



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

Leandra Cristina Crema Cruz

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

São José do Rio Preto
2017

Leandra Cristina Crema Cruz

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

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – DS

Orientador: Prof. Dr. Roger Darros Barbosa

São José do Rio Preto
2017

Crema-Cruz, Leandra Cristina.

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

Orientador: Roger Darros Barbosa

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

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

CDU – 637.146

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

Leandra Cristina Crema Cruz

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

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutora em Engenharia de
Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Alimentos, do
Instituto de Biociências, Letras e Ciências
Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio
Preto.

Financiadora: CAPES – DS

Comissão Examinadora

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

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

Prof^a. Dr^a. Lina María Grajales Agudelo
UFT – Palmas

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi
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
11 de julho de 2017

Dedico este trabalho aos meus amores incondicionais...

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

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

Amo todos vocês!

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

À Skill Química, representada pelo Sr. Henrique e Sra. Renata, pelas informações e amostras fornecidas da linha Flonex[®] (SNF Floerger).

À Brenntag Química Brasil representada pelo Sra. Rosimeire Salles P. Harada, pelas informações e amostras fornecidas do Praestol^{TM®} da linha Solenis;

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

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

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

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

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

RESUMO

A flotação por ar dissolvido (FAD) tem sido aplicada como auxiliar no processo de clarificação da calda de açúcar cristal dissolvido em água nas refinarias brasileiras. Contudo, dados sobre a efetividade do processo ainda são bastante escassos, sendo necessário o aprimoramento e desenvolvimento de novas técnicas para melhorar a eficiência da clarificação. Foi desenvolvida uma técnica de amostragem e aquisição de imagem em tempo real durante o processo de separação das fases (clarificado e flotado), combinando microscopia e análise digital, para a análise da distribuição de tamanho das microbolhas e aglomerados formados, a qual demonstrou ser eficaz na detecção dos objetos circulares (microbolhas) e irregulares (aglomerados). O tamanho (25 a 45 μm) e a quantidade das microbolhas (6 a 36 microbolhas mm^{-2}) aumentaram com o aumento da pressão (495, 695 e 895 kPa) e altura na coluna de separação de fases (0,045, 0,090, 0,135, 0,180 e 0,225 m), favorecendo a clarificação por FAD. A eficiência da clarificação por FAD da calda de açúcar com diferentes graus de impurezas (99,8 e 99,1°Z) foi avaliada com base na análise das variáveis operacionais: agentes auxiliares de clarificação em diferentes dosagens, como o ácido fosfórico, hidróxido de cálcio, um surfactante catiônico, três floclulantes aniônicos, cinco diferentes temperaturas (25, 40, 55, 70 e 85°C), e, em condições fixas de concentração de sólidos solúveis da calda (65°Brix) e condições do saturador (895 kPa e 300 s de agitação mecânica). As respostas aos tratamentos foram analisadas em termos de cor, turbidez, filtrabilidade, cinzas condutimétricas, tempo de separação de fases e volume de flotado. As melhores condições operacionais para a FAD para a clarificação da calda de açúcar cristal especial (99,8°Z) foram obtidas na temperatura de 70°C, 600 ppm do H_3PO_4 , 5°Be do sacarato de cálcio para correção do pH a 7,3, 150 ppm do surfactante catiônico Flonex[®] 7080 SI e 5 ppm do floclulante aniônico Flonex[®] 9051 SI, proporcionando excelentes resultados de cor (75,2% de redução), turbidez (81,6% de redução), filtrabilidade (41,8% de aumento), cinzas condutimétricas (32,6% de aumento), tempo de separação de fases (clarificado e flotado) (1800 s) e baixo volume de flotado (328 mL). Na

clarificação da calda de açúcar cristal bruto *VHP* (99,1°Z) a 40°C, contendo maior teor de impurezas e coloração, aplicando a mesma dosagem de H₃PO₄ (600 ppm) e sacarato de cálcio (5°Be), as melhores condições ocorreram em maior dosagem do surfactante catiônico (525 ppm) e do floculante aniônico (10 ppm), com menores reduções de cor e turbidez. O potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas também foram investigados, na ausência e presença dos agentes clarificantes, e os resultados demonstraram mudanças nas propriedades superficiais das partículas coloidais, considerável aumento na adsorção das cargas positivas do surfactante catiônico com o aumento da pureza em sacarose nas caldas de açúcar avaliadas. A máxima aglomeração de partículas foram obtidas próximas do ponto de maior instabilidade (+3,5 mV), com aumento significativo no tamanho das partículas (de 0,176 para 1,663 µm), para a calda de açúcar especial, nas melhores condições operacionais, observando-se grandes diferenças nos tamanhos das partículas formadas sem flotação (1,663 µm) e dos aglomerados formados na clarificação por flotação (140 µm). Os resultados demonstraram que a eficiência da clarificação da calda de açúcar está diretamente relacionada com a composição do açúcar cristal usado como matéria prima e com os tratamentos físico-químicos aplicados para auxiliar o processo de clarificação por FAD. Sugere-se que as operações de refino sejam otimizadas em função da matéria prima, adequando-se às condições operacionais e aos agentes auxiliares de clarificação, para proporcionar redução nos custos industriais e melhor qualidade do açúcar final produzido.

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

ABSTRACT

Dissolved air flotation (FAD) has been applied as an auxiliary step in the clarification process of crude crystal sugar dissolved in water in Brazilian refineries. However, data on the effectiveness of the process are still very scarce, and it is necessary to improve and develop new techniques for better clarification efficiency. A technique for real time image sampling and acquisition during phase separation (clarified and floated particles) was developed, combining microscopy and digital analysis for the size distribution of microbubbles and formed clusters, which proved to be effective in the detection of circular (microbubbles) and irregular objects (agglomerates). The size (25 a 45 μm) and the number of the microbubbles (6 a 36 bubbles mm^{-2}) increased with increasing pressure (495, 695 and 895 kPa) and with the height of the phase separation column (0.045, 0.090, 0.135, 0.180 and 0.225 m), favoring FAD clarification. The efficiency of the FAD clarification of sugar syrup with different degrees of impurities (99.8 and 99.1°Z) was evaluated based on the analysis of the operational variables: clarifying auxiliary agents in different dosages, such as phosphoric acid, calcium hydroxide, a cationic surfactant, three anionic flocculants, five different temperatures (25, 40, 55, 70 and 85°C), at fixed conditions of syrup soluble solids concentration of 65°Brix, pressure and saturator conditions (895 kPa and 300 s of mechanical agitation). The responses to the treatments were analyzed in terms of color, turbidity, filtrability, conductivity ash, separation time and the floating floc blanket volume. The best operating conditions for the clarification of the sugar syrup, made from special crystal sugar (99,8°Z) dissolved in water, were obtained at the temperature of 70°C, 600 ppm H_3PO_4 , pH adjusted to 7.3 using 5°Be of calcium saccharate, 150 ppm of the cationic surfactant Flonex[®] 7080 SI and 5 ppm of anionic flocculant Flonex[®] 9051 SI, resulting in 75.2% color reduction, 81.6% turbidity reduction, 41.8% increase on filtrability, 32.6% increase on conductivity ash, phase (clarified syrup and floating flocs) separation time (1800 s) and floating floc blanket volume (328 mL). For the sugar syrup, made from VHP crude crystal sugar (99,1°Z) dissolved in water, containing higher contents of impurities and color, at 40°C, and at the same dosage of H_3PO_4

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

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

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

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

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

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

Figura 49	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	155
Figura 50	Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	156
Figura 51	Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	160
Figura 52	Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	161
Figura 53	Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio. .	161
Figura 54	Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	162
Figura 55	Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	163
Figura 56	Cinzas condutimétricas da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex [®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	166
Figura 57	Cor ICUMSA da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex [®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	167
Figura 58	Turbidez da Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex [®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.	168

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

LISTA DE TABELAS

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

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

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

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

LISTA DE LETRAS GREGAS

ε	Eficiência média da clarificação pelo processo FAD	(%)
Θ	Ângulo de contato	(adimensional)
μ	Viscosidade dinâmica do líquido	(kg m ⁻¹ s ⁻¹)
ξ	Potencial <i>zeta</i>	(mV)
ρ_g	Densidade do gás	(kg m ⁻³)
ρ_l	Densidade do líquido	(kg m ⁻³)
Φ	Diâmetro	(μm)

SUMÁRIO

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Esta pesquisa ocorreu como seqüência dos estudos do processo FAD, desenvolvido na dissertação de mestrado (processo FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, nº 2010/03103-7), defendida em 13 de julho de 2012, no qual foram determinadas as principais variáveis da FAD (pressão, temperatura, tempo de agitação mecânica e dosagem do surfactante catiônico) para a clarificação da calda de açúcar para a produção de açúcar refinado, por meio do monitoramento do grau de clarificação, baseado nos parâmetros físico-químicos de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez e filtrabilidade (CREMA, 2012). Na presente proposição, foram explorados outros agentes clarificantes (ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de cálcio e polímeros floculantes aniônicos à base de poliacrilamida), para determinar as melhores dosagens destes agentes auxiliares e compreender os mecanismos de ação visando a otimização do processo de clarificação pela FAD.

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

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar as melhores condições operacionais para a clarificação da calda de açúcar cristal dissolvido em água e avaliar e caracterizar a distribuição de tamanho das partículas, microbolhas e aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados durante o processo de flotação com ar dissolvido (FAD).

2.2 Objetivos específicos

❖ Desenvolver uma técnica de amostragem da calda de açúcar durante a etapa de separação de fases no processo de flotação e análise baseada na aquisição em tempo real e no processamento digital de imagens para avaliação e caracterização da distribuição de tamanho das microbolhas geradas pelo processo FAD sem adição de agentes clarificantes (coagulantes, surfactantes e floculantes), em função da pressão e posição na coluna de separação de fases.

❖ Avaliar o processo de clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD, com base nos parâmetros físico-químicos de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez, filtrabilidade, tempo de flotação e volume de flotado para determinar as melhores condições operacionais quanto à temperatura e dosagem (concentração) dos agentes clarificantes.

❖ Determinar o potencial zeta, condutividade elétrica e tamanho das partículas presentes na calda de açúcar cristal dissolvido, na ausência e presença dos agentes clarificantes, antes do processo de clarificação por FAD.

❖ Avaliar e caracterizar a distribuição de tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados no meio líquido pelo processo FAD em tempo real, em função da posição na coluna de separação de fases, na melhor condição de pressão, temperatura e dosagens dos agentes clarificantes para a clarificação da calda de açúcar.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na agroindústria da cana-de-açúcar a composição da matéria-prima, e a compreensão das propriedades químicas e reações envolvidas de seus componentes durante as etapas de produção são essenciais para estabelecer uma tecnologia flexível e eficiente e, principalmente, para obter rendimentos econômicos satisfatórios no processo de refino do açúcar cristal bruto a partir da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*).

Soluções impuras de sacarose obtidas a partir da cana de açúcar (caldo de cana, caldo concentrado denominado “xarope” e açúcar cristal dissolvido em água denominado “calda de açúcar”) são misturas complexas e os processos de separação da sacarose dos não açúcares, considerados impurezas, são os principais objetivos nas usinas sucroenergéticas e refinarias, que desejam produzir açúcares mais puros em sacarose, com baixos custos e perda mínima durante o processo de produção. Foram desenvolvidas estratégias ao longo dos últimos séculos para atingir esses objetivos (em uso comercial ou não), utilizando (i) agentes químicos, como o anidrido sulfuroso (sulfitação), hidróxido de cálcio (caleagem), ácido fosfórico (fosfatação); (ii) agentes bioquímicos, como enzima amilase e dextranase (enzimação) e; (iii) processos físicos, como a filtração, sedimentação, decantação, aeração, flotação, centrifugação, ultrafiltração, afinação, recristalização, filtração por resina de troca iônica, carvão ativado e ozonização.

Neste capítulo são apresentadas as principais informações relacionados aos açúcares cristais (Branco e Bruto) utilizados como matéria prima pelas refinarias brasileiras, o processo convencional de produção de açúcar refinado, os principais processos aplicados para a clarificação da calda de açúcar, as reações físico-químicas desejadas e indesejadas durante o processo de produção, e os principais processos aplicados para a desestabilização e remoção de impurezas (não açúcares), por meio da coagulação, floculação e flotação.

3.1 Principais componentes químicos do caldo extraído da cana-de-açúcar e da calda de açúcar

A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), um dissacarídeo, é o principal açúcar encontrado na composição do caldo extraído da cana-de-açúcar (Tabela 1), composta por duas unidades de

monossacarídeos (glucose e frutose), que por sua vez são compostos por seis átomos de carbono (hexoxes) os quais possuem a mesma fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$). Todos os demais componentes presentes no caldo de cana são denominados não açúcares (REIN, 2013).

Tabela 1– Principais componentes do caldo de cana-de-açúcar em relação aos sólidos.

Componente do Caldo	Sólidos (%)
1. Açúcares	75 a 93
Sacarose	70 a 91
Glucose	2 a 4
Frutose	2 a 4
2. Não açúcares	11 a 25
Sais	3 a 5
Ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
Ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
Aminoácidos	0,5 a 2,5
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,6
Ceras e gorduras	0,05 a 0,15
Substâncias corantes vegetais e outras	3,0 a 5,0

Fonte: Adaptado de Gillett (1969); Meade (1963); Meade, Chen (1977).

O caldo extraído da cana-de-açúcar pode ser definido como um material polidisperso, constituído de partículas com vários graus de dispersão coloidal com diferentes tamanhos e composição heterogênea (Tabela 2), incluindo-se desde partículas grosseiras de até 2 mm, até íons menores que 0,5 μm (CHEN, CHOU, 1993; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999).

Os componentes solúveis do caldo de cana incluem a sacarose, glucose, frutose, proteínas, oligossacarídeos, polissacarídeos, ácidos orgânicos, aminoácidos e sais. O material em suspensão consiste em bagacilho, terra, areia, argila, amido, ceras, gorduras e gomas. As quantidades relativas de ambas as fases dependem da variedade, grau de maturação e da condição da planta, tipo de solo e do método de colheita. Em geral, a composição da fase dispersa não é extremamente importante para a etapa de clarificação, ou seja, a natureza e o estado da superfície das partículas em suspensão e coloides é que determinam o comportamento global do caldo de cana na clarificação (DOHERTY, 2011; DOHERTY, EDYE, 1999).

As dispersões grosseiras do caldo recém-extraído das moendas (Tabela 2) são separadas com facilidade, utilizando-se um sistema de peneiragem ou filtração. As dispersões coloidais, moleculares e iônicas são separadas, tanto quanto possível, utilizando-se diversos processos físico-químicos (fosfatação, caleagem, sulfitação, etc.) durante a etapa de clarificação, com o objetivo de promover a desestabilização do sistema disperso, formação de flocos e posteriormente a separação sólido-líquido por sedimentação ou flotação. De qualquer forma, após o peneiramento ou filtração, o caldo mostra os mesmos componentes da matéria prima que lhe deu origem, a menos do conteúdo de sólidos suspensos (partículas grosseiras). Ocorrem, evidentemente, modificações quanto à proporção, pois nem todos os componentes da cana são extraídos integralmente pelas moendas (DELGADO, CESAR, 1977).

Tabela 2 – Classificação das partículas dispersas no caldo de cana-de-açúcar.

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

Fonte: Adaptado de Cooperativa de Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado De São Paulo (COPERSUCAR), [199-?]; Delgado, Cesar (1977).

Os coloides são partículas finamente divididas com dimensão média entre 0,001 a 1 μm (Tabela 2). De acordo com sua afinidade com o meio líquido, os coloides distinguem-se por duas classes, de acordo com Copersucar ([199-?]) e Holmberg et al. (2002):

- a) coloides hidrofílicos (liofílicos) são dispersões macromoleculares de polímeros orgânicos de alto peso molecular (proteínas), em que há uma forte afinidade da fase dispersa pelo meio aquoso, podendo apresentar cargas positivas, negativas ou não apresentarem cargas. Esses materiais possuem uma camada de moléculas de água absorvidas, o que dificulta a complexação;

b) coloides hidrofóbicos (liofóbicos) são dispersões de partículas que possuem pouca afinidade com o meio por estarem dispersos e por terem seu tamanho reduzido, podendo apresentar cargas positivas ou negativas. Devido às cargas opostas e por serem menos hidratados, permanecem em dispersões, porém, têm tendência de associarem-se com materiais oleosos ou à base de hidrocarbonetos. Os coloides carregados negativamente são os mais fáceis de complexar. Nesta classe está a maioria dos compostos inorgânicos como partículas metálicas de certos hidróxidos.

A quantidade de partículas coloidais presente no caldo de cana é dependente do tipo de extração (moenda ou difusor) e carga microbiana que acompanha o caldo de cana durante o processamento. Esses fatores podem favorecer a aparição de substâncias coloidais, as quais retardam a sedimentação de partículas. Essas partículas coloidais apresentam diferentes faixas de tamanhos e composição química heterogênea, contendo desde íons até partículas grosseiras, e são classificadas de acordo com seu tamanho, percentuais em peso e carga elétrica (CASTRO, ANDRADE, 2007; COPERSUCAR, [199-?]; MATHUR, 1975), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3– Concentração de cátions e ânions no caldo de cana.

	Constituinte	Peso (%)
Cátions	Potássio (K ₂ O)	0,77 - 1,31
	Sódio (Na ₂ O)	0,01 - 0,04
	Cálcio (Ca)	0,24 - 0,48
	Magnésio (MgO)	0,10 - 0,39
	Ferro (Fe ₂ O ₃)	0,006 - 0,04
	Alumínio (Al ₂ O ₃)	0,005 - 0,17
	Cobre (CuO)	0,002 - 0,003
	Zinco (ZnO)	0,003 - 0,012
	Manganês (MnO)	0,007
	Cobalto (CoO)	0,00007
	Sílica (SiO ₂)	0,016 - 0,101
Ânions	Cloreto (Cl)	0,16 - 0,27
	Fosfato (P ₂ O ₅)	0,14 - 0,40
	Sulfato (SO ₃)	0,17 - 0,52

Fonte: Adaptado de Walford (1996).

Cor é um termo genérico empregado para cobrir uma faixa ampla de componentes corantes que contribuem para a cor do açúcar cristal a partir da cana-de-açúcar. A natureza química dos corantes é extremamente complexa. A presença de cor é procedente da própria cana-de-açúcar (pigmentos naturais vegetais inerentes à estrutura da planta) e uma parte é formada, durante o processamento devido às condições de temperaturas elevadas e pH que combinam com alguns compostos não açúcares (aminoácidos, ferro, amina, açúcares redutores, etc.) produzindo compostos de coloração escura e com massas moleculares variáveis (caramelização, reação de *Maillard*, produtos enzimáticos e de degradação alcalina, etc.) denominados de precursores de cor (CHOU, 2000; CORTÉS, 2007; REIN, 2013).

A medida exata da quantidade de substâncias corantes provenientes da cana-de-açúcar e que ainda permanecem no açúcar cristal é de difícil determinação, pois existem muitos fatores que devem ser considerados, como por exemplo, a composição do caldo de cana, que é função exclusivamente da variedade, maturação, condição da planta, tipo de solo, métodos de colheita e extração. Além disso, após os tratamentos físico-químicos do caldo de cana, os não açúcares, considerados como impurezas, poderão permanecer inclusos dentro dos cristais do açúcar produzido ou no mel residual existente na parte externa dos cristais. O maior desafio das refinarias é a remoção desses não açúcares inclusos dentro dos cristais, sendo os corantes naturais e precursores de cor os mais problemáticos. O mel residual externo poderá ser removido facilmente do cristal durante a etapa de afinação (CORTÉS, 2007; DOHERTY, 2011; DOHERTY, EDYE, 1999).

