimental design. In these tests the dosages of 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅, 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, and liming up to pH 6.5 were used, parameters usually used in the sugar industry (Rein, 2007).

An experimental design with three complete factorial designs, of the type 3², totaling 27 trials, to evaluate the clarification of the raw syrup using the tannin extract in different dosages of anionic flocculant, P₂O₅ and pH, taking as responses the removal of color and turbidity (Table 1). In the first design, the dosages of tannin and flocculant were taken as independent variables, with pH fixed at 6.5 and dosage of 300 mg P₂O₅ per kg dissolved solids. In the second design, the independent variables were the dosage of tannin and P₂O₅, while in the third, tannin and

pH, keeping, respectively, flocculant dosage and pH (15 mg kg⁻¹, pH 6.5), and dosage of flocculant and P₂O₅ (15 mg kg⁻¹, 300 mg kg⁻¹).

Table 1 - Complete factorial design for raw syrup clarification.

Run	Design 1		Design 2		Design 3	
	Tannin (mg kg ⁻¹)	Flocculant (mg kg ⁻¹)	Tannin (mg kg ⁻¹)	P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Tannin (mg kg ⁻¹)	pH
1	0	0	0	0	0	6
2	0	7.5	0	300	0	6.5
3	0	15	0	600	0	7
4	200	0	200	0	200	6
5	200	7.5	200	300	200	6.5
6	200	15	200	600	200	7
7	400	0	400	0	400	6
8	400	7.5	400	300	400	6.5
9	400	15	400	600	400	7

The results obtained in this experimental design were analyzed and guided the selection of the best application condition of the tannin extract evaluated in this study, which was reproduced in a new set of experiments, in triplicate, along with conventional treatment, without tannin, to evaluate the removal of polysaccharides starch and dextran. The clarification of syrup was carried out using only the tannin as a clarification agent, that is, without the use of lime milk, phosphoric acid and anionic flocculant in order to verify if this natural extract would have potential to be applied in processes of manufacturing organic sugar, where no chemicals are used in the production stages.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Aeration time, aerator rotation and dosage range of tannin for dispersed air flotation

Untreated raw syrup, presenting turbidity of 291 NTU, submitted to conventional treatment (phosphatation, liming, heating, flocculation, aeration and flotation), without tannin, in

different conditions of aeration time and rotation of the impeller, presented the greatest turbidity removal operating at 72 rpm with 120 seconds of aeration, obtaining turbidity of 131.7 NTU, equivalent to a turbidity removal of 54.8%. This operational condition was selected and applied in all other experiments. The results obtained with the application of the tannin extract in the dosages of 200, 400, 600 and 800 mg kg⁻¹ showed turbidity removal above 67.6%, reaching a maximum of 75% removal at the dosage of 400 mg kg⁻¹, decreasing from this point, being therefore the maximum dosage selected of the tannin extract to be used in the following designs.

3.2 Performance of the tannin extract on color and turbidity responses of the syrup clarification by dispersed air flotation

The untreated raw syrup used in these experiments showed turbidity of 268.6 ± 0.2 NTU and color of $12,774 \pm 92.2$ IU. The results for the treatment of syrup in terms of turbidity and color of the clarified syrup as a function of the dosage of tannin and anionic flocculant are presented in Table 2.

It is observed that the dosage of 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, usually adopted in the sugar sector, produced clarified syrup with lower turbidity and color among all the experiments, and that the decrease in the dosage of this chemical results in an increase in the values of these quality parameters. It was observed that the introduction of the tannin extract in the treatments had positive effect for the removal of compounds that contribute to the color of the syrup, and the increase in tannin dosage contributes to the reduction of clarified syrup color in all evaluated anionic flocculant dosages. In addition, it was noted that the conventional method, under the conditions usually employed in the sugar industry (0 ppm of tannin, 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅, pH 6.5), resulted in a color syrup of $10,912 \pm 130$ IU, while the syrup treated under the same conditions, but associated with the dosage of 400 mg kg⁻¹ of tannin presented $9,747 \pm 65$ IU, a reduction above 10%. The results showed that tannin (400 mg kg⁻¹) associated with the flocculant at the dosages of 7.5 and 15 mg kg⁻¹, reduced the turbidity of the

clarified syrup to, respectively, 86.0 ± 0.2 and 70.6 ± 0.2 NTU, approximate removal of, respectively, 68% and 74% relative to untreated raw syrup (268.6 ± 0.2 NTU), while the treated syrup without tannin, with the dosages of 7.5 and 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant (usual condition of the sugar industry) presented 124.0 ± 1.1 and 77.4 ± 0.1 NTU, approximate removals of, respectively, 54% and 71%, lower than the tannin treatment. It was also observed that in the treatment in which the anionic flocculant was not used (0 mg kg⁻¹), the addition of tannin contributed with the removal of color, but did not favor the removal of turbidity.

Table 2. Turbidity and color of the clarified syrup as a function to the dosages of tannin and anionic flocculant.

Flocculant (mg kg ⁻¹)	Tannin (mg kg ⁻¹)	Turbidity (NTU)	Color (UI)
0	0	262.3 ± 1.7^c	$12,941 \pm 65^a$
	200	305.0 ± 2.3^b	$12,409 \pm 173^b$
	400	319.3 ± 1.3^a	$11,011 \pm 130^c$
7.5	0	124.0 ± 1.1^a	$12,209 \pm 173^a$
	200	83.8 ± 0.1^c	$10,379 \pm 113^b$
	400	86.0 ± 0.2^b	$9,847 \pm 65^c$
15	0	77.4 ± 0.1^a	$10,912 \pm 130^a$
	200	74.8 ± 0.2^b	$10,446 \pm 173^b$
	400	70.6 ± 0.2^c	$9,747 \pm 65^c$

NOTE: Parameters followed by the same letter, vertically, do not differ statistically by the Tukey test, at the 5% confidence level.

Published papers on clarification of syrup by flotation with dispersed air also presented their best results for turbidity removal with anionic flocculant dosages close to 15 mg kg⁻¹ (Rein, 2007). Sugar Milling Research Institute (1987), in a study on the clarification of syrup without

the use of lime milk and phosphoric acid, and with the application of anionic polyelectrolyte as a flocculant, obtained its best results for turbidity removal (80 to 95%) using flocculant dosages between 10 and 15 mg kg⁻¹. However, under these conditions, no significant decrease in color was observed. Steindl and Doherty (2005), applying different pH conditions (6.5 and 7.8) and P₂O₅ dosage (250 and 500 mg kg⁻¹), achieved the highest turbidity removal, by dispersed air flotation using lime milk (pH 6.5) and anionic flocculant of medium to high degree of hydrolysis, at a dosage of 10 mg kg⁻¹, but with no evidence of color reduction.

In the present study, the color and turbidity were significantly reduced with the use of P₂O₅ (Table 3), although the results obtained for the dosages of 300 mg kg⁻¹ and 600 mg kg⁻¹ were similar.

Table 3. Turbidity and color of the clarified syrup as a function of the dosage of tannin and P₂O₅.

P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Tannin (mg kg ⁻¹)	Turbidity (NTU)	Color (UI)
0	0	136.3 ± 0.7 ^a	11,976 ± 113 ^a
	200	115.0 ± 0.6 ^c	11,411 ± 65 ^b
	400	134.6 ± 0.8 ^b	10,479 ± 299 ^c
300	0	77.4 ± 0.1 ^a	10,912 ± 130 ^a
	200	74.8 ± 0.2 ^b	10,446 ± 173 ^b
	400	70.6 ± 0.2 ^c	9,747 ± 65 ^c
600	0	79.7 ± 0.7 ^a	11,477 ± 299 ^a
	200	75.2 ± 0.8 ^b	10,778 ± 196 ^b
	400	75.2 ± 0.6 ^b	9,747 ± 173 ^c

NOTE: Parameters followed by the same letter, vertically, do not differ statistically by the Tukey test, at the 5% confidence level.

The dosage of 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅ associated with 400 mg kg⁻¹ of tannin presented the best results, reaching turbidity of 70.6 ±0.2 IU and color of 9,747 ±65 IU, values 8.8% and 10.7% lower, respectively, than the turbidity and color obtained in the condition normally applied in the sugar industry (0 ppm of tannin, 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅, pH 6.5), in which clarified syrup with turbidity of 77.4 ±0.1 NTU and color of 10,912 ±130 IU was obtained. Steindl and Doherty (2005) obtained similar results regarding color, in treatments using 250 and 500 mg kg⁻¹ of P₂O₅, without tannin, with pH 6.5, in which they obtained syrup with color of 12,100 and 11,100 IU, respectively, using the flocculant LT27AG polyelectrolyte, a copolymer of acrylamide and acrylic acid.

Table 4 shows the results obtained in the clarification by varying the dosage of tannin and the pH of the syrup. All treatments presented color reduction with the increased tannin dosage and the lowest values were observed at pH 6.5. The highest reduction (23.7%) in relation to the untreated syrup was obtained by associating this pH with the dosage of 400 mg kg⁻¹ of tannin, a condition in which the clarified syrup showed a color of 9,747 ±65 IU. The syrup treated by the usual method had a color of 10,912 ±130 IU, a value that represents a removal of 14.6% of color, lower than that obtained in the treatment with tannin. Turbidity reduction was observed with increasing pH from 6 to 6.5, and the lowest turbidity value was observed at pH 7.0, with a dosage of 400 mg kg⁻¹, reaching 67.3 ±0.4 NTU, indicating removal of 74.9%, higher than the 66.1% obtained in the condition without tannin and pH 7.0, and higher if compared to the result obtained in the usual condition applied in the sugar industry (0 ppm of tannin, 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅, pH 6.5), which presented 77.4 ±0.1 NTU (71.2% removal). Steindl and Doherty (2005) also analyzed the effect of pH on the color of the syrup. Values of pH 6.5 and 7.8, associated to the P₂O₅ dosage of 250 mg kg⁻¹, were investigated by the authors, obtaining respectively 12,100 and 9,300 IU color, 23.1% lower coloring at highest pH. Comparing the results with data from other authors, operating with traditional methods,

including "harmful" sulfur dioxide, color removal in the same order of magnitude of the results obtained in the present study can be observed. Madho and Davis (2008) reported results obtained in laboratory tests using syrup sulphitation followed by the traditional process of clarification, with color removal of more than 30% using relatively high dosages (5,000 ppm) of sulfur dioxide. The authors also mention other studies on the clarification of syrup by conventional methods, which report color removal ranging from 5 to 10% and that assays performed on large-scale plants, applying a dosage of 2,000 ppm sulfur dioxide, resulted in the removal of 15% of color. However, Rein (2007) states that despite the significant reduction in color obtained with syrup sulphitation, this operation increases the cost and complexity of the process.

Table 4. Turbidity and color of the clarified syrup as a function of tannin dosage and pH.

pH	Tannin (mg kg ⁻¹)	Turbidity (NTU)	Color (UI)
6	0	101.0 ±0.5 ^a	11,377 ±159.7 ^a
	200	94.1 ±0.4 ^b	11,078 ±276.6 ^a
	400	83.0 ±0.2 ^c	10,379 ±332.5 ^b
6.5	0	77.4 ±0.1 ^a	10,912 ±130.0 ^a
	200	74.8 ±0.2 ^b	10,446 ±173.0 ^b
	400	70.6 ±0.2 ^c	9,747 ±65.0 ^c
7	0	90.9 ±0.4 ^a	12,176 ±244.0 ^a
	200	80.1 ±0.2 ^b	10,978 ±332.5 ^b
	400	67.3 ±0.4 ^c	10,479 ±276.6 ^b

NOTE: Parameters followed by the same letter, vertically, do not differ statistically by the Tukey test, at the 5% confidence level.

In view of the results obtained, it was observed that the dosages of 400 mg kg⁻¹ of tannin resulted in greater reduction of color and turbidity. It was also verified that the dosage of 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant gave better results, and that the reduction in the dosage of the flocculant, associated or not with tannin application, may impair the quality of the syrup obtained in the clarification. In addition, it was observed that adjusting the pH of the syrup to 7.0 and the dosage of 600 mg kg⁻¹ of P₂O₅, were conditions that favored the performance of the tannin in the clarification of the syrup. However, in view of the relatively high cost that this P₂O₅ dosage and this pH would represent for the industry and the good results observed with the dosages of 300 mg kg⁻¹ of P₂O₅ and pH 6.5, these were selected as the best conditions associated with the dosage of 400 mg kg⁻¹ of tannin and 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant. Except for the addition of the tannin extract, the other parameters depict the conditions normally applied in clarifying sugar syrup.

3.3 Performance of tannin in the removal of polysaccharides in the absence of the usual clarifying agents

The best condition for the application of tannin was selected, and applied, with three replicates each, for the clarification of the raw syrup, presenting 268.6 ± 0.2 NTU of turbidity and 12,774 ± 92.2 IU of color: (i) by the traditional method (300 mg kg⁻¹ P₂O₅, pH 6.5, 15 mg kg⁻¹ of anionic flocculant, without tannin); (ii) associating 400 mg kg⁻¹ of tannin to the traditional method; and, (iii) using only tannin as a clarification agent. The results obtained in these experiments can be seen in Table 5.

In the experiments performed by the traditional method (i) and by the traditional method associated with a tannin dosage of 400 mg kg⁻¹ (ii) it was observed that the application of tannin allowed to obtain a clarified syrup with color of 9,714 ± 396.3 IU, 16% less than the color of the syrup obtained by the traditional clarification without tannin. There was no significant difference (at the 5% significance level) between the turbidity of the clarified syrup obtained

by these two treatments. The syrups obtained in the experiments using only tannin showed raising turbidity (350.4 ± 8.31 NTU), and color ($9,847 \pm 172.5$ IU) similar to that obtained in the traditional treatment associated with 400 mg kg^{-1} of tannin. The results of untreated raw syrup analysis indicated the presence of $696 \pm 1.7 \text{ mg kg}^{-1}$ starch and $506 \pm 4.0 \text{ mg kg}^{-1}$ dextran (Table 5). After undergoing traditional treatment, starch and dextran contents were reduced to 588 ± 7.36 and $479 \pm 4.28 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively. Combining the dosage of 400 mg kg^{-1} of tannin with the traditional treatment, these levels decreased further, reaching $566 \pm 6.23 \text{ mg kg}^{-1}$ of starch (18% removal) and $408 \pm 3.46 \text{ mg kg}^{-1}$ of dextran. The clarified syrup obtained by the treatment using only tannin presented values not considered to be significantly low at $669 \pm 5.10 \text{ mg kg}^{-1}$ of starch and $482 \pm 3.46 \text{ mg kg}^{-1}$ dextran (5% removal). According to Ribeiro and Seravalli (2004), the tannins have the ability to combine with proteins and other polymers, such as polysaccharides, present in sugar cane syrup, facilitating the separation of these compounds in the process of coagulation and flocculation. The structure of the tannins contains hydroxylaphthalene groups in sufficient number to allow the formation of cross-links with proteins. In the non-oxidized form, the tannins react with proteins by means of hydrogen bonds or hydrophobic bonds, and can be transformed into quinones, which form covalent bonds with functional groups of proteins, especially the sulfur groups. On the other hand, tannins can form ternary complexes of protein-tannin-polysaccharide (Desphande et al., (1986); Nozella, 2001).

Table 5. Turbidity, color, starch and dextran of crude and clarified syrup by different treatments.

Tannin (mg kg^{-1})	P ₂ O ₅ (mg kg^{-1})	pH	Flocculant (mg kg^{-1})	Turbidity (NTU)	Color (UI)	Starch (mg kg^{-1})	Dextran (mg kg^{-1})
0	300	6.5	15	79.9 ± 3.3^a	$11,577 \pm 195.6^a$	588 ± 7.4^b	479 ± 4.3^a
400	300	6.5	15	84.4 ± 5.5^a	$9,714 \pm 396.3^b$	566 ± 6.2^c	408 ± 3.5^b
400	0	5.6	0	350.4 ± 8.3^b	$9,847 \pm 172.5^b$	669 ± 5.1^a	482 ± 3.5^a
Crude syrup→				268.6 ± 0.2	$12,774 \pm 92.2$	696 ± 1.7	506 ± 4.0

NOTE: Parameters followed by the same letter, vertically, do not differ statistically by the Tukey test, at the 5% confidence level.

The reductions in starch and dextran contents obtained in the present study may be considered relatively not so large, however, small amounts of these substances may increase viscosity of the magma (massecuite) and molasses in the crystallization stage, making it difficult to recover the sucrose, and also may reach the final crystal sugar produced, and detrimental to the filterability of its syrup (Delgado and César, 1990; Rein, 2007).

4 CONCLUSIONS

The results showed that the Black Acacia tannin extract showed good performance as an auxiliary clarifying agent of sugarcane syrup, decreasing the color, turbidity and the contents of starch and dextran in the clarified syrup. It was found that the operational conditions normally applied in the treatment of syrup by dispersed air flotation are suitable for the performance of the tannin extract, indicating that its industrial application would require simple adaptation, unlike other processes of clarification (syrup sulphitation, carbo flotation, dissolved air flotation). Although the clarification of the syrup using dispersed air flotation is not a process that directly competes with the syrup sulphitation, it is believed that its application associated with the use of the Black Acacia tannin extract can make viable the process of manufacturing white sugar without the use of sulfur dioxide. Since tannin extract has a higher unit cost than other traditional agents available on the market, an in-depth economic analysis should be carried out, taking into account possible gains in quality and productivity, besides the reduction of costs with the maintenance of the industrial plant that, traditionally, suffers with the corrosive effects caused by the compounds derived from the sulfur.

5 REFERENCES

Albuquerque, F. M., *Processo de fabricação do açúcar*. 3rd. ed. University Publisher of the Federal University of Pernambuco, Recife (2011).

Arantes, C. C., Utilização de coagulantes naturais à base de semente de Moringa oleifera e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas. Masters Dissertation, Campinas State University (2010).

Baikow, V. E., Manufacture and refining of raw cane sugar. 2nd. ed. Elsevier, Amsterdam (1982).

Battestin, V.; Matsuda, L. K. and Macedo, G. A., Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos, Alimentos e Nutrição, 15 (1), 63-72 (2004).

Crema, L. C., Clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado. Masters Dissertation, Institute of Biosciences Letters and Exact Sciences, São Paulo State University (2012).

Centro de Tecnologia Canavieira. Manual de controle químico da fabricação de açúcar. Piracicaba (2011).

Delgado, A. A. and César, M. A. A., Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana. Publique, Piracicaba (1990).

Desphande, S.S. Cheryan and M.Salunkhe, D.K., Tannin analysis of foods products. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 24 (1), 401-449 (1986).

Doherty, W. O. S. and Edye, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol., 21(1), 381-388 (1999).

Doherty, W. O. S. Improved Sugar Cane Juice Clarification by Understanding Calcium Oxide-Phosphate-Sucrose Systems. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(1), 1829-1836 (2011).

Eggleston, G.; Monge, A. and Pepperman, A. Preheating and incubation of cane juice prior to liming: a comparison of intermediate and cold lime clarification. Journal of Agric. Food Chem., 50(3), 484-490 (2002).

- Favero, D. M.; Ribeiro, C. S. G. and Aquino, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população. *Segurança Alimentar e Nutricional*, 18(1), 11-20 (2011).
- Hamerski, F.; Aquino, A. D. and Ndiaye, P. M. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação – ensaios preliminares. *Acta Scientiarum. Technology*, 33(3), 337-341 (2011).
- Jiménez, E. R. Dextranase in sugar industry: A review. *Sugar Technology*, 11(2), 124-134 (2009).
- Madho, S. and Davis, S. B. Review of proven technologies available for the reduction of raw sugar colour. *Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.*, 81(1), 165-183 (2008).
- Marques, M. O.; Marques, T. A. and Tasso Júnior, L. C., *Tecnologia do açúcar: Produção e Industrialização da Cana-de-Açúcar*. Funesp, Jaboticabal (2001).
- Mkhize, S. C. and Davis, S. B. Raw sugar filterability improvements with syrup clarification. *Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.*, 78(1), 453-456 (2004).
- Moreno, R. M. C.; Oliveira, R. C. and Barros, S. T. D. Comparison between microfiltration and addition of coagulating agents in the clarification of sugar cane juice. *Acta Scientiarum. Technology*, 34(4), 413-419 (2012).
- Nozella, E., *Determinação de taninos em plantas com potencial forrageiro para ruminantes*. Masters Dissertation, University of São Paulo (2001).
- Payne, J. H., *Operações Unitárias na Produção de Açúcar de Cana*. Nobel, São Paulo (1989).
- Pelegriño, E. C. F. Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação. Masters Dissertation, University of São Paulo (2011).
- Pulzatto M. E. Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar. Masters Dissertation, State University of Campinas (1995).
- Rein, P., *Cane Sugar Engineering*. Bartens, Berlim (2007).
- Ribeiro, E. P. and Seravalli, E. A. G., **Química de alimentos**. 2nd. ed. Blucher, São Paulo (2004).

Rodríguez, A. A. R., Procesos de elaboración de Azúcar y Etanol de La Caña. 2nd. ed. Universidad del Valle, Unidad de Artes Gráficas de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Cali (2009).

Sartori, J. A. Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação com peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea. Masters Dissertation, University of São Paulo (2014).

Smith, I. A.; Schumann, G. T. and Walthew, D.C. Some developments in flotation clarification. Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass., 74(1), 263-266 (2000).

Steindl, R. J. and Doherty, W. O. S., Syrup clarification for plantation white sugar to meet new quality standars (Proceedings). 25th Congress of International Society of Sugar Cane Technologists Syrup. Guatemala (2005).

Sugar Milling Research Institute. Proceedings of The South African Technologists' Association (1987).

SYMBOLS AND UNITS

COD: Chemical Oxygen Demand

Da: Dalton

IU: Icumsa Units

NTU: Nephelometric Turbidity Unit

W: Watt

CAPÍTULO 6 – ARTIGO 3

MECHANISMS AND INFLUENCE OF THE FORMATION OF CALCIUM PHOSPHATE IN THE CLARIFICATION OF IMPURE SUCROSE SOLUTIONS OBTAINED FROM SUGAR CANE - A REVIEW

MECANISMOS E INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO NA
CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES IMPURAS DE SACAROSE OBTIDAS A PARTIR
DA CANA-DE-AÇÚCAR

CALCIUM PHOSPHATE IN THE CLARIFICATION OF SUCROSE SOLUTIONS

AUTORES:

Inácio Ramos Leite¹

Roger Darros Barbosa¹

Leandra Cristina Crema Cruz²

¹Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil

²Universidade Federal do Tocantins, Câmpus de Gurupi, Gurupi, Tocantins, Brasil

AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA:

Inácio Ramos Leite

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

Artigo em processo de submissão.

**MECHANISMS AND INFLUENCE OF THE FORMATION OF CALCIUM
PHOSPHATE IN THE CLARIFICATION OF IMPURE SUCROSE SOLUTIONS
OBTAINED FROM SUGAR CANE - A REVIEW**

I. R. LEITE¹; R. DARROS-BARBOSA¹; L. C. CREMA-CRUZ^{1,2}

¹Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, São Paulo,
Brasil

²Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, Tocantins, Brasil

E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

ABSTRACT

This work establishes the mechanisms and helps giving some insights into the clarification process of cane juice, sugar syrup (concentrated juice) and dissolved raw crystal sugar syrup (crystal sugar dissolved in water), which is considered one of the most important steps towards the production of high-quality crystal or refined sugar from sugarcane. In Brazil, conventional processes for the production of crystal and refined sugar make intensive use of liming process, with the addition of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) to react with naturally present inorganic phosphates or added in the form of phosphoric acid (H_3PO_4) or trisodium phosphate (Na_3PO_4), in the case of solutions deficient in natural phosphates ($<300\text{-}350 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \text{ L}^{-1}$). The liming and phosphating processes are based on pH correction close to neutrality and on the formation of calcium phosphate precipitates, associated with heat. The clarification efficiency is directly related to the non-sugar composition of cane juice or crystal sugar, used as raw materials, and mainly on the processing conditions, such as pH, temperature and the way in which the dosages of the clarifying agents are carried out. Clarification is based on the precipitation of calcium phosphates (primary flocculation) and on the formation of new structures (agglomerates), by using flocculating and surfactant agents, with the subsequent incorporation of non-sugars into calcium phosphate precipitates (secondary flocculation). Better performance can be achieved in the solid-liquid separation process when the calcium phosphate precipitate is formed in stoichiometric ratio. The mechanisms of calcium phosphate formation elucidated in the present study indicate that they are pH and temperature-dependent, for the

formation of less soluble phosphates and for an efficient subsequent solid-liquid separation. Depending on the solubility, there are cases where part of the phosphates formed can pass without separation through the various industrial steps and remain in the final product.