Um açúcar cristal com 98,5° de polarização¹ poderá conter 16 a 20% do peso em não açúcares como substâncias corantes. No entanto, mesmo com este valor relativamente baixo poderá incluir componentes incolores de alta massa molecular e que poderão estar ligados com compostos corantes por meio de reações de complexação ou ligações covalentes. Apesar da baixa proporção, moléculas deste tipo são de grande interesse porque indicam uma tendência de serem mantidas no cristal, contribuindo para a turbidez (CHOU, 2000).

3.2 Aspectos principais da produção de açúcar refinado

A diversidade dos tipos de açúcares (cristais e refinados) obtidos a partir da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*) é bastante ampla no Brasil, a qual muda de acordo com cada indústria produtora, que incrementa a variedade de produtos finais, cuja produção implica em

¹O grau de pureza em sacarose é medido como graus de polarização (Z°), também denominado pol ou pureza.

diferenças significativas quanto a composição e aplicação final. O que muda nessa diversidade de açúcares são os tratamentos recebidos pelo caldo, xarope (caldo concentrado) e calda de açúcar, obtendo diferentes graus de pureza em sacarose (polarização) e coloração no produto final (Tabela 4).

Tabela 4 – Classificação dos tipos de açúcares a partir do caldo de cana.

Tipo de Açúcar	Descrição do processo	Pol (Z°)	Cor ICUMSA* (UI**)	Cinzas Condutimétricas (% m m⁻¹)
Cristal Bruto	Fabricação direta através do processo de extração e classificação do caldo de cana-de-açúcar por tratamentos físico-químicos sem branqueamento, seguidos de evaporação, cristalização, centrifugação e secagem do produto final.	—	—	—
Cristal Bruto Demerara	Produzido sem sulfitação	> 96,0	Máxima 5.000	0,50
Cristal Bruto VHP	—	> 99,0	Máxima 2.500	0,25
Cristal Bruto VVHP	—	> 99,49	Máxima 1.000	0,15
Cristal Branco	Fabricação direta através do processo de extração e classificação do caldo de cana-de-açúcar por tratamentos físico-químicos com branqueamento, evaporação, cristalização, centrifugação e secagem do produto final. Poderá ser enquadrado como fora de tipo ou desclassificado caso não esteja dentro dos procedimentos operacionais.	Mínima 99,5	Máxima 400	Máxima 0,10
Refinado Amorfo	Obtido através do processo de dissolução do açúcar branco ou bruto, purificação, evaporação, concentração, batimento, secagem, resfriamento e peneiramento do produto final.	Mínima 99,0	Máxima 100	Máxima 0,2
Refinado Granulado	Obtido através do processo de dissolução do açúcar branco ou bruto, purificação, evaporação, cristalização, centrifugação, secagem, resfriamento e peneiramento do produto final.	Mínima 99,8	Máxima 45	Máxima 0,04

* ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*).

**UI (Unidades ICUMSA).

Fonte: Adaptado de Brasil (2013).

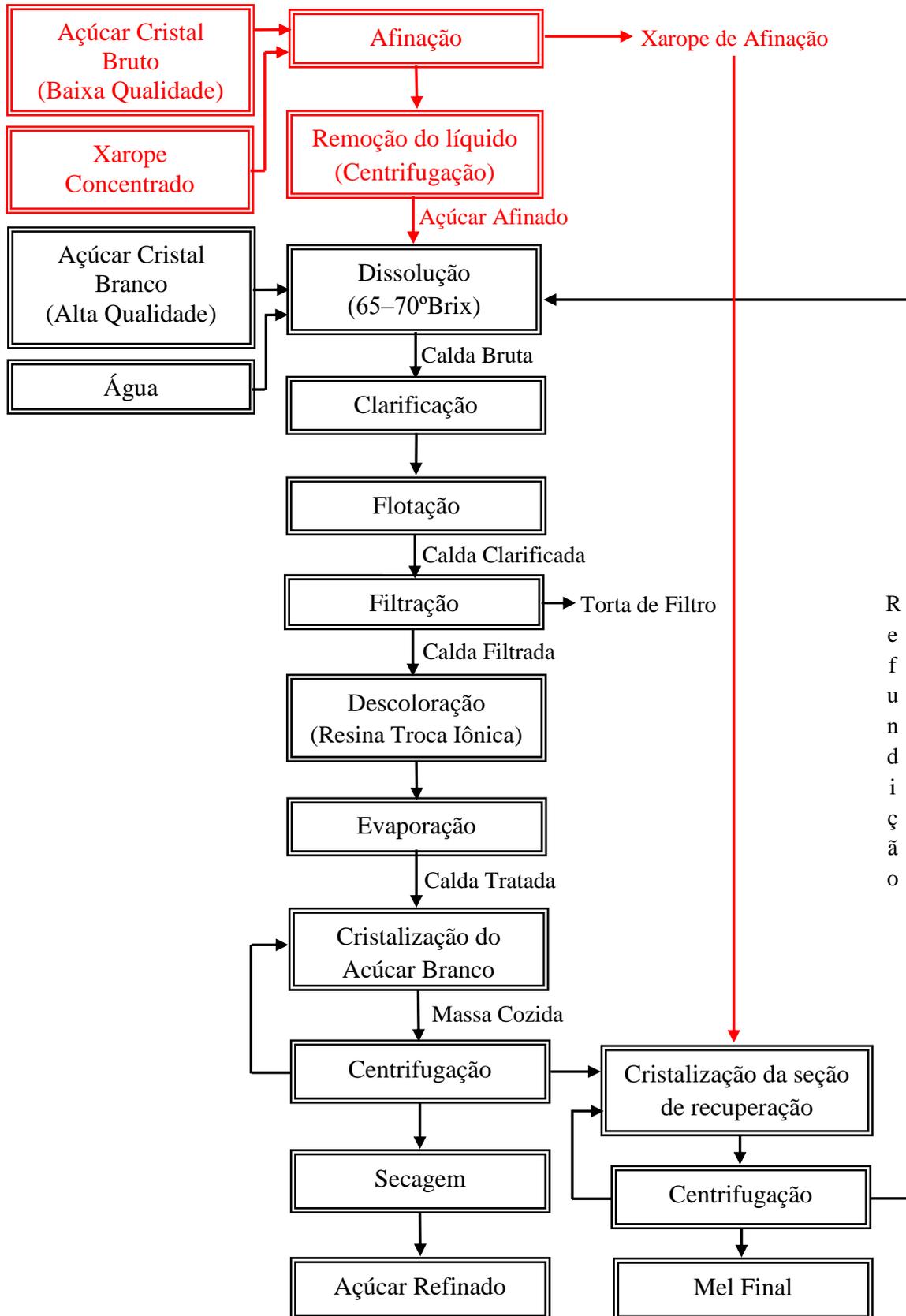
O açúcar cristal bruto [Demerara (*Raw sugar*), o *VHP* (“*Very High Polarization*”) ou o *VVHP* (“*Very Very High Polarization*”)] são as principais matérias primas das refinarias, principalmente para produção de açúcar refinado amorfo e granulado. A qualidade do refino do açúcar cristal (Branco ou Bruto) é regida não apenas pela pureza da matéria prima, mas pelas características físicas dos cristais (tamanho uniforme, livre de aglomerados) e principalmente pela sua composição química (não açúcares). O processo de refino dos cristais é determinado pela qualidade do açúcar cristal que será processado, e em alguns casos, açúcar cristal com alta qualidade (cristal branco) pode ser produzido pelas usinas sucroenergéticas, para facilitar o refino, reduzindo assim os custos industriais (ALBUQUERQUE, F., 2009; CARPANEZI, 2010; CHOU, 2000; REIN, 2007).

A função do refino dos cristais é reduzir a quantidade dos não açúcares (solúveis, insolúveis e coloidais) inclusos dentro dos cristais e no filme de melaço (mel) na parte externa dos cristais e principalmente reduzir a cor durante o processamento. Desta forma, o objetivo do refino é produzir um açúcar comercial com alta pureza, melhor aspecto visual que o açúcar cristal, melhor preço e maior aceitação no mercado nacional e externo (ALBUQUERQUE, F., 2009; CARPANEZI, 2010; CORTÉS, 2007; RIBEIRO, 2003; REIN, 2007).

O processo convencional de refino do açúcar cristal (Branco ou Bruto) é subdividido em várias etapas (Figura 1) e similares às de uma usina sucroenergética, voltado à produção de açúcar cristal branco ou bruto, nas quais cada qual remove certa quantidade dos não açúcares. O açúcar cristal obtido após a secagem, provindo da usina é enviado para a refinaria para ser afinado e dissolvido em água, e posteriormente receber tratamento adequado para remoção dos não açúcares (BAIKON, 1967; CARPANEZI, 2010; SPENCER, MEADE, 1967).

A afinação (“lavagem”) é a primeira etapa (Figura 1) para o refino dos cristais do açúcar, com o propósito de remover a película (filme de mel) em torno dos cristais, antes da dissolução dos cristais de sacarose no processo posterior. A afinação envolve a mistura de um xarope saturado de açúcar, denominado de “xarope de afinação”, com o açúcar cristal, de forma que os cristais colidem uns com outros. Este processo é puramente mecânico, sob condições controladas e consiste no amolecimento e remoção da película de mel residual (licor-mãe) sem a dissolução dos cristais do açúcar cristal bruto. Neste caso, substâncias corantes incorporadas no cristal não serão removidas, mesmo por lavagem excessiva do cristal durante a centrifugação. A mistura resultante do xarope e do mel é separada por centrifugação (BAIKON, 1967; CHOU, 2000; REIN, 2013).

Figura 1– Fluxograma do processo de refino do açúcar de cana-de-açúcar.



Fonte: Adaptado de Rein, 2013.

O processo de afinação é muito importante em uma refinaria, visto que possibilita uma melhora substancial na qualidade do produto final, removendo de 50 a 70% da cor, cinzas e não açúcares procedentes da matéria prima recebida. Além disso, poderá ocorrer um aumento substancial da polarização do açúcar (97° para 99° ou 98° para 99,5°). Quando o açúcar cristal recebido na refinaria tem pureza elevada (98° – 99,5°), possibilita que a afinação seja dispensada, e o processo de refino seja iniciado na etapa de dissolução do açúcar (Figura 1). Este fator leva a uma grande economia em custos de capital e operacional para as refinarias (BAIKON, 1967; REIN, 2013).

O processo de dissolução (Figura 1) dos cristais (afinados ou não) envolve a mistura de água e cristais do açúcar (Branco ou Bruto), originando uma solução densa, denominada de “calda de açúcar”, a qual possui de 65 a 70°Brix. Essa dissolução é realizada em tanques especiais denominados dissolvedores com agitação e recirculação com trocadores de calor que utilizam vapor saturado, com tempo de retenção de cerca de trinta minutos (CARPANEZI, 2010).

3.3 Clarificação da calda de açúcar

A clarificação (Figura 1) é a etapa subsequente à dissolução do açúcar, onde a calda de açúcar é tratada por agentes clarificantes (coagulantes, surfactantes e floculantes) para desestabilização, coagulação e floculação dos não açúcares que se encontram presentes no meio líquido e, posteriormente a separação sólido-líquido pelo processo de flotação. O tratamento físico-químico é efetuado de acordo com o tipo de açúcar refinado que se deseja produzir.

Os objetivos do processo de clarificação 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 precipitação, coagulação e floculação de partículas; (v) volume mínimo do material flotado (denominado também de espuma); (vi) conteúdo mínimo de cálcio, e; (vii) pH adequado, de modo a evitar a inversão² 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, conteúdo de

²A 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 (RUSSEL, 1994).

cinzas e polissacarídeos) e o rendimento industrial (COPERSUCAR, [199-?]; DOHERTY, 2011).

Alguns compostos insolúveis e matérias em suspensão (bagacilho, terra, amido e gomas) podem escapar da clarificação do caldo de cana e persistem na calda de açúcar bruta após a afinação (Figura 1). Além disso, cerca de um terço dos sólidos suspensos presentes na calda consistem em partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$, valor próximo do limite inferior de remoção por filtração mecânica. Em outras palavras, a filtração poderá ser aplicada em diferentes fases do refino, como por exemplo, antes e/ou após a clarificação (BAIKON, 1967) para remoção de partículas maiores ($> 0,1 \mu\text{m}$) (CHOU, 2000).

Neste contexto, a eficiência da clarificação da calda de açúcar está diretamente relacionada com a composição do açúcar cristal, recebido como matéria prima e principalmente pelos tratamentos físico-químicos para remoção dos não açúcares durante o processamento industrial.

3.3.1 Principais processos físico-químicos aplicados na clarificação

Na literatura são relatados diversos processos para auxiliar na clarificação da calda de açúcar a partir do açúcar cristal (Branco ou Bruto) para a produção de açúcar refinado, mas somente os baseados na mudança do pH do meio e na precipitação de fosfatos (fosfatação, caleagem, entre outros) combinados com a aplicação de temperatura e com o uso de auxiliares de clarificação, são os que prevaleceram industrialmente. A mudança na temperatura em conjunto com os agentes clarificantes (coagulantes, surfactantes e floculantes) é essencial para (i) acelerar as reações químicas envolvidas; (ii) desnaturar proteínas expondo um maior número de cargas negativas; (iii) expulsar gases dissolvidos; (iv) aumentar a velocidade de floculação e; (v) diminuir a viscosidade do meio, conseqüentemente aumentando a velocidade de separação por flotação ou sedimentação (DELGADO, CESAR, 1977; REIN, 2013). A aplicação desses processos pode sofrer modificações quanto a ordem do uso da temperatura, dos níveis do pH, da adição dos agentes clarificantes, *etc.*

O melhor procedimento para a clarificação é aquele em que o pH final do meio seja conduzido próximo da neutralidade, minimizando danos à sacarose (DELGADO, CESAR, 1977). Segundo Baikon (1967), em quaisquer desses tratamentos, uma grande quantidade de matéria corante é precipitada, e a remoção de cor poderá ser de 50% ou mais, sendo diretamente proporcional à coloração inicial da calda de açúcar. Entre os diversos processos

aplicados na clarificação da calda de açúcar os mais usualmente aplicados para a produção de açúcar refinado são descritos a seguir.

3.3.1.1 Processo de caleagem

O leite de cal ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), obtido da dissolução em água do óxido de cálcio, cal viva ou cal virgem, constitui o agente básico de todos os processos de clarificação de soluções impuras de sacarose, utilizado mundialmente pelas usinas sucroenergéticas e refinarias na produção de açúcar de cana (DELGADO, CESAR, 1977). A aplicação é denominada de caleagem (calagem ou defecação) que consiste na adição de leite de cal ou Ca(OH)_2 , à calda de açúcar, elevando o pH do meio de aproximadamente 4,8 – 5,3 para valores da ordem de 7,2 – 7,4 (BAIKON, 1967; DELGADO, CESAR, 1977; MARAFANTE, 1993). Essa faixa de pH causa a desestabilização e coagulação de partículas estáveis presentes no meio, que geralmente ocorre em pH acima de 6. O aquecimento poderá ser antes (calagem a quente) ou depois (calagem a frio) da adição de Ca(OH)_2 (DELGADO, CESAR, 1977).

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 (ou adicionado) no caldo de cana, xarope e calda de açúcar, o qual possui uma carga levemente positiva (MARAFANTE, 1993; REIN, 2013). Quando o precipitado de fosfato de cálcio é formado em quantidades aproximadamente estequiométricas, um melhor comportamento poderá ser alcançado durante a separação sólido-líquido (CHEN, CHOU, 1993). Assim, a determinação e a quantidade de Ca(OH)_2 (ou leite de cal) a ser utilizada durante o processo de caleagem é um dos fatores primordiais, para o sucesso da clarificação. Existem duas maneiras de corrigir o pH da calda de açúcar, na forma de Ca(OH)_2 ou como sacarato de cálcio.

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 (REIN, 2007). Nestas condições, é obtido uma solução super saturada de Ca(OH)_2 , na qual ocorre rápida precipitação por exceder sua solubilidade no meio aquoso, constituindo-se numa solução com muito cálcio (Ca) em suspensão e pouco em solução (COPERSUCAR, [199-?]; DELGADO, CESAR, 1977; RUSSEL, 1994). Somente os íons cálcio (Ca^{2+}) presentes na solução estão aptos à reagirem imediatamente com o meio, conseqüentemente o cálcio (Ca) excedente em

suspensão deverá ser primeiramente dissolvido no meio para depois reagir (COPERSUCAR, [199-?]).

Para aplicação do sacarato de cálcio, uma quantidade de solução saturada de sacarose (xarope) é misturada a outra quantidade de solução de Ca(OH)_2 para a formação do sacarato de cálcio. Segundo Rein (2013), o sacarato de cálcio poderá ser preparado na proporção 7:1 de xarope (ou calda) e solução de Ca(OH)_2 à 7 ou 8º Baumé, podendo ser reajustada em função do processo industrial. Esta mistura (xarope de sacarose + Ca(OH)_2) é uma solução onde o cálcio se encontra totalmente na forma iônica (Ca^{2+}) e, portanto, a reação química é instantânea (COPERSUCAR, [199-?]).

A principal diferença entre os dois métodos (Ca(OH)_2 e sacarato de cálcio) está relacionada com a maior disponibilidade de íons Ca^{2+} em solução, permitindo que a reação ocorra com maior ou menor rapidez (COPERSUCAR, [199-?]). Quando adicionado diretamente o Ca(OH)_2 , a reação com o fosfato inorgânico presente (ou adicionado) é muito lenta e um tempo maior é necessário antes que o pH se estabilize. O Ca(OH)_2 proporciona flocos e material sedimentado ou flotado mais densos e com aumento considerável da turbidez no produto clarificado. Quando adicionado o sacarato de cálcio, a reação é muito mais rápida, proporcionando flocos maiores e mais leves, com menor turbidez nos clarificados. O sacarato de cálcio proporciona melhor controle do pH e produtos clarificados com qualidade superior do que a aplicação do Ca(OH)_2 , porém a sedimentação ou flotação é muito mais lenta (CRESS, 1988; REIN, 2013).

A maior desvantagem da utilização dos dois métodos (Ca(OH)_2 e sacarato de cálcio) para elevar o pH do meio são os níveis elevados de cálcio nos produtos clarificados decorrentes não somente do cálcio adicionado, mas também do cálcio endógeno presente nas soluções impuras de sacarose, ocasionando em incrustações em tubulações e equipamentos (DOHERTY, 2011).

3.3.1.2 Processo de fosfatação

Para a produção do açúcar branco, muitas opções de combinações são possíveis de serem realizadas (DELGADO, CESAR, 1977) e uma delas é a complementação do teor de fosfato presente na calda de açúcar, deficiente em fosfato natural. Esta complementação de fosfatos é denominada de fosfatação, a qual consiste na adição de pequenas quantidades de ácido fosfórico, sendo recomendada para a calda de açúcar entre 100 – 500 (mg kg^{-1}). Na

fosfatação da calda de açúcar (ou xarope), o mecanismo principal é a floculação primária, baseada na formação de flocos que são resultantes da reação entre o leite de cal (processo de caleagem) e o ácido fosfórico adicionado, que, com auxílio de coagulantes e floculantes adicionados, capturam as partículas coloidais finas que são posteriormente separadas por sedimentação ou flotação (REIN, 2013). Portanto, a fosfatação é efetuada em conjunto com o processo de caleagem, a partir da qual se obtém uma solução com pH ligeiramente alcalino (7,2 – 7,4) (BAIKON, 1967; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013).