Key-words: Clarification. Liming. Calcium phosphate. Sucrose.

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E INFLUÊNCIA NA CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES IMPURAS DE SACAROSE OBTIDAS A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR – UMA REVISÃO

I. R. LEITE¹; R. DARROS-BARBOSA¹; L. C. CREMA-CRUZ^{1,2}

¹Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil

²Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, Tocantins, Brasil

E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho propõe estabelecer e elucidar os mecanismos envolvidos na clarificação do caldo de cana, do xarope (caldo concentrado) e da calda de açúcar (açúcar cristal dissolvido em água), considerada uma das etapas mais importantes na produção de açúcar cristal e refinado a partir da cana-de-açúcar, a qual influencia as etapas subsequentes para obtenção de produto de qualidade. Nos processos convencionais de produção de açúcar cristal e refinado são utilizados o processo de caleagem, com adição de *hidróxido de cálcio* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para reagir com os fosfatos inorgânicos naturais presentes e/ou com fosfatos adicionados (fosfatação), pela adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) ou fosfato trissódico (Na_3PO_4), a partir de soluções impuras de sacarose deficientes em fosfatos naturais ($<300\text{--}350 \text{ mg L}^{-1}$ de P_2O_5). Os processos de caleagem e fosfatação são baseados na correção do pH próximo da neutralidade e na formação de precipitados de fosfato de cálcio associado com aquecimento. A eficiência da clarificação está diretamente relacionada com a composição do caldo de cana ou açúcar cristal utilizados como matéria-prima e,

principalmente, com as condições de processamento, como pH, temperatura e a forma como são realizadas as dosagens dos agentes clarificantes. A clarificação baseia-se na precipitação de fosfatos de cálcio (floculação primária) e na formação de novas estruturas (aglomerados), auxiliada por agentes floculantes e surfactantes, com a subsequente incorporação de compostos não açúcares aos precipitados de fosfatos de cálcio (floculação secundária). Um melhor comportamento pode ser alcançado na etapa de separação sólido-líquido quando o precipitado é formado em proporção estequiométrica. Os mecanismos de formação do fosfato de cálcio na clarificação elucidados no presente estudo indicam serem dependentes do pH e da temperatura, para proporcionar a formação de fosfatos menos solúveis e para eficiência da separação sólido-líquido. Além disso, em função da solubilidade, parte dos fosfatos formados pode passar sem separação pelas várias etapas industriais e permanecer no produto final.

Palavras-chave: Clarificação. Caleagem. Fosfatação. Fosfato de cálcio. Sacarose.

1 INTRODUÇÃO

Na agroindústria da cana-de-açúcar a compreensão das propriedades químicas e reações envolvidas durante as etapas de produção são essenciais para estabelecer uma tecnologia flexível e eficiente e, principalmente para obtenção de rendimentos econômicos no processo de produção do açúcar cristal e posteriormente no refino do açúcar cristal para produção de açúcar refinado (CREMA, 2012).

Para a produção de açúcar cristal e açúcar refinado, o caldo de cana, o xarope (caldo concentrado) e a calda de açúcar (cristal bruto¹ ou cristal branco² dissolvidos

¹ Açúcar cristal bruto é aquele obtido por fabricação direta nas usinas por processo de extração e clarificação do caldo de cana-de-açúcar por tratamentos físico-químicos sem branqueamento, seguidos de evaporação, cristalização, centrifugação e secagem do produto final. Os principais açúcares brutos utilizados como matérias primas nas refinarias são: (i) Demerara (*Raw sugar*), produzido sem sulfitação, cuja polarização é maior que 96,0°Z, cor ICUMSA máxima de 5.000 UI e teor de cinzas condutimétricas máximo de 0,50 % (massa); (ii) VHP (*Very High Polarization*), cuja polarização é maior que 99,0°Z, cor ICUMSA e teor de cinzas máximos de 2.500 UI e 0,25 % (massa), respectivamente, e; (iii) VVHP (*Very Very High Polarization*), cuja polarização é maior que 99,49°Z, cor ICUMSA e teor de cinzas máximos de 1.000 UI e 0,15 % (massa), respectivamente (BRASIL, 2015).

² Açúcar cristal branco é aquele obtido por fabricação direta nas usinas por processo de extração e clarificação do caldo de cana-de-açúcar por tratamentos físico-químicos com branqueamento, seguidos de evaporação, cristalização, centrifugação e secagem do produto final. Sua polarização mínima é de 99,5°Z, cor ICUMSA e teor de cinzas condutimétricas máximos de 400 UI e 0,10 % (massa), respectivamente. Poderá ser enquadrado como fora de tipo ou desclassificado caso não esteja dentro dos procedimentos operacionais ou roteiro para sua classificação (BRASIL, 2015).

em água), recebem tratamentos adequados com agentes clarificantes (coagulante, surfactante e floculante) (CARPANEZI, 2010; REIN, 2007). Geralmente, o processo empregado para a clarificação das soluções impuras de sacarose a partir da cana-de-açúcar é específico para cada indústria sendo direcionado em função da matéria-prima a ser processada e de acordo com as características do produto final a ser obtido.

Os componentes não açúcares são considerados impurezas e podem ser reduzidos compreendendo-se os fenômenos físico-químicos e aplicando-se as operações apropriadas para removê-los. A etapa de clarificação é essencial para produção de açúcar com qualidade superior e alta pureza em sacarose (ALBUQUERQUE, F., 2009; PAYNE, 1989). Soluções impuras de sacarose obtidas a partir da cana-de-açúcar (caldo de cana, xarope e calda de açúcar cristal) são misturas complexas (CASTRO, ANDRADRE, 2007; COPERSUCAR, [199-?]), a partir das quais os processos de separação da sacarose dos não açúcares são os principais objetivos nas indústrias açucareiras que desejam produzir açúcares com elevada pureza em sacarose, com baixos custos e perda mínima durante a produção.

Foram desenvolvidas estratégias ao longo dos últimos séculos para atingir os objetivos na clarificação, utilizando agentes químicos, como anidrido sulfuroso (processo de sulfitação), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (processo de caleagem), ácido fosfórico (processo de fosfatação), entre outros, mas informações acerca da natureza das impurezas (não açúcares) removidas das soluções impuras de sacarose são bastante limitadas. Na literatura, são reportados aspectos operacionais para clarificação e diversos avanços tecnológicos, porém, os mecanismos físicos e químicos envolvidos na precipitação e floculação de partículas não estão suficientemente elucidados.

A principal reação química esperada durante a clarificação de soluções impuras de sacarose é a reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (oriundo do processo de caleagem) com o H_3PO_4 (natural e/ou oriundo do processo de fosfatação), a partir da qual se produz o que se denomina fosfato de cálcio (CHOU, 2000; DOHERTY, EDYE, 1999). Porém, há uma série de questões associadas com a precipitação do fosfato de cálcio durante a clarificação, pois a formação do precipitado é altamente dependente das concentrações de íons de cálcio e íons de fosfato (razão molar Ca/P), condições da solução (pH, composição química, força iônica), temperatura e superfície sobre a qual a precipitação ocorre. Outro fator de importância é a eventual inibição da precipitação

do fosfato de cálcio na presença de ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico e ácido isocítrico (AMJAD, 1998; GREENWOOD et al., 2007).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivos revisar e elucidar os principais mecanismos e reações químicas, compostos e precipitados formados na clarificação de soluções impuras de sacarose (caldo de cana, xarope e calda de açúcar cristal) através dos processos de fosfatação e caleagem, atualmente empregados pelas usinas sucroenergéticas e refinarias brasileiras.

2 MECANISMO DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS

A coagulação pode ser definida como a agregação irreversível entre diferentes partículas coloidais, constituindo partículas maiores (floculação de partículas coaguladas) (ATKINS, DE PAULA, 2012), que possam ser removidas por operações unitárias convencionais, como sedimentação, decantação, flotação ou filtração (BENNETT, 1975).

A coagulação e a floculação desempenham um papel fundamental durante os processos aplicados para clarificar soluções impuras de sacarose em usinas sucroenergéticas e refinarias. Tanto a coagulação como a floculação ocorrem devido à desestabilização e agregação de coloides estáveis, formando flocos para separação por operações unitárias convencionais. A natureza e propriedades das superfícies das partículas são parâmetros que determinam o comportamento físico-químico da coagulação e floculação de impurezas presentes em soluções impuras de sacarose (DOHERTY, EDYE, 1999). Assim, o sucesso das operações subsequentes à clarificação depende significativamente de uma coagulação e floculação bem sucedidas (RICHTER, 2009).

A coagulação e floculação das partículas coloidais poderiam ser espontâneas se não fossem por fatores que conferem estabilidade quando em suspensão, como por exemplo, a aceleração da gravidade, movimento *browniano* (difusão molecular), forças de *van der Waals*³ e repulsão eletrostática. Dentre esses fatores, a repulsão eletrostática é a mais importante, pois garante que não ocorrerá coagulação

³Corresponde à interação atrativa entre moléculas com ordem de grandeza superior às forças gravitacionais (ATKINS, DE PAULA, 2011; RICHTER, 2009).

espontânea de coloides, mantendo a dispersão estável (DOHERTY, EDYE, 1999; HOLMBERG et al., 2002).

3 POTENCIAL ZETA E pH

Uma gama de impurezas e partículas removidas pelos processos de clarificação de soluções impuras de sacarose pode ser descritas com referência ao tamanho das partículas presentes no caldo de cana, que se estende desde dispersões grosseiras (diâmetro $> 1 \mu\text{m}$) até dispersões coloidais ($0,001 < \text{diâmetro} < 1 \mu\text{m}$) (COPERSUCAR, [199-?]; DELGADO, CESAR, 1977). As propriedades de superfície neste intervalo de tamanho controlam o comportamento da separação das partículas, que por sua vez são determinadas pelas propriedades dos compostos adsorvidos nas superfícies (DOHERTY, EDYE, 1999; HOLMBERG et al., 2002). Em suspensões coloidais, como o caldo de cana, xarope ou calda de açúcar cristal, a maioria dos coloides atraem íons de carga negativa para a superfície (RODRÍGUEZ, 2009).

Íons com cargas opostas (contra íons) são atraídos para a superfície, e íons com cargas iguais são repelidos para longe da superfície. Essa diferença de potencial exercida pelas cargas das diferentes interfaces existentes num sistema aquoso é acompanhada por uma separação de cargas, que pode ser explicada pelo modelo de *Stern-Graham*, o qual prevê a existência de uma dupla camada elétrica rígida, contendo duas regiões bem distintas (ATKINS, 2013; COPERSUCAR, [199-?]; HOLMBERG et al., 2002). A primeira região é uma camada de íons quase imóvel, conhecida como camada de *Stern*, que adere firmemente à superfície da partícula coloidal e se movimenta junto com ela. A segunda região, conhecida como camada difusa, é uma atmosfera de íons móveis que, juntamente com a primeira, constituem o que se conhece como “dupla camada elétrica”. O potencial elétrico medido entre a interface entre as duas camadas e um ponto distante no meio contínuo, é denominado potencial *zeta* (ATKINS, DE PAULA, 2012).