As vantagens da adição de fosfatos no xarope ou calda de açúcar visando a clarificação são proporcionar: (i) a maior eliminação de coloides; (ii) menor teor de cálcio no clarificado, minimizando incrustações; (iii) aumento do número de flocos; (iv) aumento do material sedimentado ou flotado; (v) filtração mais rápida do flotado; (vi) obtenção de um produto clarificado com melhores características para as fases posteriores de produção, e; (vii) melhor qualidade dos açúcares produzidos (CHEN, CHOU, 1993; DELGADO, CESAR, 1977; REIN, 2007).

Para complementar o teor de fosfatos na clarificação, diversos compostos têm sido aplicados para este propósito, e entre os mais comuns estão os fosfatos solúveis, como o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o fosfato trissódico (Na_3PO_4) (DELGADO, CESAR, 1977). O custo é o fator de controle na seleção (CHEN, CHOU, 1993), mas geralmente o H_3PO_4 é o mais utilizado, pois está comercialmente disponível para uso na indústria de açúcar na forma de uma solução líquida, enquanto os outros são comercializados na forma de pó ou pasta (REIN, 2007).

A temperatura e o tempo de residência para que sejam completadas as reações químicas são de suma importância, pois segundo Baikon (1967), o tempo de reação é função das impurezas (não açúcares) presentes e das quantidades disponíveis de P_2O_5 e $Ca(OH)_2$, sendo 20 a 30 minutos, em geral, suficientes para completar as reações químicas.

3.3.1.3 Agentes auxiliares de clarificação

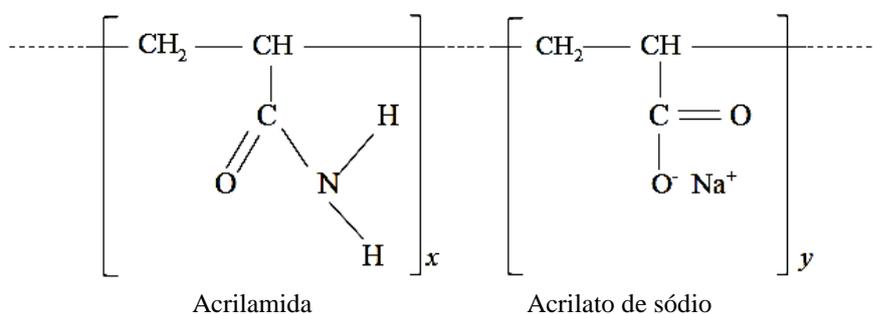
Floculante aniônico:

Os polímeros utilizados como floculantes (ou polieletrólitos) são compostos de origem natural ou sintética, e podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos, sendo os orgânicos os mais estudados e os de maior aplicação em processos industriais. São

caracterizados pelo peso molecular, grau de hidrólise e carga elétrica superficial, ou seja, aniônica (carga negativa), catiônica (carga positiva) ou não iônica (sem carga iônica aparente). Os polímeros flocculantes solubilizam-se facilmente em água e, quando em concentrações adequadas, não modificam o pH do meio a ser tratado. Possuem configurações lineares quando estão em solução devidamente hidratados (AKCELRUD, 2007; CASTRO, ANDRADE, 2007; COPERSUCAR, [199-?]; STEINDL, DOHERTY, 2005; DOHERTY, EDYE, 1999).

Os flocculantes aniônicos sintéticos à base de acrilamida e acrilato de sódio são denominados de poliacrilamida. A aplicação desses flocculantes transformou a tecnologia de separação de fases e levou ao desenvolvimento de novos equipamentos e processos, proporcionando vantagens econômicas e técnicas para a indústria açucareira. Na composição da poliacrilamida (Figura 2), ligações ocasionais de grupos carboxilas ($-\text{COOH}$ ou $-\text{COONa}$) ocorrem alternadamente ao radical ($-\text{CONH}_2$) na cadeia, medido como grau de hidrólise (BENNETT, 1975; COPERSUCAR, [199-?]; REIN, 2013).

Figura 2– Estrutura química do copolímero de poliacrilamida.



Fonte: Adaptado de Bennett (1975), Chou (2000) e Rein (2013).

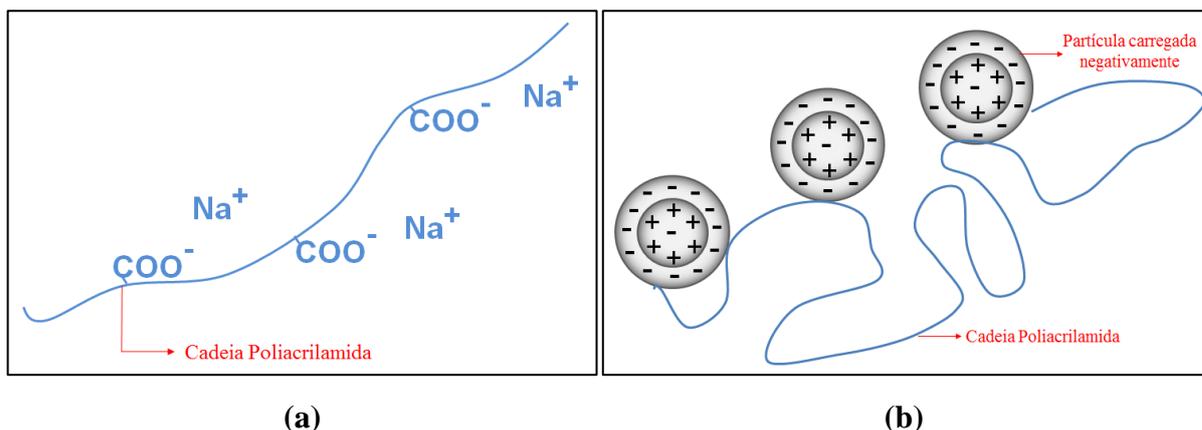
Grau de hidrólise é a relação entre a massa molecular do agrupamento acrilato e a massa molecular total da cadeia, dado pela Equação (1) (REIN, 2007, 2013).

$$\text{GH} = \left(\frac{y}{x + y} \right) 100 \quad (1)$$

onde GH é o grau de hidrólise (%); y é a fração do grupo com ligações $-\text{COOH}$ (ou $-\text{COONa}$) e; x a fração com ligações $-\text{CONH}_2$.

A poliácridamida forma uma longa cadeia linear com alta massa molecular ($> 10^7$ Da) (REIN, 2013) com elevada concentração de cargas positivas (BENNETT, 1975; CHOU, 2000). Para sua efetividade, a massa molecular deverá ser de aproximadamente $4 \times 10^6 - 12 \times 10^6$ Da, com grau de hidrólise entre 20 – 30% (REIN, 2013). Quando é dissolvida em água pura, os únicos íons inorgânicos presentes são os íons positivos de sódio (Na^+). Devido à repulsão mútua das cargas negativas das unidades de acrilato de sódio, estas tendem a adotar a configuração mais estendida (Figura 3a) e as unidades de monômeros de acrilato de sódio estarão mais livremente disponíveis para a ligação com as impurezas (BENNETT, 1975).

Figura 3– Diagrama da cadeia de poliácridamida (a) estendida em água pura, (b) em colapso devido à presença de eletrólitos.



Fonte: Adaptado de Bennett (1975); Chen, Chou (1993).

A funcionalidade dos polímeros floculantes de poliácridamida, em particular, sua adsorção, depende da natureza e dos sítios energéticos de adsorção que estão presentes nas superfícies das partículas coloidais, como por exemplo, interação ácido-base (*Arrhenius*, *Brønsted-Lowry*, *Lewis*, etc.). Com base na sua funcionalidade, pode ser possível prever a arquitetura molecular da superfície ou os locais da superfície disponíveis para adsorver o polímero floculante (HOLMBERG et al., 2002).

O floculante aniônico de poliácridamida constitui-se em base de *Lewis* (HOLMBERG et al., 2002) e o local para a adsorção de partículas se dá por meio dos íons de acrilato de sódio (DOHERTY, EDYE, 1999). As unidades de acrilato de sódio estão presentes como sais de sódio (Na^+), os quais fornecem sítios ativos para interligar com as partículas de impurezas, enquanto que as unidades de acrilamida (Figura 2) constituem a espinha dorsal da cadeia

polimérica (BENNETT, 1975). Porém, segundo Holmberg (2002), a maior parte do comportamento inesperado da adsorção do floculante aniônico é atribuída às ligações de hidrogênio (H^+), que é ubíqua em natureza.

O acrilato de sódio, quando em solução, dissocia-se, ficando as cargas negativas distribuídas ao longo da cadeia. Os grupos carboxilas (COO^-) servem como um elo de fixação com partículas carregadas positivamente por meio de uma ponte com o cátion bivalente, como por exemplo, o Ca^{2+} (do processo de caleagem) (COPERSUCAR, [199-?]). Porém, segundo Bennett (1975), os íons Ca^{2+} (ou outros eletrólitos inorgânicos) poderão formar uma dupla camada elétrica em torno da carga negativa de cada unidade de acrilato, reduzindo a eficácia da sua carga. Desta forma, a molécula de poli(acrilamida) não estará totalmente estendida, pois a tendência é dobrar-se sobre si mesma (Figura 3b). Algumas partículas poderão compartilhar de uma mesma cadeia, e então uma extensa rede de flocos poderá ser formada (COPERSUCAR, [199-?]).

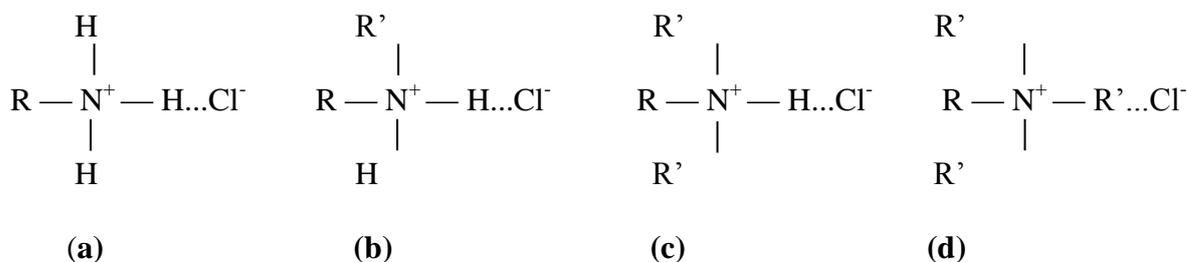
Surfactante catiônico:

Os surfactantes têm uma estrutura molecular que consiste em dois grupos distintos, a saber, (i) a cauda, que é uma unidade estrutural que tem pouca atração pelo solvente, conhecido como grupo hidrofóbico (liofóbico), solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras e; (ii) a cabeça, que tem uma forte atração com a água, denominado grupo hidrofílico (liofílico), estrutura conhecida como anfipática (ou anfifílica). Os surfactantes podem ser aniônicos (cargas negativas), catiônicos (cargas positivas), com ambas as cargas (cargas positivas e negativas) ou ainda não iônicos (sem carga iônica aparente) (HOLMBERG et al., 2002). O grupo hidrofóbico, responsável por diminuir sua solubilidade em água, normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), enquanto o grupo hidrofílico, responsável pela sua solubilidade por apresentar atração eletrostática por moléculas de água, é formado por alguns átomos que apresentam concentração de carga negativa ou positiva (DALVIN, 2011).

No mercado brasileiro, os surfactantes catiônicos possuem baixa solubilidade, são compostos por aminas, derivadas da amônia (NH_3) e são classificadas de acordo com o número de grupos orgânicos que estão ligados ao átomo de nitrogênio quaternizado, obtido a partir de aminas primárias, secundárias, terciárias e/ou quaternárias (Figura 4), as quais

constituem-se em bases fracas (DALTIM, 2011; GODDARD, ANANTHAPADMANABHAN, 1993; SOLOMONS, FRYHLE, 2012).

Figura 4— Estrutura química das aminas (a) primária, (b) secundária, (c) terciária e (d) quaternária.



Nota: R representa uma cadeia hidrocarboneto (geralmente ≥ 10 átomos de carbono); R' representa um alquilo de cadeia curta (geralmente um grupo metila).

Fonte: Adaptado de Goddard, Ananthapadmanabhan (1993) e Holmberg et al. (2002).

As estruturas químicas hidrofóbicas e grupos hidrofílicos de um surfactante variam com a natureza do solvente, e as condições de utilização. Em um solvente altamente polar, tal como a água, o grupo hidrofóbico pode ser uma cadeia de hidrocarboneto, fluorcarboneto ou siloxano de comprimento adequado, fixado a um grupo hidrofílico, que poderá ser um grupo iônico altamente polar (BULATOVIC, 2007; HOLMBERG et al., 2002).

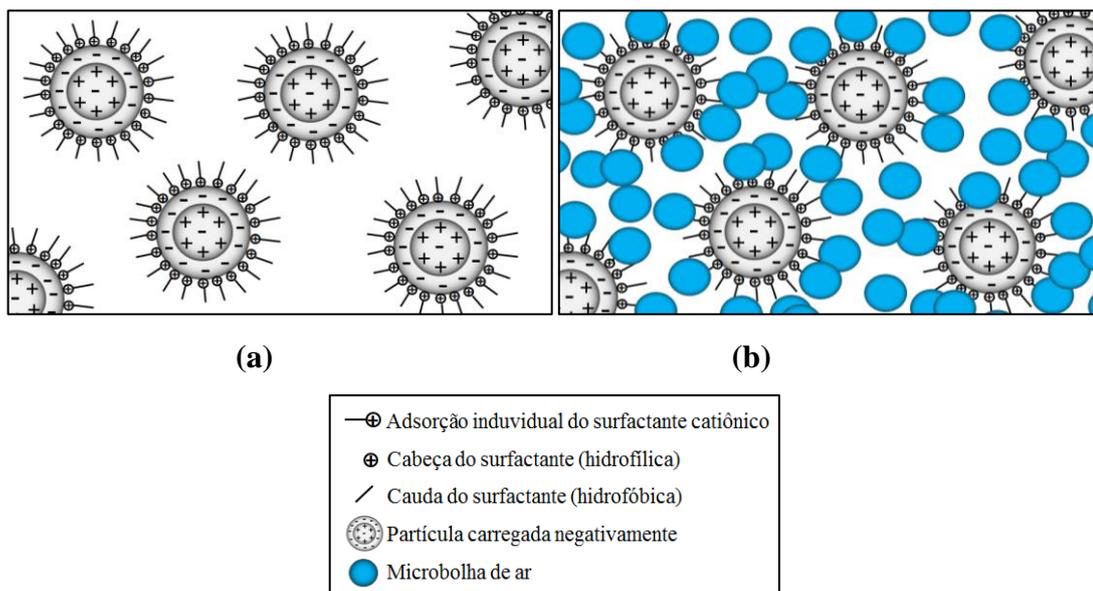
Com exceção dos compostos quaternários, que não são tão sensíveis às variações de pH, os surfactantes catiônicos somente podem ser aplicados em meios ácidos (DALTIM, 2011). Em todas as condições, independente do pH, sua superfície fica permanentemente carregada, embora o grau de ionização possa ser suprimido por uma força iônica elevada na solução. No caso especial de superfícies que contêm grupos ácidos aminos, como por exemplo, $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, a superfície poderá adquirir uma carga líquida positiva ou negativa, dependendo do pH (MYERS, 1999).

Em meio aquoso ou hidrofóbico, os surfactantes catiônicos são capazes de baixar a tensão superficial do meio e formar uma estrutura organizada denominada de micelas (agregados). Micelas são grupos de moléculas de tamanho coloidal, com tendência de reunir suas caudas hidrofóbicas umas às outras (interação hidrofóbica), por não apresentarem afinidade com o meio aquoso e terem afinidade entre si, enquanto as cabeças hidrofílicas são expostas ao meio aquoso formando uma película protetora (filme hidrofílico). Em um

solvente apolar a formação de agregados micelares poderá ocorrer inversamente (ATKINS, DE PAULA, 2013; DALTIM, 2011; RÓZ et al., 2015).

Em superfícies polares (ou carregadas eletricamente), os surfactantes catiônicos apresentam características de alta adsorção, principalmente pelo efeito de atração eletrostática, com interações entre parte polar em contato com a superfície, que desidrata o coloide hidrofílico ao competir com sua água de hidratação e, a parte apolar exposta ao meio aquoso formando um filme hidrofóbico sobre a superfície (Figura 5a) (COPERSUCAR, [199-?]; DALTIM, 2011; PASHLEY, KARAMAN, 2004). Em concentrações mais elevadas podem provocar a formação de uma nova camada (bicamada ou admicela) sobreposta à anterior (micela), tornando-a novamente hidrofílica (DALTIM, 2011).

Figura 5– (a) Adsorção e agregação (formação de micelas) do surfactante catiônico na interface sólido-líquido de partículas hidrofílicas carregadas negativamente, e, (b) anexação das bolhas inseridas no processo de flotação com as partículas adsorvidas pelo surfactante.



Fonte: Adaptado de Holmberg et al. (2002); Pashley, Karaman (2004).

A adsorção ocorre em função da forma e comprimento da cadeia do surfactante catiônico, e principalmente de sua concentração na solução (RÓZ et al., 2015). A formação de micelas só é possível quando não há mais redução da tensão superficial, e as moléculas de tensoativo passam a se localizar distribuídas no meio da solução, estando à disposição para o início da organização em micelas. A concentração do surfactante (tensoativos) onde ocorre a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (CMC), a qual

corresponde à concentração mínima para iniciar a organização e formação de micelas. Em concentrações inferiores a CMC de tensoativos não há formação de micelas e, a partir da CMC, a adição de maior quantidade não interfere mais na ocupação das superfícies ou na tensão superficial da solução, mas aumenta o número de micelas na solução. Concentrações ainda maiores de tensoativos são limitadas pela sua solubilidade em água (DALVIN, 2011; RÓZ et al., 2015).

Os surfactantes catiônicos geralmente são utilizados nos processos de flotação para auxiliar na aglomeração das partículas coloidais dispersas no meio líquido com as microbolhas de ar, inseridas no processo, as quais devido à adsorção de íons negativos adquirem carga líquida negativa (Figura 5b) (HOLMBERG et al., 2002; REIN, 2013). A estabilidade da espuma formada na superfície do líquido, após a flotação das partículas também é favorecida, devido à indução da elasticidade da superfície das microbolhas protegendo contra perturbações mecânicas e, à força de repulsão eletrostática que atua entre as partículas ionizadas adsorvidas pelo surfactante e a película de ar (PASHLEY, KARAMAN, 2004).

Nas refinarias de açúcar a partir da cana (*Saccharum sp.*), o processo de clarificação por flotação com ar dissolvido (FAD) da calda de açúcar (açúcar cristal branco ou bruto dissolvido em água) pode ser auxiliada por surfactantes catiônicos. São denominados como precipitantes de cor (ou descolorantes), por combinarem as cargas positivas com compostos coloridos, geralmente carregados negativamente em valores de pH de processamento (CHOU, 2000; REIN, 2013). Além disso, cátions interagem mais fortemente com as impurezas orgânicas aniônicas do que íons cálcio (Ca^{2+}) adicionado no processo de caleagem/defecação quando adiciona-se o leite de cal para auxiliar na clarificação da calda de açúcar (DOHERTY, EDYE, 1999).

Segundo Chou (2000) e Rein (2013), foram desenvolvidos diversos tipos de surfactantes catiônicos (Talofloc®, Cyanamid®, Talomel®, etc.), para aplicação em refinarias, todos com o propósito de precipitar os compostos que conferem cor à calda de açúcar. Os mecanismos para a precipitação dos corantes são semelhantes para ambos, porém com restrição nas dosagens, segundo o *Food and Drug Administration (FDA)*. Segundo Doherty e Edye (1999), são necessárias mais pesquisas das funcionalidades específicas dos surfactantes catiônicos, a fim de alcançar a máxima complexação com compostos que conferem cor, precursores de cor, polissacarídeos carregados negativamente e ácidos orgânicos presentes em soluções impuras de sacarose.

3.3.2 Compostos precursores de cor formados na clarificação

As substâncias corantes presentes em derivados da cana-de-açúcar incluem não apenas os pigmentos vegetais que ocorrem naturalmente, mas também um grande número de substâncias produzidas durante o refino dos cristais, que não estão presentes nos açúcares cristais (Branco ou Bruto) originais (CHOU, 2000; REIN, 2013).

Na etapa de clarificação, tal qual descrito anteriormente, são empregados os processos de caleagem e fosfatação que promovem mudança do pH do meio. Além disso, a utilização de elevadas temperaturas é muito frequente, pois promove a aceleração da velocidade das reações químicas entre os constituintes presentes. A combinação de mudança de pH e temperaturas elevadas pode ocasionar a formação de substâncias indesejadas no produto e que são responsáveis por parcela da coloração do produto final. Essas substâncias precursoras de cor poderão resultar também em perdas elevadas de açúcares por degradação alcalina, térmica e química devido às reações químicas indesejáveis:

- a) degradação alcalina quando é utilizado o sacarato de cálcio, em vez do Ca(OH)_2 para auxiliar na clarificação, a exposição da solução de sacarose sob condições de pH elevado, poderá ocasionar em alguma degradação dos açúcares redutores (glucose e frutose) acompanhada de aumento na concentração de ácidos orgânicos, ocasionando um retardamento da velocidade de cristalização da sacarose. Esta ocorrência poderá ser minimizada quando a temperatura do sacarato de cálcio for mantida abaixo de 50°C com tempo mínimo de residência (DELGADO, CESAR, 1977; REIN, 2013);
- b) degradação térmica ocorre pelo aquecimento dos carboidratos, em especial a sacarose e os açúcares redutores (glucose e frutose), em ausência de compostos nitrogenados, produzem um conjunto de reações complexas conhecidas como caramelização, formando compostos poliméricos escuros, com coloração amarronzada, com médios e baixos pesos moleculares (DAMODARAN et al., 2010). A degradação térmica da sacarose pura ocorre acima de 120°C , tanto em meio ácido quanto em meio básico. A glucose é degradada em temperaturas superiores à 100°C . A frutose se decompõe em temperaturas inferiores à 100°C , desprendendo água e dióxido de carbono (ALBUQUERQUE, F., 2009; CASTRO, ANDRADE, 2007; REIN, 2007);

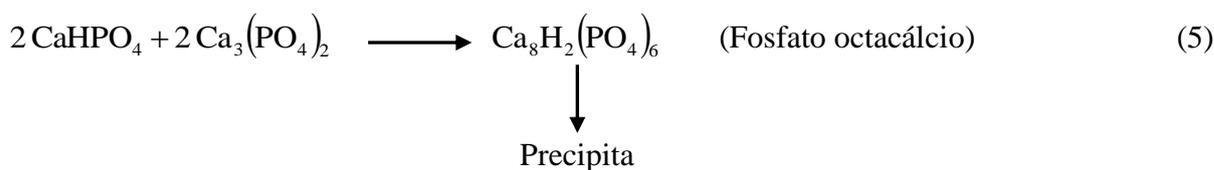
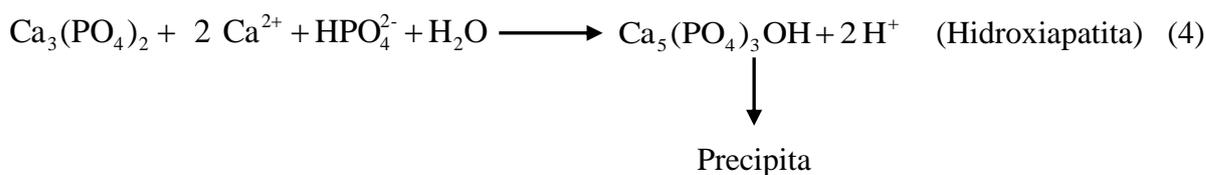
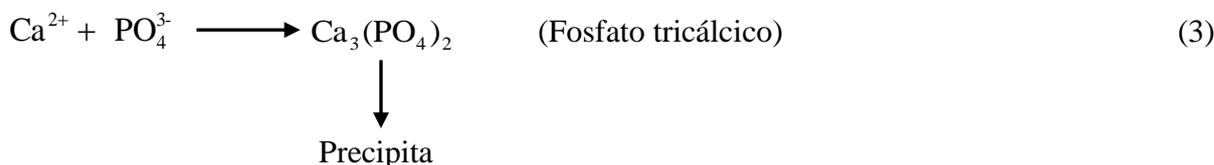
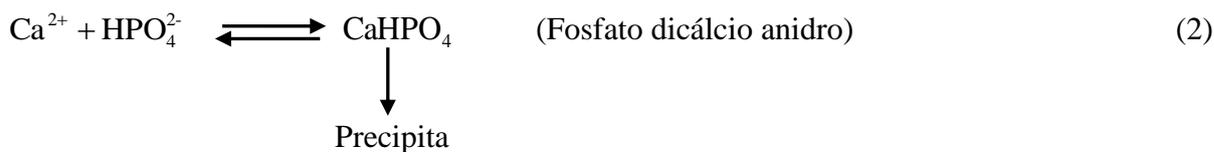
c) escurecimento não enzimático e/ou Reação de *Maillard*, ocorre quando os açúcares redutores em determinadas condições, podem reagir com os aminoácidos e proteínas presentes na solução de sacarose, produzindo compostos poliméricos de cor marrom insolúveis conhecidos como melanoidinas (DAMODARAN et al., 2010; ORDÓÑEZ, 2005). O escurecimento não enzimático também é causado por caramelização de açúcares, interações de quinina com aminas e aminoácidos e interações de lipídeos oxidados com proteínas (DAMODARAN et al., 2010). O escurecimento não enzimático poderá ser evitado quando o processo for conduzido em baixas temperaturas. Em pH inferior a 6,0 a velocidade das reações poderá ser minimizada, pois o grupo amina encontra-se carregado positivamente, e a formação da *glicosilamina* é inibida (ALBUQUERQUE, F., 2009; DELGADO, CESAR, 1977; KOBLITZ, 1998; ORDÓÑEZ, 2005).

3.3.3 Reações químicas desejáveis e compostos formados na clarificação

A principal reação química esperada durante a clarificação de soluções impuras de sacarose é a reação do Ca(OH)_2 (processo de caleagem) com o H_3PO_4 (processo de fosfatação) que produz o fosfato de cálcio (CHOU, 2000; DOHERTY, EDYE, 1999), constituída por uma reação de neutralização ácido-base (RUSSEL, 1994).

Na faixa de pH em que se processa a caleagem (7,2 – 7,4), juntamente com a fosfatação, os fosfatos de cálcio formados são compostos de espécies com composição e caráter físicos variados. Muitas possibilidades de formação de diferentes fosfatos de cálcio, com diferentes estruturas, solubilidades entre outras características que os distinguem de um conjunto de espécies distintas, mas todas relacionadas. Além disso, devido as variações frequentes do pH do meio durante o processamento, pode ocorrer a formação de várias formas de fosfatos. Desta maneira, várias formas de fosfatos de cálcio podem estar presentes na reação de equilíbrio entre o cálcio (processo de caleagem) e o fosfato (processo de fosfatação), com transições contínuas entre os vários tipos de cristais (CHOU, 2000).

Na faixa de pH em que se processa a caleagem e a fosfatação da calda de açúcar, alguns autores (CHOU, 2000; DELGADO, CESAR, 1977; GREENWOOD et al., 2007; MARAFANTE, 1993) descrevem a formação dos seguintes fosfatos, apresentados pelas Equações (2) à (5).



A fórmula química dada pela Equação (4) também poderá ser escrita como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mostrando que há duas unidades na fórmula química (GUASTALDI, APARECIDA, 2010).

Além destas e outras possibilidades de precipitados de fosfato de cálcio formados durante a clarificação da calda de açúcar pelos processos de fosfatação e caleagem, essas reações sempre serão acompanhadas por uma pequena queda no conteúdo de sólidos solúveis (°Brix) ocasionado pela geração de moléculas de água. Porém, a queda de °Brix também poderá ser ainda maior devido à adição dos agentes clarificantes, que geralmente são previamente diluídos para facilitar a dosagem. Mas segundo Chou (2000), na prática, esta redução no °Brix é compensada por perdas de água por evaporação, nas operações subsequentes à clarificação.

Neste contexto, a formação de um ou de outro precipitado de fosfato de cálcio é função das condições do meio (pH, composição química, força iônica) que estão diretamente relacionadas à quantidade de íons de cálcio e íons de fosfato disponível no meio para formação do precipitado.

Segundo Delgado e Cesar (1977), a precipitação do fosfato é caracterizada de forma floculenta, cuja composição e natureza variam amplamente. Nestas condições, quando em sedimentação, tais precipitados, exercem adsorção, aprisionando e arrastando outros não açúcares, e por consequência, contribuindo para a remoção do meio líquido.

A variabilidade e a qualidade do caldo de cana e do açúcar cristal (Branco ou Bruto) refletem na composição da calda clarificada e a remoção de categorias específicas de impurezas (não açúcares) em termos quantitativos pela clarificação, não são necessariamente indicadores fiéis de desempenho do processo (CHOU, 2000), porque as velocidades das reações químicas são, frequentemente, difíceis de serem determinadas, devido à necessidade de medidas de concentração das diversas espécies presentes, as quais são grandezas muito variáveis (compostos intermediários instáveis) e difíceis de quantificar (RUSSEL, 1994).

Os ácidos orgânicos desempenham um papel fundamental no aumento da capacidade de tamponamento do meio. Investigações mostraram que alguns ácidos, como os ácidos cítrico e aconítico são inibidores de precipitação do fosfato de cálcio, devido aos grupos hidroxilas (OH). A precipitação do fosfato de cálcio também pode ser afetada pelo efeito de solubilização dos sais orgânicos de cálcio presentes no meio, ou pela falta de Ca(OH)_2 , no meio que é altamente tamponado. Além disso, a presença de íons de magnésio estabiliza o cristal de fosfato de cálcio, diminuindo sua solubilidade. Os íons de magnésio também são inibidores na transformação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 3) para a formação da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Equação 4), porém, a natureza exata da influência de íons de magnésio não é conhecida (DOHERTY, EDYE, 1999).

3.3.4 O processo de flotação

A flotação é o processo inverso ao da sedimentação, ou seja, a fase sólida suspensa, num meio aquoso é separada por ascensão, que é obtida introduzindo-se microbolhas de ar. A fase sólida adere às microbolhas, formando combinados de partículas e bolhas, que ficam com densidade menor que a do meio, flutam (flutuam) até a superfície do líquido, de onde são removidos. Segundo Rein (2013), o processo é simples e efetivo porque é efetuado em equipamento de baixo custo, que necessita de um espaço físico menor aos requeridos pelos decantadores industriais. Além disso, segundo o mesmo autor, a clarificação por flotação pode ser complementar à filtração, por meio da qual poderá alcançar critérios específicos de

qualidade do açúcar quando utilizada em conjunto com o processo de fosfatação, conhecido como processo de fosflotação.

O processo de flotação é efetuado após o tratamento físico-químico da calda de açúcar e formação de flocos insolúveis (Figura 1). No tanque flotador, a calda tratada é saturada com ar, para formação de microbolhas, as quais aderem aos flocos insolúveis formados no processo físico-químico. A separação por flotação ocorre por ascensão dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas floculadas) até a superfície do líquido. O flotado formado na superfície da calda é removido por raspadores mecânicos rotativos de superfície, e a calda clarificada é removida por gravidade no fundo do clarificador e filtrada em filtros de polimento para remoção de pequenos flocos que não foram separados na flotação (DOHERTY, 2011; DOHERTY, EDYE, 1999).

Segundo Rein (2013), o sucesso da flotação de partículas formadas pela precipitação do fosfato de cálcio e a aeração deve acontecer simultaneamente e não sequencialmente, pois as microbolhas de ar são inclusas nos flocos de fosfato de cálcio conforme vão se formando. Existem pelo menos três métodos de aeração da calda de açúcar após os tratamentos físico-químicos na clarificação:

- a) flotação com ar dissolvido (FAD), que consiste em gerar e introduzir ar no meio líquido sob pressão, com o auxílio de um vaso saturador denominado flotador. Após a introdução do ar, o líquido é injetado em um tanque de floculação por decompressão, reduzindo bruscamente sua pressão, onde o ar em excesso é liberado no líquido sob forma de microbolhas, as quais são aderidas aos flocos formados durante a reação de floculação, promovendo sua ascensão até a superfície formando uma camada de espuma (CREMA, 2012);
- b) flotação com ar disperso consiste em difundir o ar mecanicamente por meio de agitadores sob pressão atmosférica, por meio do qual o ar é absorvido no líquido, onde as dimensões das bolhas podem variar amplamente de tamanho (REIN, 2013);
- c) eletroflotação consiste em aplicar uma tela de aço inoxidável submerso no tanque de flotação, ligada a eletrodos que transmitem corrente elétrica com uma determinada densidade de carga. Esses eletrodos produzem bolhas muito pequenas (menores que 50 μm). A eletroflotação não é praticada em escala industrial (ARAYA-FARIAS et al., 2008).

Segundo Rein (1988), experiências na refinação do açúcar e no tratamento de água indicaram que a flotação com ar dissolvido (FAD) proporcionou melhores resultados que os outros métodos. Assim, nas refinarias, a FAD pode ser aplicada para separação sólido-líquido da calda de açúcar por meio de ar saturado em um tanque utilizando ar comprimido de aproximadamente 450 – 500 kPa. Em determinados sistemas industriais, o ar entra pela parte inferior do clarificador por meio de discos rotacionais, injetores ou bombas de sucção. No entanto, este último pode não fornecer ar suficiente para flotação de partículas, e conseqüentemente uma clarificação mal sucedida (BAIKON, 1967; CHOU, 2000).

3.3.4.1 Fatores envolvidos no processo de flotação de partículas

A separação por flotação de um sistema sólido-líquido depende exclusivamente das características superficiais dos sólidos presentes em solução. O uso de floculantes e surfactantes na flotação tem efeito substancial no processo de flotação, pois conduzem ao aprisionamento mecânico das microbolhas de ar, inserido no processo, com as partículas floculadas, formando aglomerados (microbolhas de ar + partículas floculadas) de baixa densidade, auxiliando a separação do meio líquido por ascensão até a superfície do líquido. A fase gasosa é estável e não requer o uso extensivo de agentes químicos, como ocorre atualmente nas usinas sucroenergéticas e refinarias, para alterar as propriedades superficiais das partículas presentes no meio a ser tratado (BROWN et al, 1965; REIN, 2007).

O pH do meio constitui um fator de grande importância, pois regula ou modifica a formação da película de ar, e em muitos casos, a flotação só é possível em uma faixa estreita de pH. Por esse motivo, a utilização do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) no processo de caleagem, pode facilitar a adsorção de partículas, dependendo das condições do pH do meio (BROWN et al., 1965). A temperatura também tem sua contribuição na flotação, pois o aquecimento promove a expansão das microbolhas, promovendo uma ascensão mais rápida até a superfície do líquido (BAIKON, 1967).

Segundo Holmberg et al. (2002), o termo hidrofobicidade da superfície refere-se à tendência da partícula em não associar com a água ou repelir a água de sua superfície. Assim, o processo de flotação de partículas é baseado na simples ideia de utilizar bolhas de ar para proporcionar um mecanismo de fuga para as partículas hidrofóbicas (liofóbicas) presentes num meio líquido, pois a tendência é no sentido das partículas se unirem às bolhas de ar, em vez de permanecer no meio líquido, devido às forças associadas com as superfícies. Uma vez

que as partículas estejam ligadas às bolhas, estas são transportadas para superfície da mistura sólido-líquido. Na superfície, é formada uma espuma (flotado) estabilizada, a qual pode então ser removida.

3.3.4.2 Influência das bolhas no processo FAD

No processo FAD, o conhecimento dos mecanismos de formação de bolhas, na distribuição de tamanho e na interação entre bolhas e partículas presentes no meio líquido é um dos grandes limitantes ao aprimoramento de projetos de unidades de flotação (MORUZZI, REALI, 2007). O diâmetro médio das bolhas geradas e a distribuição de tamanho das partículas a serem capturadas durante a flotação constituem variáveis físicas de grande impacto no processo, as quais podem afetar principalmente a eficiência de “capturas” das partículas por bolhas. Para cada sistema de flotação, as faixas de tamanho de partículas são bastante variáveis, e dependem do tamanho ideal das bolhas para obter uma “captura” efetiva e eficaz de partículas (RODRIGUES et al., 2004).

O sucesso da separação de partículas por bolhas geradas no processo FAD depende do tamanho das bolhas formadas (RODRIGUES et al., 2004; TESSELE et al., 2004), que por sua vez depende exclusivamente da pressão de saturação do ar, da temperatura, da agitação para homogeneização do líquido com o ar injetado, das dosagens (concentrações) dos agentes clarificantes, para que ocorra uma adequada coagulação e floculação de partículas e principalmente do tamanho das partículas que se deseja separar do meio líquido (CREMA, 2012; CREMA, DARROS-BARBOSA, 2011). Segundo Chou (2000), nos flotadores, se as bolhas são muito grandes, a flotação de partículas poderá ser afetada pela ineficiência da homogeneização entre o meio líquido e o ar inserido.

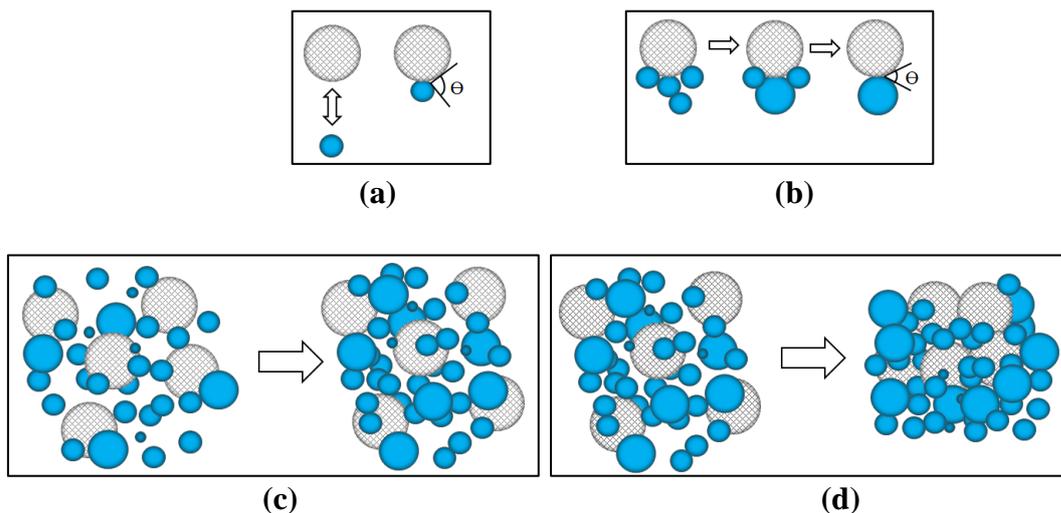
A probabilidade de colisão entre partículas e bolhas é basicamente controlada pela hidrodinâmica do sistema, para a qual não existe uma teoria quantitativa que inclua ao mesmo tempo a influência da concentração de sólidos e a distribuição de tamanho das bolhas e partículas, sob condições de regime laminar ou turbulento. A probabilidade de colisão em função do movimento relativo de partículas e bolhas é controlada pelos seguintes fatores: (i) força de cisalhamento, devido ao movimento relativo entre o líquido e as partículas; (ii) força de atração gravitacional, com maior importância para partículas densas, de tamanho intermediário e partículas de maior tamanho; (iii) inércia e/ou momentum das partículas de maior tamanho; (iv) difusão ou movimento aleatório das moléculas num fluido, causado pelo

fenômeno de difusão molecular (movimento *browniano*) das partículas ultrafinas (RUBIO et al., 2001; YOON, 1999).