Quando o potencial *zeta* é elevado, seja positivo ou negativo, provoca a repulsão entre as partículas coloidais e tem-se um sistema estável. Adquirindo o potencial *zeta* valor próximo ou igual à zero (ponto isoelétrico), as forças de repulsão entre as partículas coloidais não serão suficientes para impedir a aproximação e coagulação, gerando assim, um sistema instável. Portanto, a redução do potencial *zeta* em soluções impuras de sacarose está associada à coagulação de partículas

(COPERSUCAR, [199-?]; CREMASCO, 2012; DOHERTY, EDYE, 1999). Segundo Myers (1999), o grau de ionização das partículas é determinado pelo pH e pela força do grupo ionizável do ácido ou base, no qual a carga superficial específica poderá ser negativa ou positiva, respectivamente, ou zero (nulo).

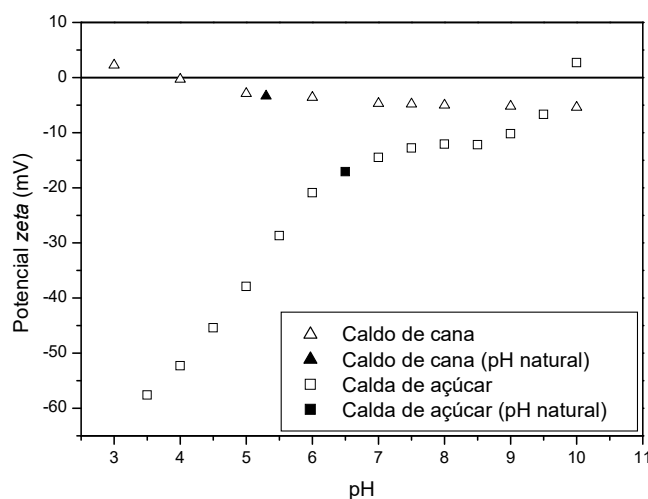
Para melhor compreensão sobre o grau de ionização entre as partículas presentes nas soluções impuras de sacarose, foram conduzidos experimentos laboratoriais, para a determinação do potencial *zeta* em função da variação do pH de um caldo de cana típico e de calda de açúcar cristal bruto. Pretendeu-se também verificar o comportamento e a influência das cargas elétricas (positivas e negativas) adquiridas pelas partículas em função da mudança do pH, utilizando um ácido (ácido fosfórico, H_3PO_4) e um álcali (hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ ou sacarato de cálcio). Solução de hidróxido de cálcio (86 g/L ou 7 °Baumé) foi usada no caso do caldo de cana, enquanto que para a calda de açúcar cristal foi usado o sacarato de cálcio, preparado na proporção 1:1 com solução de $Ca(OH)_2$ (10 °Baumé) e calda de açúcar à 65 °Brix.

O potencial *zeta* das partículas presentes no caldo de cana e na calda de açúcar cristal, na ausência e presença do ácido ou da base foi determinado a partir de medições da eletromobilidade pelo *Zetasizer Nano Series* (Nano ZS, Malvern Instruments, USA). A eletromobilidade foi convertida em potencial *zeta* (mV) utilizando o modelo de *Smoluchowski* (CREES, 1988; MARSALEK, 2009; HOLMBERG, et al., 2002). O potencial *zeta* (Figura 1) das amostras foi calculado a partir das medidas experimentais de eletromobilidade pelo *Zetasizer*, do índice de refração determinado por refratômetro (Q767B, Quimis, Diadema, SP), da absorbância a 420 nm medida em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) e de dados da literatura para a constante dielétrica (MALMBERG, MARYOTT, 1950) e viscosidade (MATHLOUTHI, REISER, 1995).

O caldo de cana apresentou potencial *zeta* de -3,7 mV em pH 5,3 (natural). A adição de ácido fosfórico e consequente redução de pH permitiu alcançar o ponto isoelétrico do caldo em valores de pH entre 3,0 e 4,0. O potencial *zeta* observado para o intervalo de pH entre 7 e 8 (normais nos processos tradicionais de clarificação do caldo, por caleagem) foi relativamente baixo, fato este que poderia permitir boa coagulação de partículas coloidais no processo de clarificação (RODRÍGUEZ, 2009). O acréscimo de prótons H^+ via ácido fosfórico inibe a ionização de grupos negativos já presentes no caldo, balanceando cargas positivas e negativas presentes na

suspensão. O potencial *zeta* do caldo foi reduzido pela adição de cátions Ca^{2+} (hidróxido de cálcio) até que o excesso de cargas negativas carregadas pelas partículas fosse balanceado pela carga do cátion adicionado (COPERSUCAR, 199-?). Contudo, a adição de íons Ca^{2+} para a elevação do pH do caldo até 11,0 não foi suficiente para que a suspensão alcançasse o ponto isoelétrico, possivelmente, devido à grande quantidade de partículas carregadas negativamente presentes no caldo. No processo de clarificação de caldo de cana, o ponto isoelétrico é atingido no processo de sulfitação, etapa em que valores de pH entre 3,5 e 4,5 são alcançados. Esta etapa provoca a adsorção de parte das proteínas pelas partículas presentes. Contudo, logo após a sulfitação, o pH do caldo é normalmente elevado por meio de caleagem, alterando novamente o potencial *zeta* (COPERSUCAR, 199-?; REIN, 2007; RODRÍGUEZ, 2009).

Figura 1– Potencial *zeta* em função do pH do caldo de cana e calda de açúcar cristal.



O potencial *zeta* da calda de açúcar cristal (65 °Brix) foi de -17,1 mV em pH de 6,5 (natural). Verifica-se haver na calda concentrada mais partículas carregadas negativamente do que no caldo, revelando que a calda é mais estável do que o caldo, e conseqüentemente, mais difícil de promover a desestabilização das partículas coloidais, para coagulação e posterior aglomeração. O pH influencia na formação dos aglomerados de partículas na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas envolvidas, com a intensidade deste feito podendo ser maior ou menor conforme as cargas da superfície das espécies químicas e das características

da superfície das partículas. Para valores de pH inferiores ao ponto isoelétrico, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014). Conforme o pH da solução, pode haver adsorção dos íons OH^- ou H^+ dependendo da carga superficial das partículas. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo das partículas podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades superficiais e do pH da solução. Consequentemente, sob condições ácidas, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução (ČEROVIĆ et al., 2007). Observa-se que o pH exerce profunda importância na coagulação, na medida que as cargas elétricas das partículas devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática. A adição de sacarato de cálcio à calda concentrada de açúcar, com o consequente aumento de pH, reduziu o potencial *zeta* (de $-17,1$ para $-6,7$ mV) até atingir o ponto (entre pH 9,5 e 10) de menor estabilidade para as partículas (ponto isoelétrico), invertendo as cargas superficiais (até $+2,7$ mV) no valor máximo de pH. Com a redução do pH, aumentou (ainda que negativamente, de $-17,1$ para $-57,6$ mV) o potencial *zeta* da calda concentrada de açúcar, indicando que a camada difusa adsorveu mais cargas negativas com o aumento da concentração de H^+ na solução e consequente redução do pH pela adição de ácido fosfórico.

Os distintos comportamentos observados para o potencial *zeta* do caldo de cana e da calda de açúcar cristal em função do pH requerem a aplicação de diferentes processos de clarificação para cada solução; no caso da calda de açúcar se apresentando como solução mais estável de partículas coloidais, e, portanto necessitar de tratamento adicional para promover a desestabilização em pH de processamento.

4 CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES IMPURAS DE SACAROSE

A clarificação é uma das etapas mais importantes nas usinas sucroenergéticas e refinarias, nas quais o caldo de cana, xarope e calda de açúcar cristal são tratados por agentes clarificantes para desestabilização, coagulação e floculação dos compostos não açúcares que se encontram presentes no meio líquido e, posterior

separação física por processo adequado, como sedimentação, decantação, flotação ou filtração. A eficiência da clarificação dessas soluções está diretamente relacionada com a composição do caldo de cana ou açúcar cristal, utilizados como matéria-prima para a calda, e, principalmente das condições de processamento, como pH e temperatura. Neste caso, variações no pH são associadas com a aplicação dos agentes clarificantes, em combinação com a temperatura, modificam a estrutura das moléculas que constituem os coloides e suas cargas superficiais. O tratamento físico-químico é efetuado de acordo com o tipo de açúcar que se deseja produzir (COPERSUCAR, [199-?]; DOHERTY, 2011; DOHERTY, EDYE, 1999).

Os objetivos do processo de clarificação de soluções impuras de sacarose são: (i) a máxima remoção dos não açúcares, principalmente proteínas, polissacarídeos e compostos inorgânicos; (ii) obtenção de produtos clarificados com baixa turbidez; (iii) mínima formação de cor; (iv) máxima taxa de sedimentação de partículas; (v) volume mínimo do material sedimentado ou flotado (denominado, respectivamente, de lodo ou espuma); (vi) conteúdo mínimo de cálcio no produto clarificado e; (vii) pH adequado, de modo a evitar a inversão⁴ da sacarose durante as etapas subsequentes de processamento. Uma clarificação mal sucedida poderá afetar a filtrabilidade das soluções impuras de sacarose e principalmente a qualidade do açúcar produzido (cor, morfologia do cristal, resíduo insolúvel, conteúdo de cinzas e polissacarídeos) e o rendimento industrial (COPERSUCAR, [199-?]; DOHERTY, 2011).

Diversas operações são utilizadas para auxiliar na clarificação de soluções impuras de sacarose para a produção de açúcar cristal e refinado, mas industrialmente prevalecem aquelas baseadas na mudança do pH, mediante adição de hidróxido de cálcio e/ou fostatos, temperatura, e no uso de diferentes agentes auxiliares de clarificação. É desejável que todas estas operações sejam conduzidas com o pH do meio próximo da neutralidade, minimizando danos à sacarose e consequente perdas de rendimento (DELGADO, CESAR, 1977; REIN 2013).

4.1 Processo de caleagem

O leite de cal ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que pode ser obtido a partir do óxido de cálcio, cal viva ou cal virgem, constitui o agente básico de todos os processos

⁴ A sacarose sofre hidrólise por catálise ácida ou da enzima invertase, dando origem as moléculas de glucose e frutose. A mistura desses dois açúcares é denominada açúcar invertido (RUSSELL, 2008).

de clarificação de soluções impuras de sacarose, utilizado mundialmente pelas usinas sucroenergéticas e refinarias para a produção de açúcar de cana-de-açúcar. A aplicação é denominada de caleagem (calagem ou defecação) e consiste na adição de Ca(OH)_2 ou leite de cal, às soluções impuras de sacarose, elevando o pH do meio de aproximadamente 4,8 – 6,3 para valores próximos da neutralidade (Tabela 1), faixa de pH em que ocorre a desestabilização e coagulação de partículas coloidais presentes no meio (BAIKOW, 1967; DELGADO, CESAR, 1977; MARAFANTE, 1993, REIN, 2013).

Segundo Castro e Andrade (2007), a caleagem tem efeito sobre as soluções impuras de sacarose (caldo de cana, xarope e calda de açúcar cristal) apenas a quente e principalmente em soluções concentradas. Desta forma, a aplicação de altas temperaturas (100 – 105°C) é prática industrial comum em combinação com o processo de caleagem. Segundo Delgado e Cesar (1977) e Rein (2013), o aquecimento das soluções impuras de sacarose poderá ocorrer antes (caleagem a quente) ou depois (caleagem a frio) da adição de Ca(OH)_2 (ou leite de cal). Essa sequência entre aquecimento e adição de Ca(OH)_2 poderá ser intercalada, ou seja, a adição de Ca(OH)_2 poderá ser feita de maneira integral ou parcial, neste último caso, em duas ou três titulações de acordo com o tipo de açúcar que se deseja produzir. Geralmente, a correção do pH é realizada com controle e medida contínua ou intermitente do pH.