As principais etapas dos fenômenos cinéticos da flotação de partículas em suspensão são (Figura 6): (i) colisão entre partículas e bolhas e consequente adesão com formação do ângulo de contato (Θ); (ii) formação de bolhas na superfície das partículas, crescimento de bolhas por coalescência e formação do ângulo de contato (Θ); (iii) aprisionamento das bolhas com formação de agregados entre partículas e bolhas; e (iv) captura (colisão + adesão + coalescência) de agregados de partículas e bolhas, e, consequente arraste de sólidos por bolhas à superfície do líquido (ALBUQUERQUE, C., 2009; TESSELE et al., 2004).

Figura 6– Fenômenos de (a) colisão e adesão, (b) formação e coalescência de bolhas, (c) aprisionamento, (d) captura e arraste de partículas por bolhas.

Legenda: ● Bolhas, ● Partículas.



Fonte: Adaptado de Albuquerque, C., 2009 e Tessele et al., 2004.

3.3.4.3 Dinâmica da formação de bolhas no processo FAD

A dinâmica da formação de bolhas é de grande importância na otimização de projetos de engenharia e principalmente parâmetros de funcionamento para operações nas quais são utilizados sistemas de flotação (com ar dissolvido e com ar disperso) para a separação de sólidos do meio líquido por adsorção de bolhas de gás. Para a eficiência da separação de particulados em meio líquido por FAD, o sistema de geração de ar deve satisfazer os requisitos de fluxo volumétrico de ar e velocidade de crescimento das bolhas geradas durante

a ascensão até a superfície do líquido (WANG et al., 2010). A velocidade de subida dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) pode ser muito diferente da velocidade de subida das microbolhas individuais geradas na FAD e, portanto, é essencial estimar a velocidade desses aglomerados e microbolhas formadas no processo (LEPPINEN et al., 2001).

3.4 Fenômenos de superfície associados à separação de partículas na clarificação por flotação

Os processos físicos e químicos relacionados com a separação entre duas fases imiscíveis (líquido-líquido, sólido-líquido, gás-líquido, gás-sólido) estão relacionados com as propriedades superficiais das partículas coloidais e pelas forças de atração e repulsão entre elas. As propriedades superficiais dos coloides poderão ser modificadas pelo uso de agentes clarificantes (coagulantes, surfactantes e floculantes) as quais dependem da composição do meio e principalmente das condições de processamento, como pH e temperatura. No caso da clarificação da calda de açúcar, o pH está diretamente relacionado com a aplicação dos agentes químicos clarificantes no processo de clarificação, que, em combinação com a temperatura, poderão estabelecer a formação de certos compostos (desejados e indesejados), modificando a estrutura das moléculas que constituem os coloides e a carga superficial. Além disso, a adsorção dos surfactantes e floculantes na superfície dos coloides poderão modificar suas cargas superficiais, as quais auxiliam na separação na clarificação por flotação. Na sequência, são descritos os principais processos físicos e químicos envolvidos (i) na estabilidade das partículas coloidais e, (ii) nos mecanismos de coagulação e floculação de partículas coloidais no processo de flotação.

3.4.1 Estabilidade de partículas coloidais

Uma gama de impurezas e partículas a serem removidas pelos processos de clarificação pode ser descrita com referência ao tamanho das partículas presentes no caldo de cana (Tabela 2), que se estende desde dispersões grosseiras ($\Phi > 1 \mu\text{m}$) até dispersões coloidais ($0,001 < \Phi < 1 \mu\text{m}$). As propriedades de superfície neste intervalo de tamanho controla o comportamento da separação das partículas, que por sua vez são determinadas pelas

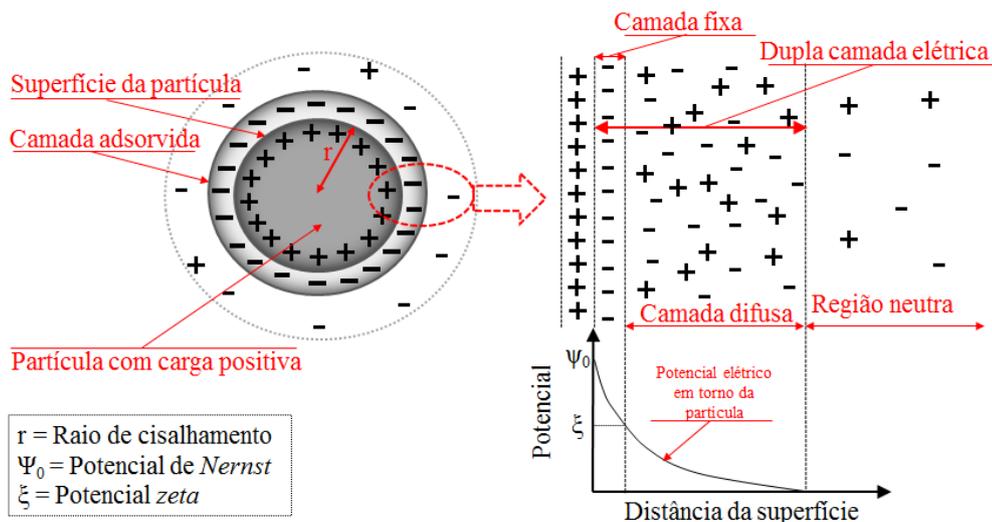
propriedades dos compostos adsorvidos na superfície (COPERSUCAR, [199-?]; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; HOLMBERG et al., 2002).

A coagulação e a 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*, forças de *van der Waals* e repulsão eletrostática. Dentre esses fatores, a repulsão eletrostática é a mais importante, pois garante que não ocorrerá coagulação espontânea de coloides, mantendo a dispersão estável (DOHERTY, EDYE, 1999; HOLMBERG et al., 2002).

3.4.1.1 Repulsão eletrostática

A carga elétrica superficial constitui o fator mais importante para a estabilidade cinética na superfície interfacial. Íons com cargas opostas (contraíons) 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 (Figura 7), contendo duas regiões bem distintas, descritas à seguir (ATKINS, DE PAULA, 2013; BULATOVIC, 2007; COPERSUCAR, [199-?]; HOLMBERG et al., 2002).

Figura 7– Carga e variação do potencial elétrico nas proximidades de uma partícula coloidal.



Fonte: Adaptado de Atkins e De Paula (2013); Copersucar ([199-?]); Moore (2013); Richter (2009).

- a) a primeira região é uma camada “fixa” de contraíons adsorvidos fortemente (geralmente uma camada proteica) em locais específicos sobre a superfície da partícula (Figura 7), podendo também ocorrer inclusão de moléculas de água em meios aquosos. O raio da esfera da camada rígida da partícula é denominado raio de cisalhamento, sendo o principal fator para a determinação da mobilidade das partículas. O potencial elétrico a partir da região do raio de cisalhamento, medido em relação a um ponto distante, no meio contínuo, é denominado potencial *zeta* (ξ), ou potencial eletrocinético (ATKINS, DE PAULA, 2013; HOLMBERG et al., 2002). A redução do potencial *zeta* está associada à desestabilização das partículas coloidais e, conseqüentemente, com a coagulação (CREMASCO, 2012; HOLMBERG et al., 2002).
- b) a segunda região é uma camada externa de íons móveis (camada “difusa”), atraídos pela unidade carregada e com sinal de carga oposto ao da partícula (Figura 7) (ATKINS, DE PAULA, 2013). Esta camada é mantida próxima à superfície da partícula pelas forças de repulsão eletrostáticas (HOLMBERG et al., 2002; RICHTER, 2009). A camada difusa contém carga elétrica necessária para completar a carga da dupla camada rígida (camada fixa + camada difusa), formando assim um equilíbrio de cargas entre as partículas em contato (COPERSUCAR, [199-?]). A concentração desses íons decresce exponencialmente a partir da superfície até igualar a concentração da solução, conforme apresentado na Figura 7 (HOLMBERG et al., 2002; RICHTER, 2009). Assim, a presença de um campo elétrico, as cargas superficiais da partícula carregada positivamente e materiais ligados a ela (camada fixa), tende a migrar-se na direção adequada, enquanto que os contraíons da parte móvel (camada difusa) têm migração na solução na direção oposta ao da camada fixa (HOLMBERG et al., 2002).

A solução iônica, como um todo, é eletricamente neutra, mas nas vizinhanças de um íon há um excesso de contraíons, que se encontra com maior probabilidade nas vizinhanças dos íons de cargas opostas. A diferença de potencial entre a superfície e a solução origina o potencial total da dupla camada, que tem o papel primário de conferir às partículas estabilidade cinética (ATKINS, DE PAULA, 2011; BULATOVIC, 2007).

O potencial *zeta* (ξ) é positivo quando as partículas migram do polo positivo para o negativo, e negativo no sentido contrário (RICHTER, 2009). Em suspensões coloidais (Tabela 5), a máxima precipitação e aglomeração de partículas ocorrem entre potenciais levemente

positivos (entre +3 e 0 mV), porém, em potenciais levemente negativos (entre -1 e -10 mV) poderá ocorrer uma boa precipitação de partículas. Para o caldo de cana não deteriorado, o potencial *zeta* situa-se na faixa de -7 à -15 mV (COPERSUCAR, [199-?]). Não foram encontradas na literatura informações sobre o potencial *zeta* para calda de açúcar.

Tabela 5– Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e o potencial *zeta*.

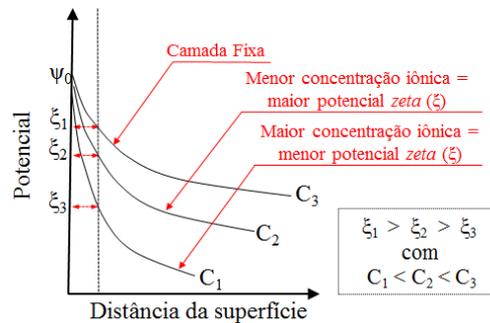
Características de estabilidade	Potencial <i>zeta</i> (mV)
Máxima precipitação e aglomeração	+3 a zero
Excelente precipitação e aglomeração	-1 a -4
Precipitação e aglomeração razoáveis	-5 a -10
Fronteira de aglomeração entre 2 a 10 coloides	-11 a -20
Patamar com pouca estabilidade de aglomerados	-21 a -30
Estabilidade moderada	-30 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Estabilidade muito boa	-51 a -60
Excelente estabilidade	-61 a -80
Estabilidade máxima (máxima dispersão)	-81 a -100

Fonte: Copersucar ([199-?]).

Suspensões estáveis em um sistema de interface sólido-líquido são caracterizadas por elevado potencial *zeta* (ξ) (muito negativo ou muito positivo), que inibe a agregação de partículas. Embora a sedimentação seja lenta em potenciais intermediários, as partículas são livres para se moverem e sedimentarem. Se a floculação num sistema estável é iniciada, pela diminuição do potencial *zeta*, tanto a velocidade de sedimentação, quanto o volume de partículas sedimentadas aumentará, na medida em que o potencial *zeta* se aproxima de zero (CHOU, 2000).

O potencial *zeta* diminui com o aumento da concentração iônica, conforme apresentado na Figura 8, em que se observa uma contração da camada difusa com o aumento da concentração iônica (C_i). Quanto maior a concentração iônica (C_i) próxima da partícula carregada eletricamente, menor será a espessura da camada difusa e, conseqüentemente, menor será a força de repulsão entre partículas com cargas iguais, permitindo a aglomeração entre elas. Assim, a redução das forças de repulsão entre partículas poderá ser ocasionada pelo aumento da concentração eletrolítica da solução ou pela neutralização de carga com adição de íons com cargas opostas às partículas, aplicando-se, por exemplo, polímeros (floculantes) de polieletrólitos (RICHTER, 2009).

Figura 8– Potencial *zeta* em função da concentração iônica.



Fonte: Adaptado de Richter (2009).

A colisão entre partículas coloidais pode romper a dupla camada e provocar a coalescência entre elas se tiver energia suficiente para destruir as camadas de íons e as moléculas de solvatação³ ou, se a agitação térmica perturbar a acumulação de cargas na superfície. Esta destruição pode ocorrer em temperaturas elevadas (ATKINS, DE PAULA, 2011).

O cálculo da diferença de potencial não é um problema fácil, pois não é possível medir o potencial na superfície da partícula, mas é possível medir o potencial na superfície que separa a camada fixa interna da camada móvel difusa, o chamado potencial *zeta* (ξ), com medidas eletrocinéticas, sendo a mais comum à eletroforese (RICHTER, 2009). O potencial *zeta* também poderá ser calculado por potencial de corrente, eletro-osmose e potencial de sedimentação (HOLMBERG et al., 2002).

3.4.1.2 Forças de *van der Waals*

Segundo Richter (2009), em oposição à força de repulsão eletrostática, as partículas estão sujeitas também a uma força de atração, de origem molecular, com ordem de grandeza superior às forças gravitacionais. Esta força, denominada de *van der Waals*, corresponde à interação atrativa entre moléculas que se sobrepõem (ATKINS, DE PAULA, 2011). São forças de curto alcance (atrações fracas) (LEHNINGER, 2006), pois enfraquecem muito

³Um sal sólido cristalino é caracterizado pelo arranjo ordenado tridimensional de seus átomos (íons), denominado de retículo cristalino (sais cristalinos). A solvatação é o processo de ruptura do retículo cristalino, separando os íons uns dos outros e cada íon é solvatado por uma quantidade de moléculas de água, onde os dipolos da água encaixam-se em torno dos íons imediatamente, puxando-os por forças íon-dipolo (RUSSEL, 1994). A dissolução de íons em água é particularmente fácil, devido à elevada constante dielétrica da água. Se compararmos a energia necessária para separar dois íons quaisquer na água e no vácuo, podemos verificar que no vácuo necessitará de muito mais energia para separá-los do que na água (MOORE, 2013).

rapidamente com a distância entre as partículas, exceto quando as partículas estão muito próximas umas das outras (RICHTER, 2009), que tendem a atraí-las (DOHERTY, EDYE, 1999). Quando isso acontece, a força de *van der Waals* pode provocar a aderência entre as partículas, formando aglomerados de tamanho suficiente para a remoção do meio líquido. Para tanto, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, reduzir o potencial *zeta* (RICHTER, 2009).

Existem vários tipos de forças de *van der Waals*, sendo as mais importantes as forças dipolo-dipolo e forças de dispersão de *London*. As forças dipolo-dipolo são atrações elétricas entre moléculas polares, ou seja, o lado positivo do dipolo de uma molécula atrai o lado negativo do dipolo de outra molécula. As forças de dispersão de *London* são responsáveis pela união de moléculas apolares, ou seja, moléculas que não têm dipolos, mas em determinadas condições (por exemplo, em baixas temperaturas), podem se atrair. Quanto maior a molécula e quanto mais elétrons tiver, mais fortes serão as forças de *London* (RUSSEL, 1994).

3.4.1.3 Ponto isoelétrico

O potencial *zeta* poderá ser ajustado em qualquer direção (positivo ou negativo) pela adição de substâncias catiônicas e/ou aniônicas (CHOU, 2000). O pH no qual o valor do potencial *zeta* é nulo é conhecido como o ponto isoelétrico (HOLMBERG et al., 2002). A alteração do potencial *zeta*, levando-o a valores próximos de zero (carga elétrica líquida nula), corresponde a remover a resistência à aglomeração das partículas coloidais (COPERSUCAR, [199-?]). O ponto isoelétrico poderá ser atingido pela adição de substâncias catiônicas e/ou aniônicas, porém, quando adicionadas em excesso poderá ocasionar inversão das cargas superficiais e, conseqüentemente dificultar a precipitação de partículas. A modificação do pH do meio também poderá alterar o potencial *zeta* à valores próximos de zero (CHOU, 2000).

3.4.2 Mecanismos de coagulação e floculação de partículas

A coagulação e a floculação desempenham um papel fundamental nos processos aplicados para auxiliar na clarificação da calda de açúcar nas refinarias, pois promovem a desestabilização e agregação de coloides estáveis, formando flocos adequados para separação por sedimentação ou flotação e a filtração, que é a etapa subsequente. A natureza e

propriedades das superfícies das partículas são parâmetros que determinam o comportamento físico-químico da coagulação e floculação de partículas coloidais (DOHERTY, EDYE, 1999). Assim, o sucesso das operações subsequentes à clarificação depende exclusivamente de uma coagulação e floculação bem sucedidas (RICHTER, 2009).

Na literatura, encontram-se diferentes interpretações para os termos “coagulação” e “floculação”, frequentemente aplicadas como sinônimos. Em uma acepção abrangente, coagulação pode ser definida como a agregação irreversível entre diferentes partículas coloidais, constituindo partículas maiores (floculação de partículas coaguladas) (ATKINS, DE PAULA, 2013), que possam ser removidas por operações unitárias convencionais, como sedimentação, flotação ou filtração (BENNETT, 1975). A coagulação está associada à redução do potencial *zeta* a valores que permitam a posterior agregação de partículas coaguladas, a qual se refere à etapa de floculação (CREMASCO, 2012).

A coagulação ocorre quando a força iônica (separação) entre as partículas coloidais é tão pequena que necessita de íons com carga mínima para neutralizar as cargas superficiais e as forças *de van der Waals* passam a ser dominantes. Quando a força iônica é elevada, a camada iônica é densa e o potencial promove a separação de partículas (ATKINS, DE PAULA, 2011).

A coagulação pode ser considerada como um processo constituído de duas fases subsequentes. Na primeira fase ocorre a coagulação propriamente dita, que envolve a adição de coagulantes químicos com a finalidade de reduzir as forças de repulsão que mantêm separadas as partículas em suspensão. Na segunda fase da coagulação, ocorre a floculação, devido às colisões entre partículas previamente desestabilizadas na coagulação, por efeito do movimento *browniano* do fluido, formando partículas maiores e visíveis a olho nu, denominadas “flocos” (RICHTER, 2009). No sistema floculado ideal, grandes e pequenas partículas entrelaçadas formam uma nova unidade maior e mais pesada, com maior velocidade de sedimentação (COPERSUCAR, [199-?]).

3.4.2.1 Mecanismos de formação de pontes, neutralização e redução do grau de hidratação das partículas coloidais

No processo de clarificação da calda de açúcar, a fim de desestabilizar as dispersões coloidais e remover as partículas coloidais presentes, as etapas incluem (i) formação de “pontes”, (ii) neutralização das cargas, e (iii) redução do grau de hidratação.

Formação de “pontes”:

O mecanismo de formação de “pontes” ocorre quando se adicionam quantidades suficientes de Ca(OH)_2 (processo de caleagem) para neutralizar o pH do meio líquido, para reagir com o fosfato inorgânico natural (ou adicionado pelo processo de fosfatação), formando várias espécies de sais insolúveis, denominados fosfatos de cálcio (BENNETT, 1975). A precipitação de fosfato de cálcio é dependente de íons Ca^{2+} ligados à camada adsorvida na superfície da partícula. Assim, íons Ca^{2+} constituem o elo essencial no mecanismo de “pontes” entre o fosfato inorgânico natural (ou H_3PO_4 adicionado) e o Ca(OH)_2 (BENNETT, 1975).

Neutralização das cargas:

A neutralização das cargas negativas é outro mecanismo para promover a desestabilização das dispersões coloidais na clarificação da calda de açúcar. Segundo Doherty e Edye (1999), no caldo de cana, a carga superficial das partículas deve ser neutralizada para superar a força de repulsão eletrostática e predominar as forças *de van der Waals*. Para que haja a máxima neutralização de cargas, o potencial *zeta* das partículas dispersas no meio deverá atingir valores próximos de zero, garantindo a máxima coagulação das partículas coloidais (Tabela 5) (COPERSUCAR, [199-?]).

Segundo Bennett (1975) e Copersucar ([199-?]), para o caldo de cana, a maioria dos compostos que conferem cor transportam consigo cargas elétricas negativas (ânions), que se repelem e carregam consigo uma camada proteica adsorvida à superfície, que é fortemente hidratada. Isto ocorre, segundo Moore (2013), Shaw (1992) e Wattanakul et al. (2010), porque os cátions são geralmente mais hidratados do que as ânions, porque a carga positiva é mais efetiva em polarizar as nuvens eletrônicas negativas das moléculas do solvente. Além disso, cátions têm maior tendência em interagir com o meio aquoso, enquanto os ânions são menores, menos hidratados e mais polarizados, com tendência a serem adsorvidos sobre a superfície das partículas.

A carga elétrica negativa gera repulsão entre as partículas presentes na calda de açúcar que evita a aglomeração, tendendo a manter estável a solução. Assim, a neutralização das cargas negativas e conseqüentemente a coagulação e floculação do sistema coloidal, pode ser conseguida por três fatores:

- a) adição de cátion metálico (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{1+} , etc.) até que o excesso de carga negativa, carregada pelas partículas, seja balanceado pela carga positiva do cátion absorvido (COPERSUCAR, [199-?]). Um excesso de Ca^{2+} pode auxiliar na redução do potencial *zeta*, e conseqüentemente, auxiliar na desestabilização de partículas. Por esse motivo, as indústrias produtoras de açúcar utilizam soluções supersaturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no processo de caleagem. Além disso, segundo Doherty e Edye (1999), os precipitados de fosfato de cálcio transportam carga positiva, que neutraliza parcialmente a carga negativa dos materiais adsorvidos nas superfícies das partículas;
- b) diminuir o pH para próximo do ponto isoelétrico, onde a carga líquida das partículas se tornam nulas, onde a coagulação ocorrerá espontaneamente. Devido ao caráter anfótero (reagir com ácido ou base), dos materiais proteicos absorvidos, o ponto isoelétrico poderá ser atingido simplesmente abaixando o pH da solução até que a ionização dos grupos negativos sejam contidas e estes estejam suficientes para balancear os grupos positivos existentes (COPERSUCAR, [199-?]; DOHERTY, EDYE, 1999). A coagulação espontânea poderá ocorrer pela adição de H_3PO_4 (processo de fosfatação), que promoverá o abaixamento do pH, e posteriormente a neutralização das cargas negativas. Porém, se houver um excesso de H_3PO_4 poderá ocasionar em acúmulo de cargas positivas, e também promoverá inversão da sacarose. Se a adição do H_3PO_4 for simultânea ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o ponto isoelétrico dos coloides será atingido quando todas as cargas forem neutralizadas, promovendo a coagulação (MYERS, 1999).
- c) adição de substâncias com carga superficial catiônica, que pode promover a neutralização ou reversão das cargas negativas dos compostos presentes (COPERSUCAR, [199-?]) sendo este o princípio de remoção da cor do caldo de cana baseada no emprego de um cátion que interage mais fortemente com as impurezas orgânicas aniônicas do que o Ca^{2+} adicionado no processo (DOHERTY, EDYE, 1999). A carga negativa diminuirá à medida que as cargas negativas forem neutralizadas, até que o potencial *zeta* nulo seja atingido, e evidentemente, se tiver cátions em excesso, haverá uma inversão de cargas, e os compostos tornarão cada vez mais carregados positivamente (CHOU, 2000). Devido à afinidade com a água, coloides hidrofílicos não são afetados por uma pequena quantidade de surfactante catiônico adicionado, mas muitas vezes são precipitados quando a concentração da solução é alta. Coloides hidrofílicos também poderão ser dessolvatados (ou quando a interação da dupla camada

é suficientemente pequena) pela adição de não eletrólitos (que não influencia na condutividade da solução). Portanto, a eficácia de um surfactante depende da tendência de seus íons em torná-lo hidratado (SHAW, 1992).

Redução do grau de hidratação:

O último mecanismo da clarificação, a fim de desestabilizar as dispersões coloidais e remover as partículas coloidais presentes no meio líquido é a redução do grau de hidratação que pode ocorrer pela adição de surfactantes catiônicos ou simplesmente por aquecimento da calda de açúcar até à ebulição (CHOU, 2000). No aquecimento até a ebulição, a precipitação de componentes proteicos ocorre devido às partículas estarem menos hidratadas (são desnaturadas) e são depositadas sobre as superfícies das partículas suspensas, tornando assim uma solução instável (BENNETT, 1975). O grau de hidratação dos compostos hidrofílicos presentes poderá ser reduzido, pela adsorção da cadeia de hidrocarboneto apolar (a cabeça, grupo hidrofílico) presente no surfactante, que desidrata o coloide hidrofílico ao competir com a água de hidratação, que desloca a água da superfície da partícula, tornando-o hidrofóbico (Figura 5a) (COPERSUCAR, [199-?]; PASHLEY, KARAMAN, 2004).

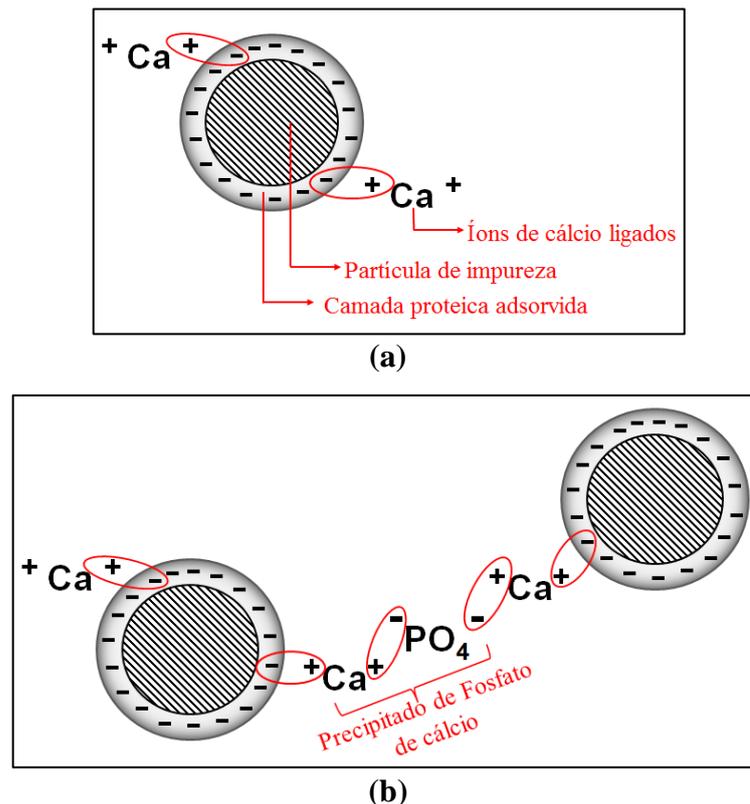
3.4.2.2 Mecanismos de floculação primária e secundária

Segundo Bennett (1975), a formação do precipitado inorgânico de fosfato de cálcio, seguida de aplicação do flocculante aniônico de poliácridamida conduziu ao conceito de mecanismos de “floculação primária” e “floculação secundária”. A floculação primária é baseada na precipitação do fosfato de cálcio (Figura 9a) formado no processo de caleagem, quando adiciona-se o Ca(OH)_2 reagindo com o fosfato inorgânico (ou adicionado pelo processo de fosfatação) presentes no caldo de cana. Envolve a agregação de partículas individuais em suspensão, que são denominados "flocos primários" (Figura 9b).

A floculação secundária é sobreposta à floculação primária (Figura 10), no sentido de promover um aumento substancial no tamanho dos flocos, que em certos casos, pode formar flocos com diâmetro de até 10 mm. A formação de “pontes” adicionais é proporcionada pela adição de flocculantes aniônicos, que participam do segundo estágio da clarificação, que é o agrupamento dos flocos formados pelos agentes químicos (floculação primária), denominado floculação secundária (CASTRO, ANDRADE, 2007; COPERSUCAR, [199-?]). Neste caso,

cada centro ativo no floculante pode anexar um aglomerado de partículas (Figura 10) (BENNETT, 1975).

Figura 9– Diagrama esquemático do mecanismo de “pontes” por precipitação com fosfato de cálcio. (a) Ligação de íon Ca^{2+} com a partícula de impureza presente. (b) Ligação entre íons cálcio-impureza com fosfato, formados na floculação primária.



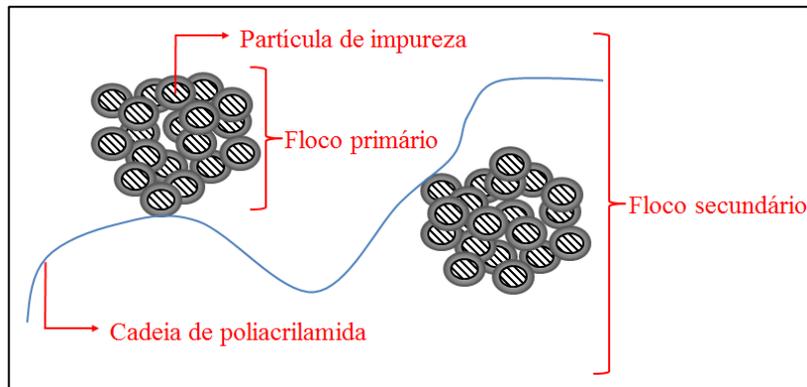
Nota: Imagem ilustrativa, pois as ligações e formação do precipitado estão diretamente relacionadas às quantidades de íons cálcio e íons fosfato disponíveis no meio líquido.

Fonte: Adaptado de Bennett (1975) e Chen, Chou (1993).

O floco primário de fosfato de cálcio (Figura 9), formado pela reação de fosfatos com cálcio, tem sítios de carga superficial positiva, que formam “pontes” com substâncias corantes e outros não açúcares de cargas negativas. Estes agregados podem ser reticulados em um floco secundário, por uma matriz tridimensional e mantidos por atração eletrostática entre os sítios negativos do floculante aniônico e sítios positivos do cálcio. Quando a reação é rápida, num sistema floculado, a formação de floco é aleatória e o volume de flotado é grande (CHOU, 2000). A poliacrilamida é mais ativa para a floculação secundária (Figuras 10 e 11),

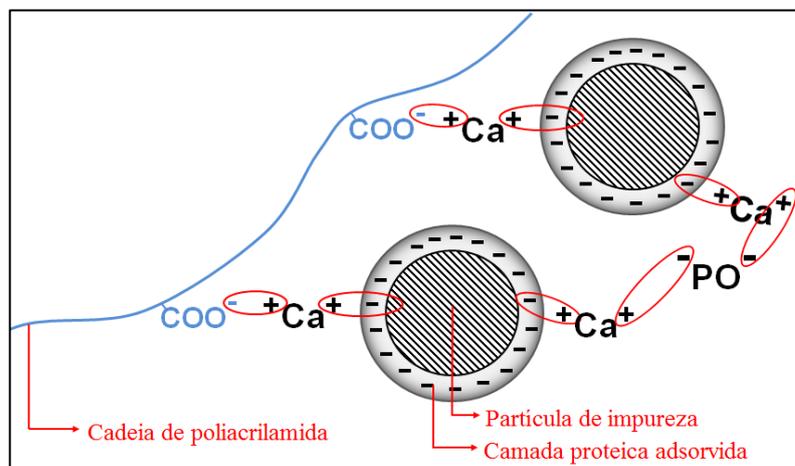
devido ao elevado teor de acrilato de sódio, ou seja, alta concentração de cargas negativas (BENNETT, 1975).

Figura 10– Diagrama esquemático da floculação secundária com a ligação de partículas de impurezas com as unidades de acrilato de sódio na cadeia de poliácridamida.



Fonte: Adaptado de Bennett (1975) e Chen, Chou (1993).

Figura 11– Diagrama esquemático da ligação de flocos primários na cadeia de poliácridamida formando a floculação secundária.

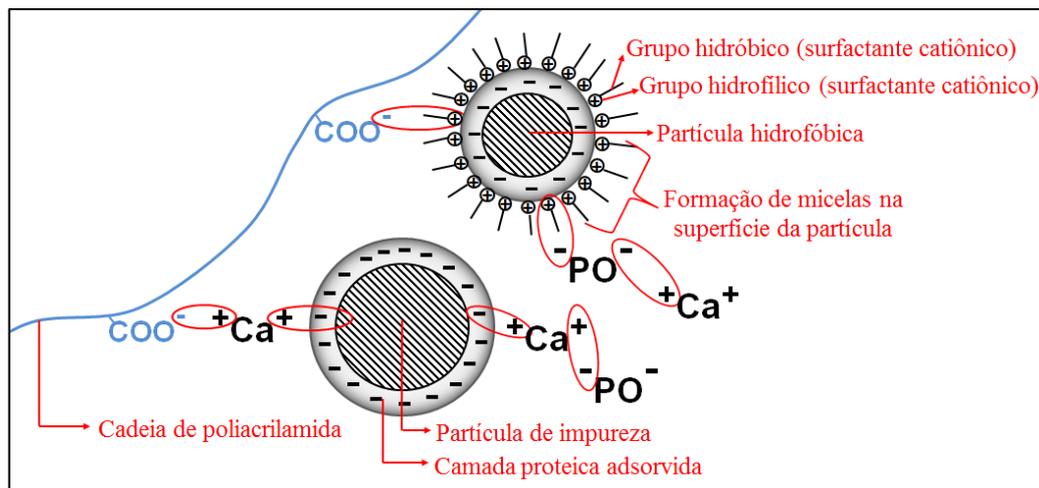


Fonte: Adaptado de Bennett (1975) e Chen, Chou (1993).

Sítios positivos das partículas hidrofóbicas, revestidas (coaguladas) pelo surfactante catiônico poderão também formar “pontes” com o floculante aniônico, ou até com os flocos primários de fosfato de cálcio. Esta ligação pode ocorrer por atração eletrostática, ligação química e atração hidrofóbica juntamente com sítios negativos do floculante aniônico (Figura 11). As ligações cruzadas (Figura 12) são esperadas para melhorar a estabilidade do floco

formado entre partículas coaguladas e floculadas, evitando assim a quebra das cadeias formadas durante a separação sólido-líquido. Além disso, o aumento da taxa de floculação pode ocorrer, devido ao aumento do tamanho dos flocos secundários, que poderá ser até 1.000 vezes maior do que o tamanho do floco primário (CHOU, 2000).

Figura 12– Diagrama esquemático da ligação de flocos primários e flocos coagulados pelo surfactante catiônico na cadeia de poliacrilamida formando um floco secundário maior.



Fonte: Adaptado de Bennett (1975) e Chen, Chou (1993).

O polímero floculante de poliacrilamida se comporta como se fosse uma rede frouxa de várias subunidades entrelaçadas. A analogia de rede pode ser estendida para sugerir que as poliacrilamidas agem por meio da união dos flocos primários para formarem os flocos secundários entre 10 e 1.000 vezes maiores em tamanho que os flocos primários de fosfato de cálcio (BENNETT, 1975).

Segundo Doherty e Edye (1999), podem existir outras hipóteses para o mecanismo de formação de flocos pelos polímeros floculantes aniônicos, no qual descrevem três possibilidades, que certamente devem ter algum papel na formação de flocos secundários:

- redução do potencial *zeta* por adsorção do floculante aniônico que está carregado negativamente, permitindo que as partículas se unam por atração de *van der Waalls*;

- b) o polímero floculante contribui simultaneamente para adsorção de duas partículas por ligações entre suas duas extremidades, onde as partículas em conjunto se aproximam, formando um floco; esse mecanismo seria válido para polímeros floculantes lineares;
- c) as subunidades do floculante aniônico não lineares e/ou de baixa hidratação e dissolução seriam enroladas de modo que ocorra adsorção do polímero floculante em diversos pontos sobre a superfície de uma partícula, formando laços, com comprimento variável. Colisões destas partículas parcialmente cobertas resultariam na formação de novas “pontes”.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A parte experimental deste projeto foi realizada na planta-piloto e nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) e Química Ambiental, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), câmpus de São José do Rio Preto, SP.

4.1 Materiais

4.1.1 Açúcar cristal

Dois lotes de açúcar cristal produzidos a partir do caldo da cana por Usinas de Açúcar, localizadas no interior do estado de São Paulo, Brasil, nas safras de 2013/2014 e 2015/2016 foram utilizados como matérias primas para o preparo das caldas de açúcar (Calda A e Calda B, respectivamente) e coleta de dados nos experimentos de FAD. O primeiro lote de açúcar foi produzido pela Usina Guarani (Unidade Cruz Alta – Grupo Tereos), localizada no município de Olímpia, produzido a partir da extração por difusão e caracterizado como tipo Cristal Branco Especial (safra 2013/2014, 99,8°Z), para uso exclusivo da própria refinaria para produção de açúcar refinado. O segundo lote de açúcar, foi produzido e fornecido pela Usina Santa Isabel S/A (Unidade 2), localizada no município de Mendonça, produzido a partir da extração por moendas e caracterizado como Cristal Bruto *VHP*, (safra 2014/2015, 99,1°Z), tipo exportação para produção de açúcar refinado, e também para consumidor final ou como ingrediente para a indústria alimentícia.

O primeiro (300 kg) e o segundo (100 kg) lotes de açúcar cristal, utilizados como matéria prima, foram distribuídos em sacos plásticos (polietileno) em alíquotas de aproximadamente 7 kg, selados hermeticamente, identificados e armazenados em câmara refrigerada a 4°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), sob proteção da iluminação, por meio de uma cobertura de lona plástica preta.

Como são matérias primas distintas, em questão de pureza, coloração e impurezas, os experimentos foram conduzidos primeiramente para definir as principais variáveis operacionais para o processo FAD para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal

Especial dissolvido em água) e, a partir das melhores condições operacionais definidas, foram aplicados à Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) com o intuito de comparar os resultados entre as duas caldas.

4.1.2 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) de pureza analítica (Synth, Diadema, SP) foi utilizado para a correção do pH ($7,3 \pm 0,1$) da calda de açúcar e formação do principal precipitado na clarificação (“floculação primária”), denominado de fosfato de cálcio.

4.1.3 Ácido fosfórico

Ácido fosfórico (H_3PO_4), com 85% de pureza analítica (Synth, Diadema, SP), foi utilizado para a complementação do teor de fosfato inorgânico na calda de açúcar.

4.1.4 Surfactante catiônico

Como surfactante (agente tensoativo) catiônico foi utilizado o Flonex[®] 7080 SI (SNF Floerger), fornecido pela Skills Química (Guarulhos, SP). Trata-se de um surfactante coagulante catiônico, em solução com concentração de 50% (massa/volume), de alto peso molecular, alta viscosidade e densidade de carga catiônica, tendo a poliamina como substância ativa. Não é um produto tóxico à saúde e não é agressivo ao meio ambiente. Apresenta faixa de pH para aplicação entre 2,5 e 7,0 (SKILLS QUÍMICA, 1998; SNF FLOERGER, 2002) e é aprovado pela *Food and Drug Administration (FDA)*.

4.1.5 Floculante aniônico

Foram utilizados três floculantes aniônicos, com diferentes pesos moleculares e densidades de cargas aniônicas, tendo o copolímero de acrilamida e acrilato de sódio como substância ativa para auxiliar na floculação secundária das partículas coaguladas e floculadas (floculação primária do fosfato de cálcio), conforme descrição a seguir:

Flonex[®] 9051 SI (SNF Floerger): fornecido pela Skills Química (Guarulhos, SP), peso molecular entre 19×10^6 e 20×10^6 Da, 32% de grau de hidrólise e baixa densidade de carga aniônica. Apresenta faixa de pH para aplicação entre 4,0 e 9,0. A concentração recomendada pelo fabricante é de 5 g L^{-1} e a máxima é de 10 g L^{-1} (SKILLS QUÍMICA, 1998; SNF FLOERGER, 2002).