Níveis excessivos de Ca(OH)_2 no processo de caleagem expõem as soluções impuras de sacarose sob condições de pH elevado, ocasionando degradação dos açúcares redutores (glucose e frutose) acompanhada do aumento na concentração de ácidos orgânicos, e em consequência, dificultando a separação sólido-líquido e principalmente o retardamento da velocidade de cristalização da sacarose, afetando a produtividade da indústria e a qualidade do produto final. Além disso, poderá haver formação de um coloide gelatinoso como precipitado, com aumento considerável no teor de cinzas. Porém, a falta de Ca(OH)_2 promoverá perdas de sacarose por inversão e mínima floculação de partículas, ocasionando soluções clarificadas ácidas com alta turbidez. Geralmente, a dosagem de Ca(OH)_2 deve ser superior ao mínimo para permitir pequenas variações na qualidade do açúcar a ser processado, variando com o processo de clarificação adotado, com a natureza e acidez da solução de sacarose, tipo de açúcar a ser produzido, qualidade do Ca(OH)_2 utilizado, entre outros fatores

(CHEN, CHOU, 1993; CHOU, 2000; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013).

Tabela 1 – pH inicial de soluções impuras de sacarose e após o processo de caleagem.

Soluções impuras de sacarose	pH inicial	pH após caleagem
Caldo de cana	4,8 – 5,8	7,2 – 8,0
Xarope (caldo concentrado)	6,1 – 6,5	6,4 – 6,6
Calda de açúcar cristal dissolvido em água	6,0 – 6,5	7,2 – 7,4

Fonte: Adaptado de Baikow (1967), Doherty e Edye (1999), Hugot (1986), Marafante (1993), Rein (2007, 2013).

O objetivo principal da caleagem é a correção do pH e principalmente a formação de fosfato de cálcio, devido à reação do Ca(OH)_2 com o fosfato inorgânico natural presente nas soluções impuras de sacarose, ou adicionado, pelo processo de fosfatação (MARAFANTE, 1993). A formação de fosfato de cálcio a partir de quantidades aproximadamente estequiométricas de cálcio e fosfato permite uma melhor separação de fases durante a clarificação (CHEN, CHOU, 1993). Assim, a quantidade de Ca(OH)_2 a ser utilizada durante o processo de caleagem é um dos fatores primordiais para o sucesso da clarificação. Duas maneiras são empregadas para correção do pH das soluções impuras de sacarose, uma através da utilização direta do leite de cal (ou Ca(OH)_2) e outra fazendo uso de sacarato de cálcio (solução de Ca(OH)_2 + solução concentrada de sacarose).

Na aplicação direta do leite de cal, este é quase sempre preparado a uma concentração de 15 °Baumé (148 g CaO / litro de solução) e é então diluído a valores entre 7 e 8 °Baumé (65-75 g CaO / litro de solução) antes de sua aplicação. Quando a dosagem é feita usando-se controle automático de pH, esta concentração poderá ser mais baixa (3-10 °Baumé, equivalente à 26-94 g CaO / litro de solução), entretanto há a desvantagem de se adicionar mais água ao processo para posteriormente ser evaporada (REIN, 2007, 2013). Nestas condições, devido à baixa solubilidade do Ca(OH)_2 em água, o leite de cal constitui-se em uma solução supersaturada de Ca(OH)_2 com a presença de uma grande quantidade de partículas em suspensão, e somente os íons cálcio (Ca^{2+}) ionizados estariam aptos a reagir imediatamente quando inseridos nas soluções impuras de sacarose. As partículas de Ca(OH)_2 em

suspensão deverão ser primeiramente dissolvidas nestas soluções, para então liberarem íons Ca^{2+} para estarem disponíveis para reação. A solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em soluções de sacarose é significativamente superior do que em água. Portanto, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se bem disperso, consegue se dissolver nas soluções, e esta dissolução será mais rápida quanto mais dispersas estiverem estas partículas (COPERSUCAR, [199-?]; DELGADO, CESAR, 1977; RUSSEL, 2008).

Para preparação do sacarato de cálcio, uma quantidade de solução com alta concentração em sacarose (xarope ou calda de açúcar) é misturada à outra quantidade da solução diluída de leite de cal para a formação do sacarato de cálcio, geralmente na proporção molar 1:1, mas poderá ser ajustada em função de variações no processo industrial. Esta mistura constitui-se em solução na qual o cálcio se encontra totalmente na forma ionizada (Ca^{2+}) e, portanto, a reação química é instantânea (COPERSUCAR, [199-?]; REIN, 2013).

Segundo Castro e Andrade (2007), os sacaratos de cálcio mais conhecidos são: mono-sacarato de cálcio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{CaO}$), bi-sacarato de cálcio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}2\text{CaO}$) e tri-sacarato de cálcio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}3\text{CaO}$). Segundo os mesmos autores, operando a quente os dois primeiros sacaratos citados são solúveis em água, e o terceiro é praticamente insolúvel. Quando as soluções são aquecidas até a ebulição, os dois primeiros formam o sacarato trí-cálcio e sacarato livre, tornando-se turva a solução.

Quando o leite de cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é utilizado diretamente, a reação com o fosfato inorgânico presente nas soluções impuras de sacarose é mais lenta e um tempo maior é necessário antes que o pH se estabilize. A adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ via leite de cal proporciona flocos e material sedimentado mais densos, além de um caldo clarificado com turbidez mais elevada. Quando adicionado o sacarato de cálcio, a reação é mais rápida, resultando em flocos maiores, menos densos e com menor turbidez no clarificado. Além disso, o sacarato de cálcio proporciona melhor controle do pH e produtos clarificados com qualidade superior, porém a sedimentação é mais lenta (REIN, 2013).

Um dos problemas dos dois métodos (leite de cal ou sacarato de cálcio) utilizados para elevar o pH do meio são os níveis elevados de cálcio nos produtos clarificados decorrentes não só do cálcio adicionado, mas também do cálcio endógeno presente nas soluções impuras de sacarose, ocasionando em aumento das incrustações nas tubulações e equipamentos (DOHERTY, 2011).

4.2 Processo de fosfatação

A complementação do teor de fosfato (P_2O_5) presente nas soluções impuras de sacarose, deficientes em fosfato natural, é uma das opções de tratamento para produção de açúcar branco (cristal e refinado). Esta complementação consiste na adição de pequenas quantidades de ácido fosfórico (H_3PO_4) com grau alimentício (Tabela 3) às soluções impuras de sacarose, em pH variando entre 4,8 e 6,3. No processo de fosfatação, o principal objetivo é a formação de fosfato de cálcio, ou seja, a formação de pequenos precipitados que são resultantes da reação entre o $Ca(OH)_2$, oriundo do processo de caleagem, e o ácido fosfórico presente ou adicionado. A fosfatação é realizada em conjunto com o processo de caleagem, a partir da qual se obtém uma solução com pH ligeiramente alcalino (Tabela 2). No caldo, os fosfatos se encontram na forma inorgânica (60–80%) e combinada com radicais orgânicos (20–40%) (ALBUQUERQUE, 2009; BAIKOW, 1967; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013).

Tabela 2 – Teor de fosfato (P_2O_5) recomendado para soluções impuras de sacarose no processo de fosfatação.

Solução Impura de Sacarose	P_2O_5 (mg kg ⁻¹)
Caldo de cana	250 – 300
Xarope (caldo concentrado)	300
Calda de açúcar cristal dissolvido em água	100 – 500

Fonte: Adaptado de Albuquerque (2009), Doherty e Edye (1999), Delgado e César (1977), Hugot (1986), Marafante (1993), Rein (2007, 2013).

Para complementar o teor de fosfatos nas soluções impuras de sacarose, diversos compostos têm sido aplicados, entre os mais comuns estão os fosfatos solúveis, como o ácido fosfórico (H_3PO_4), o fosfato monocalcico [$Ca(H_2PO_4)_2$], também denominado superfostado, ou o fosfato trissódico (Na_3PO_4) (REIN, 2007, 2013; DELGADO, CESAR, 1977). O custo é o fator de controle na seleção, mas geralmente, o H_3PO_4 é o mais utilizado, pois contém maior teor de fosfato (P_2O_5), é de fácil manuseio e está comercialmente disponível para uso na indústria de açúcar na forma

de solução líquida (CHEN, CHOU, 1993; REIN, 2007). Os demais se apresentam na forma de pó ou pasta, sendo geralmente dosados utilizando-se um dosador de sólidos secos, ou são diluídos para formar uma solução de 12-15 °Baumé, dependendo das variações no processo industrial (REIN, 2007, 2013).

Tem sido demonstrado que o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) podem ser adicionados em qualquer ordem, com a aplicação do fosfato antes ou após a caleagem. Porém, a exposição de soluções impuras de sacarose em alta temperatura e pH ácido ocasiona perdas de sacarose por inversão. Via de regra, nas instalações típicas das usinas e refinarias, primeiro é adicionado o P_2O_5 , e em seguida ajustado o pH usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ou sacarato de cálcio) (CHOU, 2000).

A temperatura e o tempo de residência para que sejam completadas as reações químicas são parâmetros importantes, pois segundo Baikow (1967) e Rein (2013), o tempo de reação é função das impurezas (não açúcares) presentes e das quantidades disponíveis de P_2O_5 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sendo 20 a 30 minutos, em geral, suficientes para completar as reações químicas.

As vantagens da adição de fosfatos em soluções impuras de sacarose visando a clarificação são: (i) maior eliminação de coloides; (ii) menor teor de cálcio no clarificado e minimização das incrustações; (iii) aumento do número de flocos; (iv) maior velocidade e aumento do material sedimentado ou flotado; (v) filtração mais rápida do flotado; (vi) obtenção de um produto clarificado com melhores características, como baixa turbidez, teor de cinzas e cor para as fases posteriores de produção, e; (vii) melhor qualidade dos açúcares produzidos. Os inconvenientes dizem respeito ao aumento dos custos de produção (maior uso de aditivos), maior volume de lodo (ou flotado) e eventualmente maiores perdas em açúcar no lodo (CHEN, CHOU, 1993; DELGADO, CESAR, 1977; REIN, 2007, 2013).

5 DISSOCIAÇÃO IÔNICA DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E IONIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO

A principal reação química observada na clarificação de soluções impuras de sacarose ocorre entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_3PO_4 (ou fosfatos inorgânicos naturais) e produz o que se poderia denominar genericamente de precipitados de fosfatos de cálcio, os quais podem estar presentes em diversas formas descritas nesta sequência (CHOU, 2000; DOHERTY, EDYE, 1999). Trata-se de reação de neutralização (ácido-base),

segundo a qual um ácido dissociado em água libera íons H^+ , e as bases liberam íons OH^- (RUSSEL, 2008). A quantidade de cátions H^+ liberados pelos ácidos dependerá da constante de ionização (K_a). Quanto maior a constante de ionização, maior é a força do ácido e maior a quantidade de H^+ liberado em solução. As bases, por sua vez, liberam ânions OH^- em função de sua força, a qual é indicada pela constante de dissociação (K_b). Desta forma, os cátions H^+ e os ânions OH^- liberados em solução interagem produzindo água (H_2O) em equilíbrio (VOGEL, 1981).

A formação do sal (Equação 1) é resultado da reação de um metal da base com um não metal do ácido, os quais dissociam-se para liberar cátions e ânions, diferentes dos íons H^+ e OH^- , respectivamente (RUSSEL, 2008). Na reação ácido-base (Equação 1), a carga superficial aniônica depende da concentração de prótons (H^+), que por sua vez, aumenta com a diminuição do pH (CHOU, 2000).



5.1 Dissociação iônica do hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) é uma base forte que apresenta metal alcalino-terroso em sua constituição, sendo, portanto, pouco solúvel em água (VOGEL, 1981). A hidratação da cal virgem (CaO), pela reação do cálcio metálico com água (Equação 2), é utilizada para obtenção de leite de cal (ou $Ca(OH)_2$) com geração de calor. Em água, o $Ca(OH)_2$ sofre dissociação iônica, liberando íons hidroxila (OH^-) e íons cálcio (Ca^{2+}) (Equação 3).



5.2 Dissociação química do ácido fosfórico

A constante de equilíbrio para as reações de ionização é usualmente denominada de constante de dissociação (ou constante de acidez ou ionização), frequentemente designada K_a , expressa geralmente pelo negativo do logaritmo ($-\log K_a$), designado pK_a . Um valor alto de K_a representa um ácido forte e o oposto (baixo

K_a) um ácido fraco. Além disso, se K_a for maior que 10 (ou $pK_a > -1$), o ácido estará completamente dissociado em água (LEHNINGER, 2006; SOLOMONS, FRYHLE, 2005).

A dissociação em água do ácido fosfórico é dependente do pH, podendo aparecer em solução diluída como H_3PO_4 (ácido fosfórico), $H_2PO_4^-$ (dihidrogenofosfatos ou ácido fosfórico diácido), HPO_4^{2-} (hidrogenofosfatos) e PO_4^{3-} (íon fosfato ou ortofosfato), conforme Equações 4 à 6 (DELGADO, CESAR, 1977; LEHNINGER, 2006; RUSSEL, 1994).



NOTA: em pH = 5, haverá 100% $H_2PO_4^-$, ($pK_a = 2,14$).



NOTA: em pH = 7,0, haverá 50% $H_2PO_4^-$ + 50% HPO_4^{2-} ($pK_a = 6,86$).



NOTA: em pH = 12 haverá, 50% HPO_4^{2-} + 50% PO_4^{3-} ($pK_a = 12,4$).

As reações que apresentam os grupos $H_2PO_4^-$ (Equação 4) e PO_4^{3-} (Equação 6), esses somente são obtidos, respectivamente, em meio ácido e alcalino, enquanto o grupo HPO_4^{2-} (Equação 5) pode ser obtido em condições levemente ácidas e alcalinas ou neutras (DELGADO, CESAR, 1977; LEHNINGER, 2006; RUSSEL, 1994). Consequentemente, a formação de uma ou outra forma de dissociação do ácido fosfórico será função do pH das soluções impuras de sacarose.

6 FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE FOSFATO DE CÁLCIO

Na faixa de pH em que se processa a caleagem (Tabela 2), juntamente com a fosfatação, os fosfatos de cálcio formados são compostos de espécies com composição e caráter físicos variados, os quais podem ser formados por precipitação a partir de soluções contendo íons Ca^{2+} (Equação 3), $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (Equação 5).

A partir de soluções contendo Ca^{2+} , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , há diversas possibilidades de formação de diferentes fosfatos de cálcio, com diferentes estruturas e solubilidades, entre outras características que os distinguem de um conjunto de espécies distintas, mas todas relacionadas (CHOU, 2000). A formação de diferentes fosfatos de cálcio também é função da razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (razão Ca/P), a qual pode variar entre 0,5 a 2,0, conforme Tabela 3 (AMJAD, 1998). A razão Ca/P indica o grau de basicidade (grau de alcalinidade), com o maior valor representando a forma mais alcalina. O ácido fosfórico puro teria uma relação zero, enquanto que para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a razão seria indefinida ("divisão por zero"). A relação elevada também é indicativa de baixa solubilidade.

A solubilidade em água é uma das propriedades mais importantes dos fosfatos de cálcio. De forma geral, quanto maior a razão Ca/P (Tabela 3), menor a solubilidade (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). As formas mais ácidas de fosfatos são mais solúveis (CHOU, 2000), ou seja, quanto menor o pH maior a solubilidade. Em pH alcalino, a concentração de cálcio aumenta com o aumento do pH (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). Nos sistemas aquosos, haverá diferentes solubilidades conforme o pH, e, portanto, diferentes precipitados poderão ocorrer para formação dos fosfatos de cálcio (KEMENADE; BRUYN, 1987). Além disso, a formação dos fosfatos de cálcio aumenta gradualmente com a diminuição do pH (na faixa de pH 9-7) e, abaixo de pH 6,5 a quantidade aumenta bruscamente. Em pH próximo a 5,0, há redução na precipitação do fosfato devido ao aumento da acidez do meio (CHOU, 2000).

Tabela 3 – Diferentes fosfatos de cálcio, abreviaturas, fórmulas químicas e razões molares (Ca/P) possíveis de serem formados.

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Razão (Ca/P)
Fosfato tetracálcio (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,0
Hidroxiapatita (OHAp)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1,67
Fosfato tricálcico (α , β) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcio (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,3–1,7
Fosfato dicálcio anidro (DCPA)	CaHPO_4	1,0
Fosfato monocálcio (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5

Fonte: Adaptado de Amjad (1998); Chou (2000); Guastaldi; Aparecida (2010).

Várias formas de fosfatos de cálcio podem estar presentes nas reações entre o cálcio e o fosfato, com transições contínuas entre os vários tipos de cristais. Alguns cristais de fosfatos formados constituem uma estrutura lamelar, composta de plaquetas sobrepostas muito finas da ordem de 1 μm , as quais podem proporcionar uma grande área superficial para a desejável retenção de impurezas (CHOU, 2000).

Segundo Greenwood et al. (2007), a reação de precipitação do fosfato de cálcio é controlada pela reação inicial entre o fosfato solúvel presente (ou adicionado) nas soluções impuras de sacarose e o cálcio livre adicionado, na forma de leite de cal ou sacarato de cálcio, para aumentar o pH natural para valores próximos da neutralidade (Tabela 1) e evitar a inversão da sacarose. Portanto, os fosfatos de cálcio que podem ser formados na clarificação de soluções impuras de sacarose variam em função do pH, verificando-se que, na faixa de pH em que se processa a caleagem (7-8), a maior parte do fosfato dissocia-se como HPO_4^{2-} (Equação 5), o qual reage com íons Ca^{2+} (Equação 3) para a formação do fosfato dicálcico anidro (DCPA) (Equação 7), cuja reação é rápida e se processa mais rapidamente da esquerda para a direita. Embora haja predominância do CaHPO_4 nos precipitados resultantes da caleagem, muitos outros elementos podem ser adsorvidos, como por exemplo, o magnésio, o alumínio, a sílica e, possivelmente, o ferro (DELGADO; CESAR, 1977; MARAFANTE, 1993).



Devido as variações constantes do pH do meio durante o processamento, pode ocorrer a formação de mais fosfatos em diferentes formas. Neste caso, se houver condições de pH acima de 10 poderá haver a formação do fosfato tricálcico (Equação 8), pois este composto se forma quando se têm íons PO_4^{3-} (Equação 6). Porém, a formação deste composto que poderia ser esperada como uma reação complementar e definitiva do processo, não é muito fácil de ocorrer, pois os íons PO_4^{3-} somente aparecem em pH muito alcalino ($\text{pH} \geq 10$), conforme Equação (6), improvável considerando a faixa de pH (Tabela 1) em que se processa a caleagem das soluções impuras de sacarose (DELGADO, CESAR, 1977; MARAFANTE, 1993).

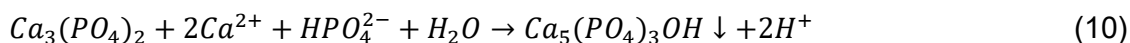


Segundo Chou (2000) a presença de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, conforme Equação (8) pode ser consequência da reação lenta, uma vez que esta substância não é termodinamicamente estável, sob condições normais de processamento durante a clarificação. Além disso, a velocidade com que o equilíbrio químico é alcançado para formação dos fosfatos básicos de cálcio é extremamente lenta. Outro fator, citado por Doherty e Edye (1999), é que na faixa de pH da clarificação, outros fosfatos de cálcio poderão ser formados durante a dissolução intermediária entre o CaHPO_4 (Equação 7) e o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 8).

Segundo Kemenade e Bruyn (1987), a regra geral em sistemas aquosos onde há diferentes modificações da composição e pH do meio, é que existirão diferentes solubilidades e, portanto, diferentes precipitados de fosfato de cálcio poderão ocorrer. A ordem de precipitação é normalmente observada pela regra de fases de *Ostwald*, a qual prevê que a fase termodinamicamente menos estável irá formar precipitado em primeiro lugar, porém as velocidades das reações químicas também deverão ser consideradas. Desta forma, devido às variações de pH durante os processos de fosfatação, também poderá ocorrer a formação do fosfato monocálcico (MCPA) (Equação 9), quando se adiciona o ácido fosfórico numa proporção estequiométrica maior que o hidróxido de cálcio. Este composto poderá ser formado na presença de íons H_2PO_4^- (Equação 4) quando o pH do meio estiver situado entre 2 e 5.



Greenwood et al., 2007 enfatiza que os tipos de fosfatos de cálcio formados são insolúveis em água e são instáveis, podendo passar por uma reação secundária, para formar compostos mais estáveis, como por exemplo, a hidroxiapatita (Equação 10), que pode ocorrer quando se têm os íons Ca^{2+} (Equação 3), íons HPO_4^{2-} (Equação 5) e o composto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 8) presentes simultaneamente no meio em pH de processamento (Tabela 1).



Segundo Chou (2000), a hidroxiapatita (Equação 10) cristaliza-se na forma de agulhas, constituídas por pequenas varetas hexagonais de até 100 μm de comprimento, dependendo das condições operacionais. A estrutura da hidroxiapatita

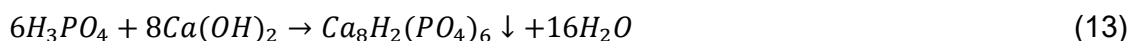
(Equação 10) facilita as substituições catiônicas e aniônicas, sendo referida como capaz de incorporar muitos outros compostos em sua estrutura. Quando há duas unidades na célula unitária hexagonal cristalina da hidroxiapatita, a Equação (10) também poderá incluir a formação do $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Greenwood et al., 2007 e Chou (2000) sugerem que o fosfato octacálcio (Equação 11) também poderá ser formado na clarificação de soluções impuras de sacarose durante os processos de fosfatação e caleagem. É um precipitado insolúvel o qual se constitui em uma mistura de 50% de CaHPO_4 (Equação 6) e 50% de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 7). Portanto, a partir dos dois precipitados formados pelas Equações (7) e (8), também poderá ocorrer uma reação secundária, obtendo-se um composto mais estável, o fosfato octacálcio $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$.



Além das diversas possibilidades de precipitados de fosfato de cálcio formados durante a clarificação de soluções impuras de sacarose pelos processos de fosfatação e caleagem, as reações sempre serão acompanhadas por uma pequena queda no conteúdo de sólidos solúveis (Brix) ocasionado pela geração de moléculas de água. Portanto, com base na premissa citada por Chou (2000), de que o $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ (Equação 11) constitui-se na principal espécie formada durante a clarificação pelos processos de fosfatação e caleagem e partindo da reação de neutralização (ácido-base) do tipo de *Arrhenius*, a reação secundária balanceada poderá ser escrita na forma da Equação (12), a partir da qual se observa a formação de dezesseis moléculas de água.

Além da redução no Brix das soluções impuras de sacarose ocasionada pelas reações de precipitação do fosfato de cálcio, este decréscimo poderá ser ainda maior devido a adição dos agentes clarificantes, os quais geralmente são previamente diluídos para facilitar a dosagem. Contudo, segundo Chou (2000), na prática, a redução no Brix é compensada por perdas de água por evaporação, nas operações subsequentes à clarificação.



Segundo Rein (2013), a concentração de sacarose causa considerável aumento na solubilidade do precipitado de fosfato de cálcio e se reduz com o aumento da temperatura. A elevação da temperatura auxilia na redução da viscosidade do meio, acelera as reações de precipitação e reduz a solubilidade do sal de fosfato de cálcio que, ao contrário de outros sais, é menos solúvel à quente do que à frio.