PraestolTM 2514 (Solenis): fornecido pela Brenntag Química Brasil (Ribeirão Preto, SP), peso molecular entre 14×10^6 e 16×10^6 Da, 12% de grau de hidrólise e baixa densidade de carga aniônica. O fabricante não informa a concentração para aplicação. Apresenta faixa de pH entre 6,0 e 10,0 para aplicação (SOLENIS, 2016).

Magnafloc[®] LT27 (Quimil, Simões Filho): fornecido pela Basf AS (São Paulo, SP), peso molecular de 15×10^6 Da, 24% de grau de hidrólise e baixa-média densidade de carga aniônica. Apresenta faixa de pH entre 4,0 e 9,0 para aplicação. A concentração máxima recomendada pelo fabricante é de 1 mg L^{-1} (BASF, 2013).

Residual de acrilamida em produtos para indústrias alimentícias é no máximo de 500 ppm, de acordo com as especificações do *Food and Drug Administration (FDA)* (SNF FLOERGER, 2002).

4.1.6 Flotador (saturador de ar)

Para realização dos experimentos FAD, foi utilizado um flotador (saturador de ar) de bancada (Figuras 13 e 14) desenvolvido no laboratório do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP/IBILCE (ALBUQUERQUE, C., 2009). O flotador foi construído em aço inoxidável AISI 304, composto por um cilindro vertical de 3” de diâmetro e 0,45 m de altura, com volume total de 2000 mL, e capacidade de tratamento de até 1700 mL de amostra por batelada. A esse cilindro está acoplada uma tampa com um tubo vertical de aço inoxidável de ½” de diâmetro para permitir a injeção do ar comprimido no seu interior. A tampa do flotador tem fechamento hermético, composta por um anel de vedação em borracha sintética Buna-N e braçadeira de fechamento rápido, possuindo um manômetro para medição da pressão (0 a 1100 kPa) e uma válvula de ¼” para conexão de pressão para ar comprimido e posterior retirada da amostra por meio da despressurização.

Figura 13– (a) Fotografia do flotador (saturador de ar) de bancada no suporte; (b) Flotador acoplado ao agitador mecânico.

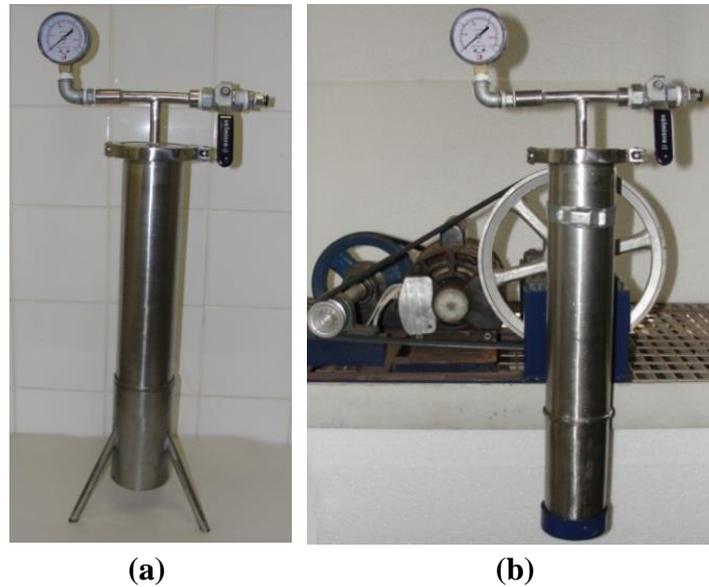
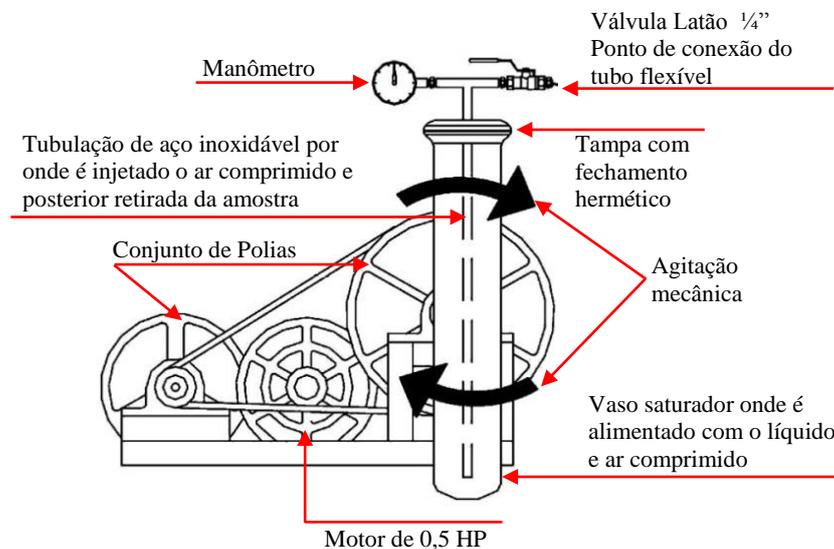


Figura 14– Esquema do flotador (saturador de ar) acoplado no agitador mecânico e seta indicativa de movimento.



Fonte: Adaptado de Albuquerque, C. (2009).

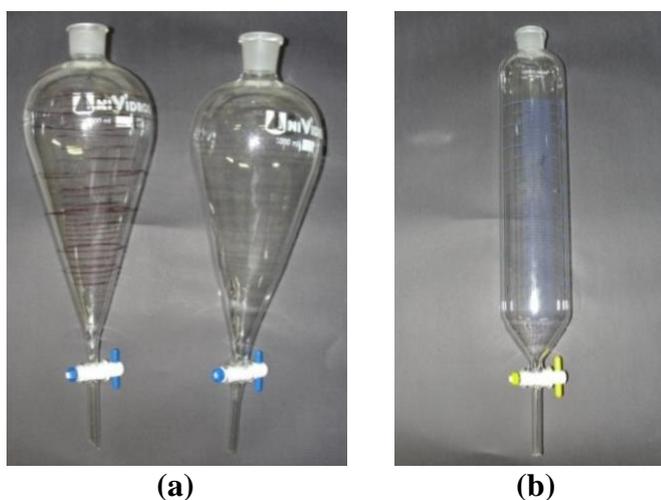
Um agitador mecânico, desenvolvido para o próprio flotador, constituído por um motor de 0,5 hp e por um sistema de polias, promove agitação translacional, proporcionando cerca de 100 rpm (rotações por minuto) no eixo do vaso do flotador (Figuras 13b e 14).

O sistema de ar comprimido utilizado é composto por um compressor, uma rede de distribuição e um ponto de consumo. Este sistema possui um filtro regulador de ar (241358D, Arc Dal), que permite o controle da pressão (0 a 1100 kPa) e a separação de água e óleo, eventualmente proveniente do próprio compressor, e, filtro de ar, para remoção de impurezas e umidade, oriundos do ar. Possui também válvula de alívio de segurança para quando houver desenvolvimento máximo de pressão pelo compressor, o ar em excesso é expulso pela válvula por meio de descarga.

4.1.7 Funil de separação

Nos experimentos para a avaliação da clarificação pelo processo FAD foram utilizados dois tipos de funis de separação (Figura 15), ambos de vidro Pyrex®, providos de válvula na parte inferior, que permite facilmente a retirada das alíquotas do produto clarificado para o monitoramento dos experimentos. A diferença entre os dois funis são os volumes (1500 e 1000 mL) e os formatos (cônico e cilíndrico) conforme apresentado na Figura 15, com ou sem graduação, com divisões volumétricas de 1 mL, para permitir a avaliação do volume de flotado, após o término do processo FAD. A função do funil é a separação física dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) do líquido clarificado, durante o processo de flotação.

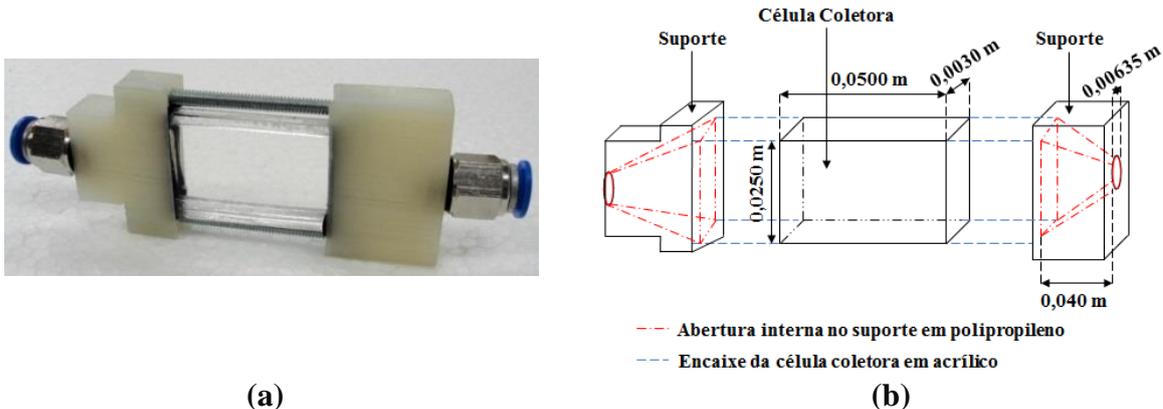
Figura 15– (a) Funil de separação, tipo pêra, cônico com e sem graduação volumétrica; (b) Funil de separação cilíndrico com graduação volumétrica.



4.1.8 Célula coletora

A célula coletora (Figura 16) para captura das imagens de microbolhas e aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) constitui-se de uma placa dupla em acrílico (0,050 m x 0,025 m x 0,003 m), acoplada em dois suportes, construídos em polipropileno (PP), em formato de trapézio retângulo (0,040 m x 0,025 m x 0,003 m x 0,00635 m), formando um canal interno, onde o fluxo do processo durante a FAD foi conduzido livremente. A célula coletora possui volume total interno de 9,44 mL e canal livre (0,003 m x 0,025 m) entre as duas placas da célula, proporcionando vazão ótima do fluido de processo, evitando a coalescência, sobreposição, aglomeração e rompimento das microbolhas durante o aprisionamento da mistura bifásica (amostra + microbolhas de ar) ou trifásica (amostra + partículas floculadas + microbolhas de ar). O desenho da célula coletora foi especialmente desenvolvido e projetado para formar um canal para condução do fluxo de fluido do processo (calda + microbolhas ou calda + microbolhas + aglomerados) de modo a evitar turbulência no escoamento.

Figura 16– Célula coletora para captura das imagens de microbolhas, e aglomerados: (a) vista superior e (b) desenho esquemático com vista superior e dimensões internas do canal livre.

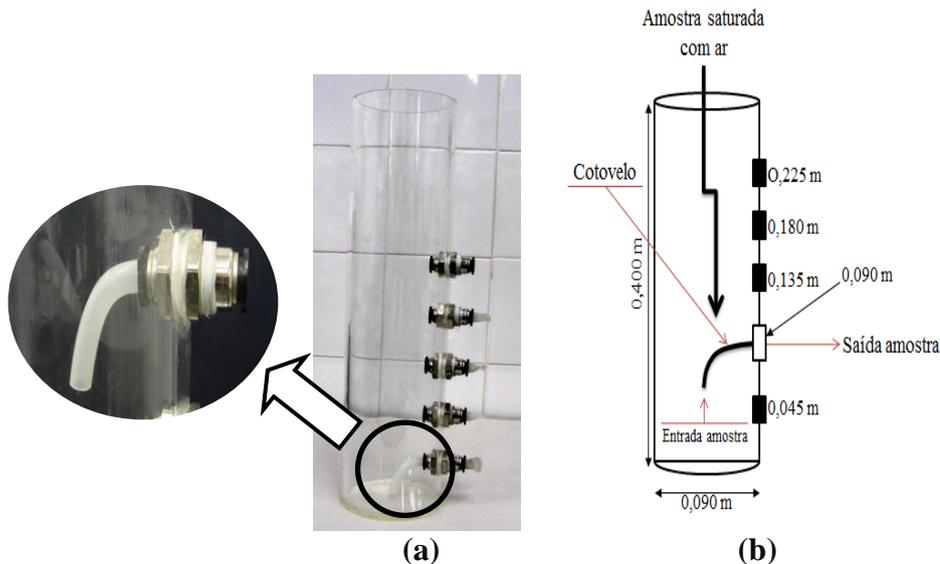


4.1.9 Coluna de separação de fases (clarificado e flotado)

A distribuição de tamanho das microbolhas geradas no flotador após a despressurização e transferência da calda de açúcar saturada de ar e a distribuição de tamanho dos aglomerados formados durante o processo foram determinadas em uma coluna cilíndrica de separação

(Figura 17), acoplado à célula coletora de amostra (Figura 16) em função da altura, em projeto especialmente desenvolvido para esta finalidade.

Figura 17– Coluna de separação de fases (clarificado e flotado): (a) coluna, em detalhe o cotovelo e (b) desenho esquemático com dimensões e espaçamento entre os cinco pontos de amostragem, igualmente distanciados (0,045 m).



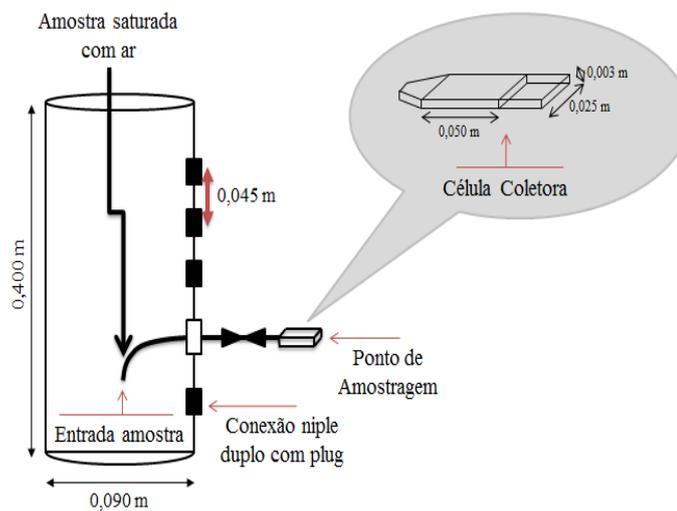
A coluna de separação de fases (Figura 17) foi construída em acrílico, com diâmetro interno de 0,090 m, altura de 0,400 m, com volume total de 2500 mL e capacidade de tratamento para 1700 mL de amostra por batelada. Nesta coluna foram inseridos cinco pontos de coleta de amostra, igualmente distanciados (0,045 m), para conexão de uniões pneumáticas de 0,01 m de diâmetro, com niple duplo e plug (detalhe na Figura 17a). Do lado interno, em um dos cinco pontos localizados na coluna foi acoplado em uma união pneumática, um cotovelo, com uma curva suavizada (Figura 17) em polietileno de baixa densidade (*PEBD*), que se estende até o eixo central da coluna, para condução do fluxo até a célula coletora (Figura 16).

Do lado externo da coluna e na mesma união pneumática (Figura 17), onde está o cotovelo, foi acoplado um dos dois conjuntos de conectores, que dispõe de um tubo flexível também em *PEBD* com diâmetro de 0,01 m e extensão de 0,03 m, conectado à uma válvula esfera de ¼", para controle do fluxo. Este conjunto foi interligado em um dos lados da célula coletora (Figura 16), e o outro conjunto interligado do lado oposto da mesma, para drenagem da amostra.

4.1.10 Microscópio e câmera digital

Para visualização e captura das imagens da célula coletora (Figura 16) foi utilizado um microscópio binocular (E200, Nikon Eclipse) dotado de dois sistemas de lentes, uma objetiva acromática, com aumento de 4x, 10x e 100x e a ocular com aumento de 16x, possibilitando, respectivamente, um aumento total da imagem de 64x, 160x e 1600x. Para a aquisição das imagens projetadas pelo microscópio foi utilizada uma câmera digital LOD de 10,0 Megapixels, a qual possui uma lente ocular digital própria para microscópio, acoplada em uma das oculares do microscópio, dotado de sistema de câmera e vídeo CCD (*Charge Coupled Device*), interligada a um computador, possibilitando a visualização e aquisição de imagens e vídeos em tempo real. Foi utilizado o *software Future WinJoe*, fornecido juntamente com a câmera digital. Um esquema do sistema completo para visualização e captura de imagens em tempo real do processo FAD é apresentado na Figura 18.

Figura 18– Montagem experimental da coluna de separação de fases (clarificado e flotado) acoplada ao microscópio, em detalhe as dimensões internas do canal livre da célula coletora e da coluna cilíndrica com os cinco pontos de amostragem.



4.1.11 Potencial zeta, tamanho de partículas e condutividade elétrica

A medida do potencial zeta e condutividade elétrica presentes na calda de açúcar foram determinados a partir de medições da eletromobilidade por meio do *Zetasizer Nano Series* (*Nano ZS, Malvern Instruments, USA*), utilizando célula capilar DTS1060, que permite o uso

de uma pequena porção de amostra. O tamanho das partículas também foi determinado por meio do *Zetasizer Nano Series*, utilizando uma cubeta de poliestireno (PS) (Sarstedt, Germany) de 10 mm.

4.2 Métodos Experimentais

4.2.1 Preparo da calda de açúcar

Para o preparo da calda (Calda A ou Calda B), o açúcar cristal (Especial ou Bruto *VHP*) utilizado como matéria prima foi totalmente dissolvido em água deionizada, para obtenção de uma mistura homogênea. Em dois béqueres separados foram pesadas quantidades suficientes do açúcar cristal homogeneizado e água deionizada, em balança digital semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP), para obtenção de uma calda com alta concentração em sólidos solúveis ($65 \pm 1^\circ\text{Brix}$). Esta alta concentração em sólidos solúveis (65°Brix) é usualmente utilizada pelas usinas e refinarias de açúcar a partir da cana-de-açúcar (REIN, 2007, 2013). A mistura de açúcar e água foi submetida à agitação (500 rpm) em agitador mecânico (Modelo 722, Fisatom, São Paulo, SP) à temperatura ambiente, até a completa dissolução do açúcar.

Após a dissolução do açúcar cristal em água, o $^\circ\text{Brix}$ foi aferido por meio de um refratômetro digital portátil (HI 96801, Hanna, Tamboré, SP) com faixa de medição de 0 a 85%, e quando necessário, a correção da concentração de sólidos solúveis. Para a preservação das características físicas e químicas das matérias primas, as caldas foram preparadas diariamente antes do início dos experimentos laboratoriais. Após o preparo da calda de açúcar, a temperatura foi equilibrada por meio de banho ultratermostatizado (MA-184, Marconi, Piracicaba, SP) até atingir a temperatura referente ao experimento. A leitura do pH e da temperatura da calda foi efetuada diretamente utilizando-se um pHmetro previamente calibrado (TEC-11, Tecnal, Piracicaba, SP) e um termômetro de mercúrio aferido, com escala graduada com menor divisão de 1°C .

4.2.2 Preparo dos agentes auxiliares de clarificação

4.2.2.1 Hidróxido de cálcio

Duas soluções distintas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram preparadas com concentrações de 10 e 15°Be , equivalente à 94 e 148 g L^{-1} , respectivamente (REIN, 2007, 2013). Em um béquer, a

quantidade necessária do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e água deionizada foram pesadas em balança digital semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP), formando uma solução opaca e supersaturada, que em repouso, precipita com facilidade.