Uma das razões de dificuldades para a exata compreensão e para o controle da etapa de clarificação de soluções impuras de sacarose se atribui às complexas reações químicas e interações físico-químicas que ocorrem no processo (GREENWOOD et al., 2007). Muitos foram os estudos sobre a importância do fósforo (fosfatos, íons e sais derivados) em caldo de cana com vistas à clarificação, entretanto, poucos são os relatos do mecanismo de participação deste componente nas reações. Por outro lado, a maior parte do fósforo é removida do caldo de cana pelo processo de caleagem, devido à formação do precipitado, atingindo cerca de 80 a 90% de remoção quando o pH atinge 7,5. Os outros 10 a 20% de fosfatos permanecem no caldo clarificado associados a compostos orgânicos. Além disso, é provável que pelo efeito de hidrólise, algum fosfato precipite durante o transcorrer do processo de clarificação (DELGADO, CESAR, 1977; MARAFANTE, 1993). Não há relatos sobre a proporção de remoção de fosfatos do xarope (caldo concentrado) e da calda de açúcar cristal dissolvido em água.

Neste contexto, a formação de um ou outro precipitado de fosfato de cálcio é função das condições do meio (pH, composição química, força iônica) que está diretamente relacionado à quantidade de íons cálcio e íons fosfato disponíveis no meio para formação do precipitado. Além disso, o tamanho, a estrutura, a taxa de formação e a estabilidade do precipitado de fosfato de cálcio também estão diretamente relacionados à forma como é realizada a dosagem (antes, depois, junto ou intercalado) desses compostos no processo de clarificação. Apesar de existirem várias possibilidades de formação de diferentes fosfatos de cálcio, os processos de caleagem e fosfatação são baseados na correção do pH das soluções para próximo à neutralidade e formação do principal precipitado de fosfato de cálcio na clarificação.

7 PROCESSOS COMPLEMENTARES PARA A CLARIFICAÇÃO

Embora a formação do precipitado de fosfato de cálcio tenha predominância na clarificação de soluções impuras de sacarose pelos processos de caleagem e

fosfatação, outras técnicas são vastamente aplicadas para auxiliar na remoção de compostos não açúcares presentes nas soluções impuras de sacarose. As técnicas atualmente utilizadas pelas usinas sucroenergéticas e refinarias promovem mudanças nas cargas superficiais dos compostos não açúcares, promovendo a coagulação e posteriormente a floculação, facilitando a separação do meio líquido. Estes compostos formam novas estruturas de flocos maiores e mais densos (“floculação secundária”) pela união (ou captura) pelos precipitados de fosfato de cálcio formados (“floculação primária”) pelos processos de caleagem e fosfatação. Estes métodos complementares à clarificação auxiliam na separação sólido-líquido, para posteriormente serem removidos por operações unitárias convencionais, como sedimentação, decantação, flotação ou filtração (REIN, 2007).

Muitos autores (ALBUQUERQUE, 2009; BENNETT, 1975; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; GREENWOOD et al., 2007; REIN, 2013) relatam que na clarificação podem ocorrer duas floculações simultâneas. A primeira floculação (“floculação primária”) ocorre pela precipitação de fosfato de cálcio pelos processos de caleagem e fosfatação (ou pelos fosfatos inorgânicos naturalmente presentes no caldo de cana) e a segunda floculação (“floculação secundária”) pela introdução de *polímeros aniônicos* lineares sintéticos à base de acrilamida e acrilato de sódio, denominados poliacrilamida, a qual se comporta como uma “rede” frouxa de várias subunidades entrelaçadas devido ao elevado teor de acrilato de sódio (alta concentração de cargas negativas). Segundo Bennett (1975), a analogia de “rede” pode ser estendida como uma união de flocos primários de fosfato de cálcio para formarem os flocos secundários, de 10 a 1.000 vezes maiores em tamanho que os flocos primários.

O último mecanismo da clarificação, a fim de desestabilizar as dispersões coloidais e remover as partículas coloidais presentes nas soluções impuras de sacarose é a redução do grau de hidratação dos compostos hidrofílicos, como por exemplo, as proteínas, que pode ocorrer pela adição de surfactantes (agentes tensoativos) catiônicos ou simplesmente por aquecimento até à ebulição (CHOU, 2000). O grau de hidratação dos compostos hidrofílicos poderá ser reduzido pela adsorção da cadeia apolar de hidrocarbonetos dos surfactantes catiônicos (tipicamente polímeros de poliamina), os quais desidratam o coloide hidrofílico ao competir com a água de hidratação, deslocando a molécula água da superfície da partícula, tornando-o hidrofóbico (COPERSUCAR, [199-?]; PASHLEY, KARAMAN,

2004). No aquecimento até a ebulição, a precipitação de componentes proteicos ocorre devido às partículas estarem menos hidratadas, serem desnaturadas e depositadas sobre as superfícies das partículas, tornando-as instáveis (BENNETT, 1975).

A redução do grau de hidratação por aquecimento é alcançada somente para o caldo de cana, devido à baixa concentração de sólidos solúveis (12–18 °Brix), o que permite seu aquecimento até 103–105°C durante a clarificação. Para o xarope e para a calda de açúcar cristal, a redução do grau de hidratação por aquecimento não é possível devido à alta viscosidade das soluções (60–70 °Brix), que por sua vez poderá desencadear um conjunto de reações complexas com a formação de compostos escuros e prejudiciais à clarificação. Portanto, a redução do grau de hidratação pela adição de surfactantes catiônicos é restrita às refinarias e por algumas usinas sucroenergéticas para auxiliar na clarificação por flotação da calda de açúcar e xarope, respectivamente. Segundo Holmberg et al. (2002), em quase todos os processos de flotação, o desenvolvimento seletivo de hidrofobicidade das partículas é conseguido por adsorção de surfactantes para tornar as superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas, facilitando assim a aglomeração com microbolhas de ar inseridas no processo, devido à carga líquida negativa, ocasionada pela adsorção de íons negativos.

Experimentos laboratoriais (Figura 1) mostraram que, tanto para o caldo de cana quanto para a calda de açúcar cristal, o comportamento das partículas coloidais é diferente, e, portanto, há necessidade de tratamentos químicos distintos durante as etapas de clarificação. Para o caldo de cana, o ponto de menor estabilidade (ponto isoelétrico, onde as cargas são nulas) poderá ser alcançado apenas pela introdução do polímero aniônico de poliacrilamida, considerando que o aumento de íons Ca^{2+} , pela adição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não proporciona uma redução do valor negativo do potencial zeta (Figura 1). Diferentemente para a calda de açúcar cristal, o ponto de menor estabilidade para as partículas coloidais, segundo Crema Cruz (2016), é conseguido pela adição de surfactantes catiônicos (150 à 225 ppm).

Segundo Bennett (1975), quando a poliacrilamida é dissolvida em água pura, os únicos íons inorgânicos presentes são os íons positivos de sódio (Na^+) e, devido à repulsão mútua das cargas negativas das unidades de acrilato de sódio, a jusante da cadeia, estas tendem a adotar sua configuração mais estendida e as unidades de monômeros de acrilato de sódio estarão mais livremente disponível para a ligação

com as impurezas. Holmberg et al. (2002) enfatiza que sua adsorção depende da natureza e dos sítios energéticos presentes nas superfícies das partículas coloidais, como por exemplo, da interação ácido-base. Portanto, a redução do potencial zeta poderá ser auxiliada pela adsorção de íons positivos de sódio (Na^+) presentes no polímero de poliacrilamida.

8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os mecanismos físicos e químicos envolvidos na precipitação de fosfatos de cálcio durante os processos de caleagem e fosfatação de soluções impuras de sacarose (caldo, xarope e calda de açúcar cristal) são de suma importância para o entendimento da separação sólido-líquido durante as etapas de clarificação nas usinas açucareiras e refinarias brasileiras. Foi intuito do presente estudo, ter clareza nesses mecanismos envolvidos no processo industrial.

Uma boa clarificação de soluções impuras de sacarose deve ser baseada na composição de fosfatos orgânicos presentes (ou adicionados) na matéria prima a ser tratada e principalmente em como são conduzidos os processos de caleagem e fosfatação. Diferentes autores pressupõem a formação de determinados fosfatos, mas na realidade, são diversas as possibilidades, com diferentes estruturas, solubilidades e outras características. Desta forma, um rigoroso controle do pH no processo industrial, desde a adição de leite de cal ou sacarato ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4), pode proporcionar um melhor controle na formação dos fosfatos. Assim, o acerto do pH ideal para cada solução proporcionaria a formação de espécies de fosfatos menos solúveis desejáveis e por consequência, um maior desempenho no processo subsequente de separação sólido-líquido, com a obtenção de soluções mais puras em sacarose.

Variações no pH podem proporcionar a formação de diversos tipos de fosfatos, dificultando a separação do meio líquido devido à maior solubilidade em pH mais ácido (ou mais alcalino). Além disso, as reações decorrentes podem ser acompanhadas por queda no teor de sólidos solúveis (Brix) devido à formação de moléculas de água, ocasionando um aumento no consumo de energia para que a água formada seja evaporada nas etapas subsequentes à clarificação. Outro fator de grande importância, é que alguns desses fosfatos podem passar sem separação pelas várias etapas

industriais e permanecer no produto final, e, posteriormente serem detectados por análises físico-químicas.

O conhecimento das reações químicas que ocorrem nos processos de caleagem e fosfatação junto com os processos complementares de clarificação (adição de agentes floclulantes e surfactantes) também contribuem para o melhor entendimento e controle de toda a clarificação das soluções impuras de sacarose. De modo sucinto, a clarificação baseia-se na precipitação de fosfatos de cálcio (floculação primária) e na formação de novas estruturas (aglomerados) a partir da união de compostos não açúcares aos precipitados de fosfatos de cálcio (floculação secundária). Há boa e vasta experiência prática acumulada no setor, mas ainda são necessárias pesquisas a fim de se alcançar a máxima complexação entre os não açúcares e os fosfatos formados nas diversas etapas de clarificação do caldo, xarope ou calda de açúcar cristal.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMJAD, Z. **Calcium Phosphates in biological and industrial systems**. Boston: Kluwer Academic Publisher, 1998. 515 p.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química: fundamentos**. Tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Oswaldo Esteves Barcia. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Melho Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v. 2.

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

BENNETT, M. C. Flocculation technology in sugar manufacture. **Sugar Ind. Technol.**, n. 34, p. 22–33, 1975.

BRASIL, 2015. Regulamento Técnico do Açúcar. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Disponível em: <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/62858019/dou-secao-1-11-12-2013-pg-6>. Acesso em: 06 dez 2015.

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.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007515>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

Chen, J. C. P.; Chou, C. C. Cane Sugar Handbook: A Manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12th 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.

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.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2012. 423 p.

DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiros” – ESALQ, 1977. v. 1.

DOHERTY, W. O. S.; EDYE, L. A. An overview on the chemistry of clarification of cane sugar juice. **Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.**, Mackay, n. 21, p. 381–388, 1999.

DOHERTY, W. O. S. Improved Sugar Cane Juice Clarification by Understanding Calcium Oxide-Phosphate-Sucrose Systems. **J. Agric. Food Chem.**, n. 59, p. 1829–1836, 2011.

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. **J. Colloid Interface Sci.**, n. 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. **Handbook of Cane Sugar Engineering**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 1986. 1166 p.

KEMENADE, V. M. J. J. M.; BRUYN, P. L. A Kinetic Study of Precipitation from Supersaturated Calcium Phosphate Solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 118, n. 2, p. 564–585, Aug. 1987.

LEHNINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. cap. 2, p. 48–74.

MALMBERG, C. G.; MARYOTT, A. A. Dielectric Constants of Aqueous Solutions of Dextrose and Sucrose. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, v. 45, n. 4, p. 299–303, 1950.

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. *Energy Sources*, Part A., 2009. 31: 66–75.

MATHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose: properties and applications**. London: Blackie Academic and Professional. 1995. 294 p.

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

NASCIMENTO, R. F.; ALVES DE LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C.. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

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

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Australia: J. Wiley, 2004. 188 p.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**. Berlim: Bartens, 2007. 768 p.

_____. **Engenharia do Açúcar de Cana**. Tradução César Miranda e Ericson Marino. Berlim: Bartens, 2013. 872 p.

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

RODRÍGUEZ, A. A. R. **Procesos de elaboración de Azúcar y Etanol de La Caña**. 2. ed. Cali: Universidad del Valle, Unidad de Artes Gráficas de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, 2009.

*RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. v. 1.*

*RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2008. v. 2.*

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. v. 1.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. Mestre Jou, 1981.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÕES GERAIS DA TESE

Os resultados obtidos mostraram-se promissores, uma vez que o caldo clarificado (por caleagem simples, fosfatação, floculação e sedimentação) com o auxílio do extrato de tanino de Acácia Negra apresentou valores de cor e turbidez significativamente melhores do que os alcançados por outros tratamentos, incluindo tratamentos convencionais, além de aumentar a remoção da dureza e de polissacarídeos (amido e dextrana).

O extrato de tanino de Acácia Negra também apresentou bom desempenho como auxiliar de clarificação de xarope de cana-de-açúcar, por flotação com ar disperso, com redução na cor e nos teores de amido e dextrana no xarope clarificado. Apesar da clarificação do xarope usando a flotação por ar disperso não ser um processo que concorra diretamente com a sulfitação do caldo de cana, acredita-se que sua aplicação associada com a utilização do extrato de tanino de Acácia Negra possa viabilizar o processo de fabricação de açúcar branco sem a utilização do dióxido de enxofre, o qual apresenta restrições por ter características alergênicas e aumentar os custos industriais.

A adaptação de uma planta industrial para utilização de tanino de Acácia Negra como auxiliar de clarificação de caldo e xarope seria mais simples do que outros processos alternativos, como a carbonatação e a ozonização de caldo, ou a sulfitação e a carbo-flotação de xarope. A adição do extrato de tanino no processo tradicional de caleagem simples ou na flotação de xarope por ar disperso poderia ser introduzida sem alterar parâmetros usuais do processo, como pH e dosagem de floculante aniônico.

As dosagens de extrato de tanino de Acácia Negra aplicadas nos tratamentos conduzidos no presente estudo foram significativamente menores do que as dosagens de agentes de clarificação tradicionais, como o SO₂, condição que pode viabilizar a sua utilização. Contudo, sendo o extrato de tanino um agente de custo unitário mais elevado do que outros insumos tradicionais disponíveis no mercado, uma análise econômica aprofundada deve ser realizada, levando em consideração os possíveis ganhos de qualidade, produtividade e mercado, além da redução de custos com a

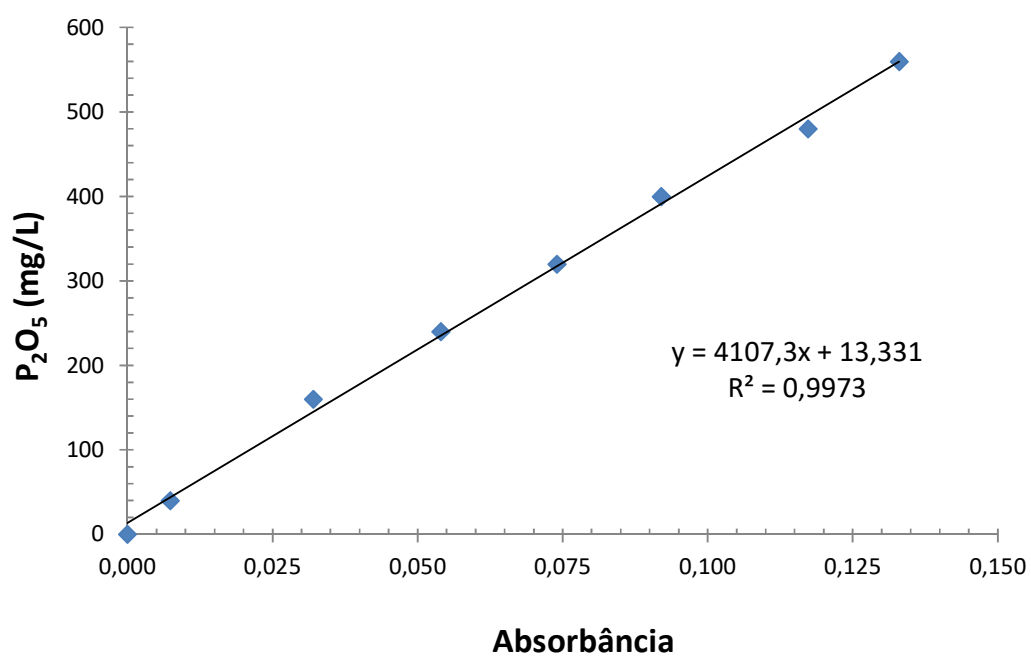
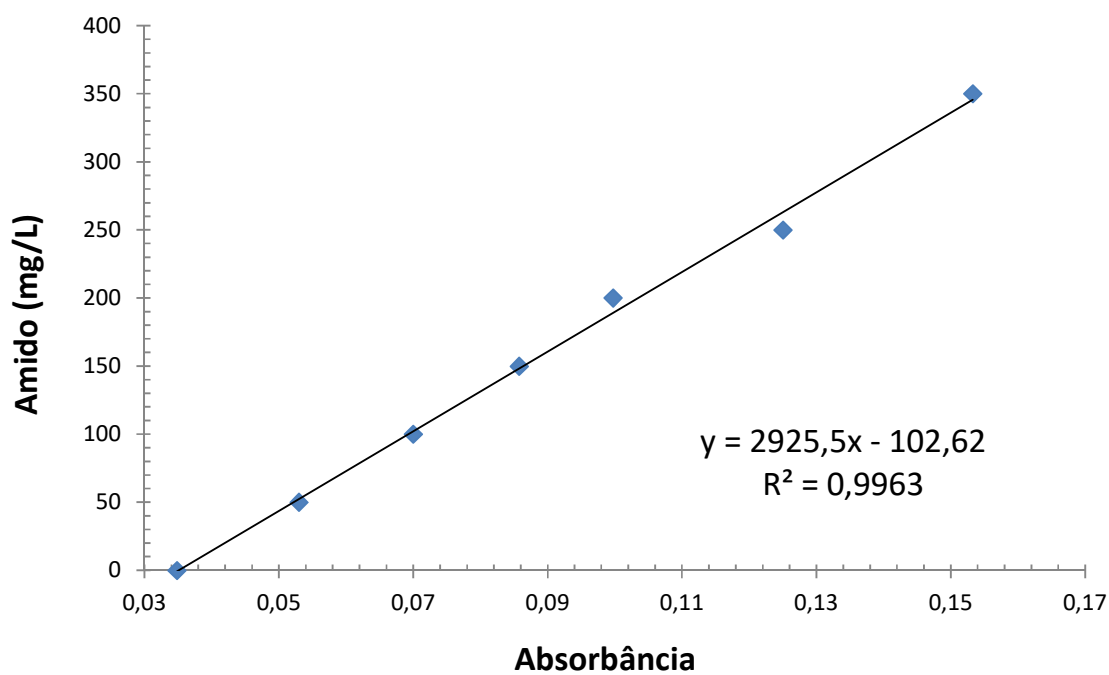
manutenção da planta industrial que, tradicionalmente, sofre com os efeitos corrosivos causados pelos compostos derivados do enxofre.

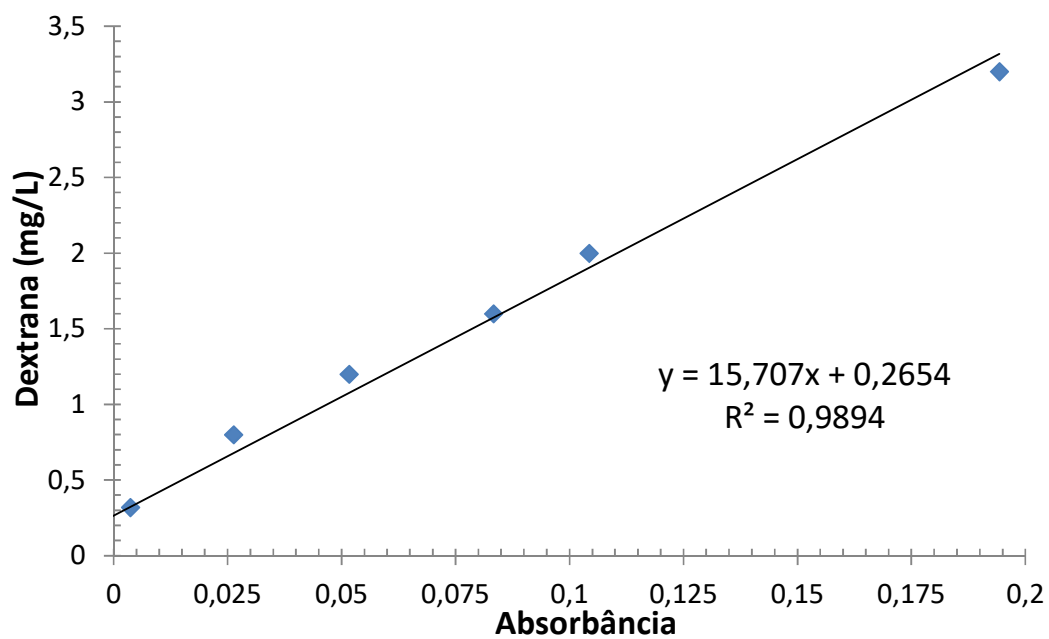
CAPÍTULO 8

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Investigar o uso do extrato de tanino na clarificação de caldo de cana em combinação com outros insumos químicos passíveis de serem utilizados como auxiliares de clarificação e outras tecnologias, visando analisar possíveis interferências e/ou melhorias operacionais nos processos, adequações quanto à melhor forma de uso e etapa do processo a ser adicionado o extrato de tanino, bem como analisar produtos intermediários obtidos e os custos operacionais.
- ✓ Analisar os efeitos do uso do extrato de tanino na clarificação do caldo e do xarope sobre as características de cor e escurecimento durante a estocagem do caldo e/ou xarope em comparação com os processos tradicionais sem adição de tanino.
- ✓ Estudar comparativamente a flotação por ar disperso e a flotação por ar dissolvido na clarificação do xarope, quanto ao uso do extrato de tanino e quanto às condições operacionais, visando analisar o desempenho e a viabilidade técnica e econômica dessas tecnologias.
- ✓ Quantificar o residual de tanino presente no caldo e no xarope após o tratamento e verificar se este residual pode prejudicar o processo de fermentação alcoólica, caso venham a ser utilizados com esta finalidade.
- ✓ Realizar testes em planta industrial, visando o tratamento do caldo e/ou xarope com extrato de tanino, a fim de quantificar o residual de tanino presente no mel residual do processo de fabricação de açúcar, e avaliar se a quantidade observada pode prejudicar o processo de fermentação alcoólica, caso este mel venha a ser utilizado com esta finalidade.
- ✓ Realizar testes em planta industrial de modo a verificar se o açúcar produzido a partir de caldo ou xarope tratado com extrato de tanino apresentará residual de tanino, e, eventualmente, avaliar quanto a possíveis reações de escurecimento durante o período de estocagem do açúcar final obtido.
- ✓ Realizar testes em planta industrial de modo a verificar se a aplicação de tanino como auxiliar de clarificação de caldo pode alterar as características do lodo obtido nos decantadores, prejudicando a filtração do mesmo. Verificar ainda se sua utilização pode trazer dificuldades no peneiramento do caldo clarificado.

- ✓ Em usinas que utilizam filtros de xarope, realizar testes em planta de modo a verificar se a aplicação de tanino como auxiliar de clarificação de xarope pode alterar as características do xarope clarificado obtido, prejudicando a filtração do mesmo.
- ✓ Otimizar o desempenho do extrato de tanino na remoção de dureza, amido e dextrana do caldo tratado para fabricação de açúcar.

APÊNDICE A**CURVAS DE CALIBRAÇÃO****A.1 – Curva de calibração para determinação de P_2O_5 .****A.2 – Curva de calibração para determinação de amido**

A.3 – Curva de calibração para determinação de dextrana

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, ____/____/____

Assinatura do autor