No momento dos experimentos foi preparada uma solução, misturando-se partes iguais (1:1) da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10 ou 15°Be) com a calda de açúcar (Calda A ou Calda B) preparada a $65 \pm 1^\circ\text{Brix}$, formando uma solução denominada sacarato de cálcio com concentrações de 5,0 e 7,5°Be, respectivamente. Esta solução permaneceu sob agitação mecânica constante, auxiliada por um agitador magnético (NT 103, Nova Técnica, Piracicaba, SP) à temperatura ambiente, durante todo o período da experimentação, para permitir a máxima homogeneidade e evitar a precipitação de partículas.

4.2.2.2 Ácido fosfórico

O H_3PO_4 foi preparado para obter uma solução aquosa de 10% (volume volume⁻¹), para a qual utilizou-se uma pipeta graduada, transferindo o ácido para um balão volumétrico, em uma capela de exaustão, completando o volume com água deionizada, seguida de homogeneização manual.

4.2.2.3 Surfactante catiônico

Para permitir pequenas dosagens da ordem de ppm (partes por milhão) do surfactante catiônico foi preparada uma solução com baixa concentração (1,0%). Em balão volumétrico, a quantidade necessária foi pesada em balança digital semi-analítica (BK 3000, Gehaka, São Paulo, SP), adicionando-se uma quantidade suficiente de água deionizada, leve agitação até completa dissolução e, em seguida, completando o volume do balão volumétrico com água deionizada. Esta solução foi preparada num período mínimo de 12 horas de antecedência para aplicação nos experimentos por FAD e utilizado num período máximo de 24 horas, após o seu preparo. Este período mínimo foi essencial para o sistema atingir completamente a máxima hidratação. A solução do surfactante catiônico foi mantida à temperatura de 50°C com o auxílio de um banho ultratermostatizado, durante todo o período da experimentação, para reduzir sua viscosidade e facilitar seu manuseio e dosagem à calda de açúcar.

4.2.2.4 Flocculante aniônico

Para permitir pequenas dosagens da ordem de ppm (partes por milhão), foram preparadas soluções com baixas concentrações (1,0%) dos flocculantes aniônicos. O preparo das soluções e o período máximo para suas aplicações seguiram os mesmos procedimentos e critérios descritos anteriormente para o surfactante catiônico (tópico 4.2.2.3).

4.2.3 Aquisição e captura de imagens de microbolhas e aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e flocculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD

4.2.3.1 Procedimento operacional para aquisição e captura de imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e flocculadas)

Foi desenvolvida uma técnica baseada na aquisição e captura de imagens para determinar a distribuição de (i) tamanho das microbolhas geradas na calda de açúcar (sem tratamento) e (ii) tamanho dos aglomerados formados na calda de açúcar (tratada pelos agentes clarificantes), ambas formadas após a despressurização e transferência da calda de açúcar para a coluna de separação de fases (Figura 17), no processo FAD.

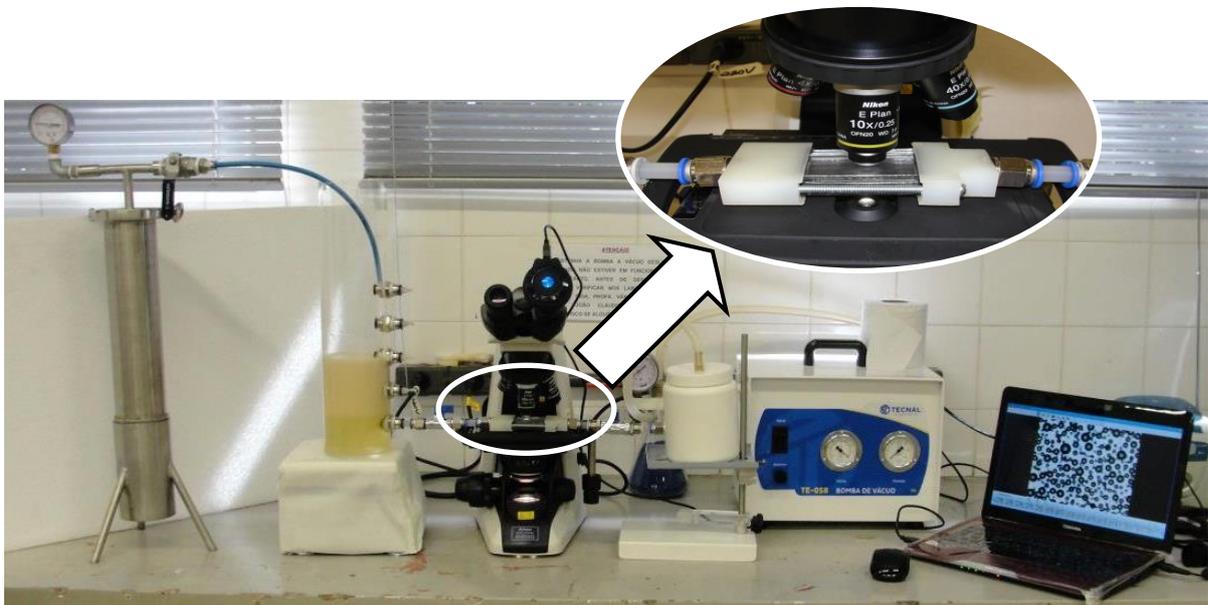
A técnica desenvolvida nesta etapa foi baseada no conceito da “captura”, combinando microscopia e análise de imagem digital, adaptada de Rodrigues et al. (2004). Segundo os autores, esta técnica tem vantagens em relação aos métodos tradicionais, utilizados em estudos de flotação, por meio dos quais geralmente obtêm-se as imagens de microbolhas em movimento. Esta técnica emprega um amostrador (câmara especial) que é posicionado acima do ponto onde se inicia o processo de flotação para coletar as microbolhas que ascendem na coluna de separação de fases até o amostrador, usada para a obtenção das imagens, após desaceleração e captura, isto é, a imagem é captada com as microbolhas e agregados aprisionados e estabilizados no amostrador. As imagens foram captadas por uma câmera digital com alta resolução. Segundo o autor, nesta técnica são minimizados os problemas comuns relacionados ao movimento e sobreposição de microbolhas, principalmente foco e iluminação.

Para a avaliação da distribuição de tamanho das microbolhas e aglomerados, durante o processo FAD, com maior resolução do que a técnica proposta por Rodrigues et al. (2004), foram efetuadas amostragens em cinco pontos distintos localizados na coluna de separação de

fases (Figura 17), igualmente distanciados (0,045 m, 0,090 m, 0,135 m, 0,18 m e 0,225 m) a partir da base. Nestes pontos, uma fração do fluxo central do processo é conduzida até a célula coletora, onde o fluxo é interrompido após o preenchimento total da célula, com tempo estimado em aproximadamente 14 s, permitindo assim o aprisionamento da mistura bifásica (ou trifásica). O escoamento do fluido para a célula coletora foi auxiliado por uma bomba (TE-58, Tecnal, Piracicaba, SP) que proporcionou leve vácuo de aproximadamente 5 a 10 polegadas de mercúrio.

A ordem dos pontos localizados na coluna de separação de fases é no sentido favorável à flotação de partículas, ou seja, do primeiro ponto acima da base (0,045 m) para o último ponto, no topo da coluna (0,225 m) (Figura 17). A Figura 19 apresenta o sistema real completo utilizado para a visualização e aquisição das imagens de microbolhas e aglomerados no processo FAD.

Figura 19– Sistema completo para a visualização e aquisição de imagens de microbolhas e aglomerados formados durante o processo FAD; em detalhe o conjunto de conectores, válvulas e célula coletora sobre a platina do microscópio.



A captura e aquisição das imagens das microbolhas e aglomerados formados durante o processo FAD foram efetuadas após as microbolhas aprisionadas, entrarem em contato com a placa superior da célula coletora, com tempo estimado em aproximadamente 240 s e 30 s, respectivamente. Desta forma, o sistema possibilitou a aquisição das imagens, quando todas as microbolhas e aglomerados aprisionados na célula estivessem estáticos e estabilizados.

Para proceder os experimentos de FAD (Figura 20), um determinado volume (1.700 mL) de calda de açúcar a $65 \pm 1^\circ\text{Brix}$ foi adicionado em béquer de aço inoxidável e submetido ao banho ultratermostatizado sob leve agitação por meio de um mini agitador mecânico (Q235, Quimis, Diadema, SP), até atingir a temperatura desejada, a qual foi mantida constante até o momento da transferência da calda de açúcar para o flotador (Figura 13 e 14).

Os experimentos para aquisição e captura de imagens das microbolhas e aglomerados formados durante o processo FAD foram realizados em duas etapas distintas:

Tamanho das microbolhas (mistura bifásica):

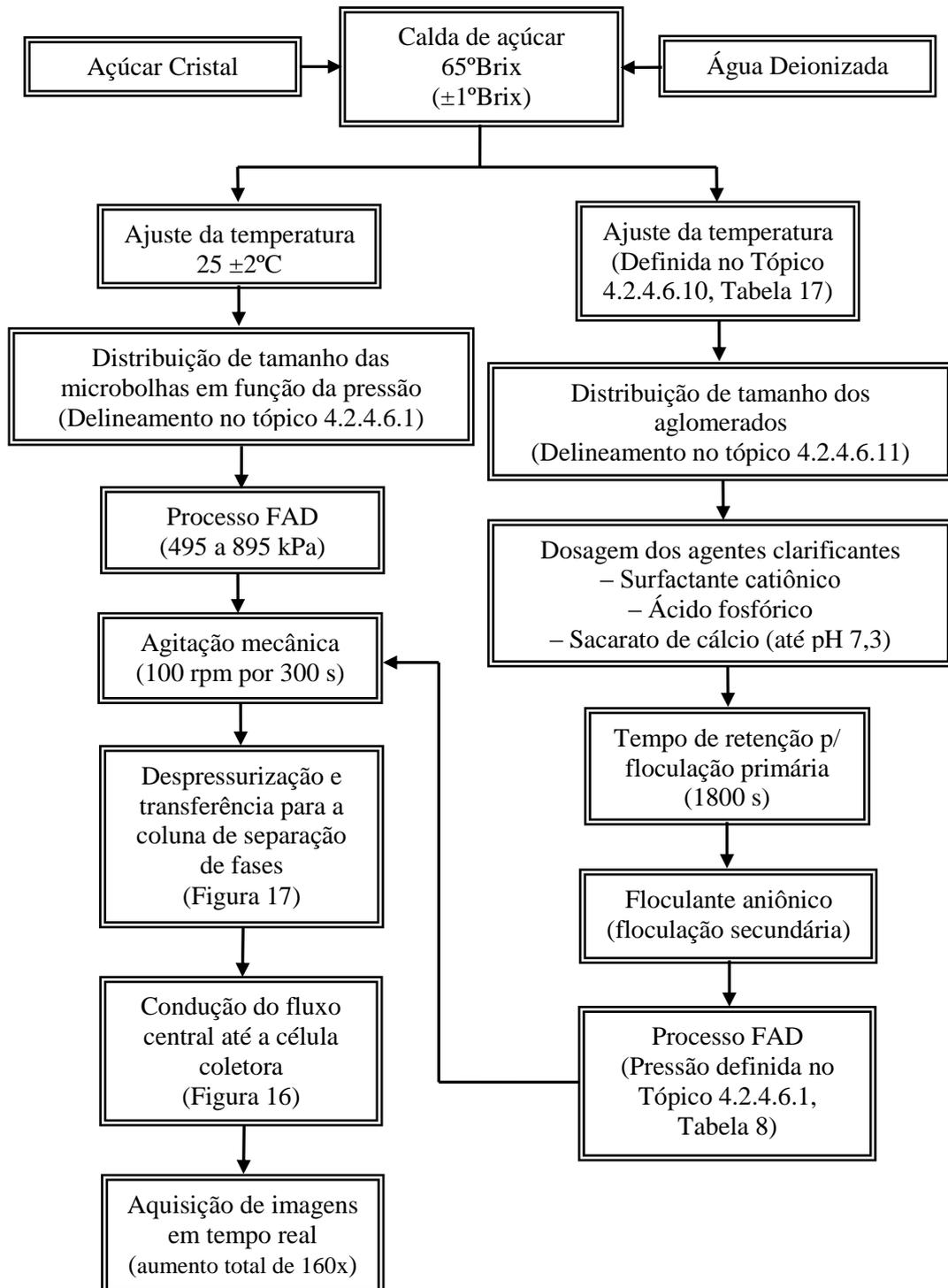
Foi utilizada a Calda A (Açúcar Cristal Especial) sem adição dos agentes clarificantes (surfactante catiônico, H_3PO_4 , sacarato de cálcio e floculante aniônico) em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) (Figura 20).

Tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) (mistura trifásica):

Foi utilizada a Calda A (Açúcar Cristal Especial), previamente tratada pelos agentes clarificantes (surfactante catiônico, H_3PO_4 , sacarato de cálcio e floculante aniônico), na melhor temperatura determinada no Tópico 4.2.4.6.10 (Tabela 17), na qual quantidades predeterminadas das soluções dos agentes clarificantes, previamente preparadas, foram adicionadas à calda, na seguinte ordem: (i) surfactante catiônico; (ii) H_3PO_4 ; (iii) sacarato de cálcio até pH próximo da neutralidade ($7,3 \pm 0,1$); e (iv) floculante aniônico (Figura 20). As dosagens dos agentes clarificantes e a temperatura foram as melhores condições operacionais definidas nas etapas experimentais de clarificação da Calda A por FAD.

Para a aquisição e captura de imagens das microbolhas e aglomerados formados durante o processo FAD (Figura 20), a calda de açúcar, previamente tratada (ou não tratada) pelos agentes clarificantes e na temperatura referente ao experimento, foi transferida ao flotador (Figuras 13 e 14), seguida por fechamento hermético, injeção de ar, por meio de um tubo flexível acoplado por válvula ao sistema de ar comprimido, até a pressão desejada. O ar foi incorporado no líquido pela parte inferior do vaso saturador. Após atingir a pressão desejada, o tubo flexível foi desconectado, e o vaso saturador foi acoplado ao agitador mecânico, promovendo agitação translacional a 100 rpm, por 300 s (CREMA, 2012).

Figura 20– Fluxograma dos ensaios de FAD para a aquisição das imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas).



Terminada a agitação mecânica, o flutador foi colocado no suporte, e, a partir de outro tubo flexível, conectado à válvula do vaso saturador, direcionado para o interior da coluna de separação de fases (Figura 17), a mistura bifásica (distribuição de tamanho das microbolhas) ou trifásica (distribuição de tamanho dos aglomerados), foi transferida, devido a despressurização, dando início ao processo de separação de fases pela FAD. Uma fração do fluxo central foi conduzido para um dos cinco pontos localizados na coluna de separação até a célula coletora (Figura 16), onde o fluxo foi interrompido pelas duas válvulas após o preenchimento total do volume. A aquisição de imagens foi efetuada após a estabilização de todas microbolhas ou dos aglomerados aprisionados na célula coletora. Foi utilizada a objetiva acromática do microscópio com aumento de 10x e a ocular de 16x, a qual proporcionou um aumento total das imagens de 160x.

4.2.3.2 Caracterização das microbolhas e dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas)

4.2.3.2.1 Diâmetros, áreas superficiais totais e velocidades terminais de ascensão das microbolhas

Como as imagens das microbolhas foram capturadas em um único plano, considerou-se que o diâmetro médio das microbolhas é circular e aproximam-se de uma esfera de mesma área projetada. Desta forma, a partir da distribuição de tamanho das microbolhas obtidas experimentalmente, foi calculado o diâmetro de *Sauter* (d_{32}) (Equação 6), usualmente utilizado para representar a distribuição volumétrica de tamanhos de bolhas em sistemas líquido-gás (BRENNEN, 2005; ENGLERT, 2008; GRAU, HEISKANEN, 2002; REIS, 2015; RODRIGUES et al., 2004; SNOW et al.; 1999; ZHANG et al., 2012, 2015).

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (6)$$

onde d_{32} é o diâmetro médio de *Sauter* (μm); d_i é o diâmetro da microbolha i (μm) e; n_i é o número de microbolhas com diâmetro d_i (adimensional).

A separação de partículas por decantação ou por flotação é determinada pela velocidade terminal das partículas, obtida do balanço de forças, atuando sobre as partículas (FERREIRA,

2010; FOUST et al., 1982; REIN, 2007, 2013). Desta forma, para o cálculo da velocidade terminal de ascensão das microbolhas para a FAD em função da pressão e altura relativa da coluna de separação de fases (posição / altura máxima) foi utilizado a lei de *Stokes* (Equação 7), que é aplicável para partículas (ou bolhas) esféricas em escoamento laminar (baixo número de *Reynolds*).

$$v_i = \frac{(\rho_l - \rho_g) g d_i^2}{18\mu_l} \quad (7)$$

onde v_i é a velocidade terminal de ascensão (m s^{-1}); ρ_l é a densidade do líquido (kg m^{-3}); ρ_g é a densidade do gás (kg m^{-3}); g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m s}^{-2}$); d_i diâmetro da microbolha i ; e μ é a viscosidade dinâmica do líquido ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Para aplicação das Equações (6) e (7), foi considerado que as microbolhas são esféricas e a pressão e temperatura são constantes durante os ensaios. Também foi considerado que a densidade e a viscosidade dinâmica da calda de açúcar são constantes e uniformes.

Como as imagens foram capturadas em um único plano, as microbolhas foram quantificadas pela área máxima fotografada ($2,48 \text{ mm}^2$) pelo sistema experimental ($1,82 \times 1,36 \text{ mm}$, Figura 19) e expressas como número de microbolhas por unidade de área (microbolhas mm^{-2}). Para cada condição experimental foi calculada a área superficial total (μm^2) das microbolhas formadas na FAD.

4.2.3.2.2 Diâmetros dos aglomerados e microbolhas associadas aos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas)

Para a caracterização da distribuição de tamanho dos aglomerados capturados pelo sistema experimental (Figura 20) foi calculado o diâmetro de *Feret* (d_F) (Equação 8). O d_F é a projeção perpendicular, numa direção fixa, das tangentes às extremidades do perfil, usualmente utilizado para representar a distribuição de tamanho das partículas irregulares (PERRY, CHILTON, 1986; SNOW et al.; 1999), sendo frequentemente utilizado para caracterização de microbolhas elípticas (GRAU, HEISKANEN, 2002; ZHANG et al., 2015).

$$d_F = \sqrt[3]{F_2^2 F_1} \quad (8)$$

onde d_F é o diâmetro médio de *Feret* (μm); F_1 é o comprimento do eixo menor do aglomerado (μm) e; F_2 é o comprimento do eixo maior do aglomerado (μm).

As microbolhas associadas aos aglomerados também foram quantificadas. Como as imagens foram capturadas em um único plano, os aglomerados e microbolhas associadas aos aglomerados foram quantificados pela área máxima fotografada ($2,48 \text{ mm}^2$) pelo sistema experimental (Figura 19) e expressos como número de aglomerados (ou microbolhas) por unidade de área (aglomerados mm^{-2} ou microbolhas mm^{-2}).

4.2.3.3 Análise e processamento digital das imagens de microbolhas e de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas)

Imagens de microbolhas e de aglomerados foram capturadas a partir da técnica proposta neste trabalho com o objetivo de avaliar e caracterizar a distribuição de tamanho das microbolhas e dos aglomerados. As imagens obtidas experimentalmente foram gravadas no formato de arquivo Bitmap (BMP) com 9,0 Megapixels (2048 x 1536 pixels) e 24 bits (colorida). O processamento e análise digital das imagens foram realizados por meio do *software Image-Pro Plus*[®] 6 (Media Cybernetics Inc., 2006). A máxima área fotografada pelo sistema experimental (Figura 19) foi de $2,48 \text{ mm}^2$ ($1,82 \times 1,36 \text{ mm}$).

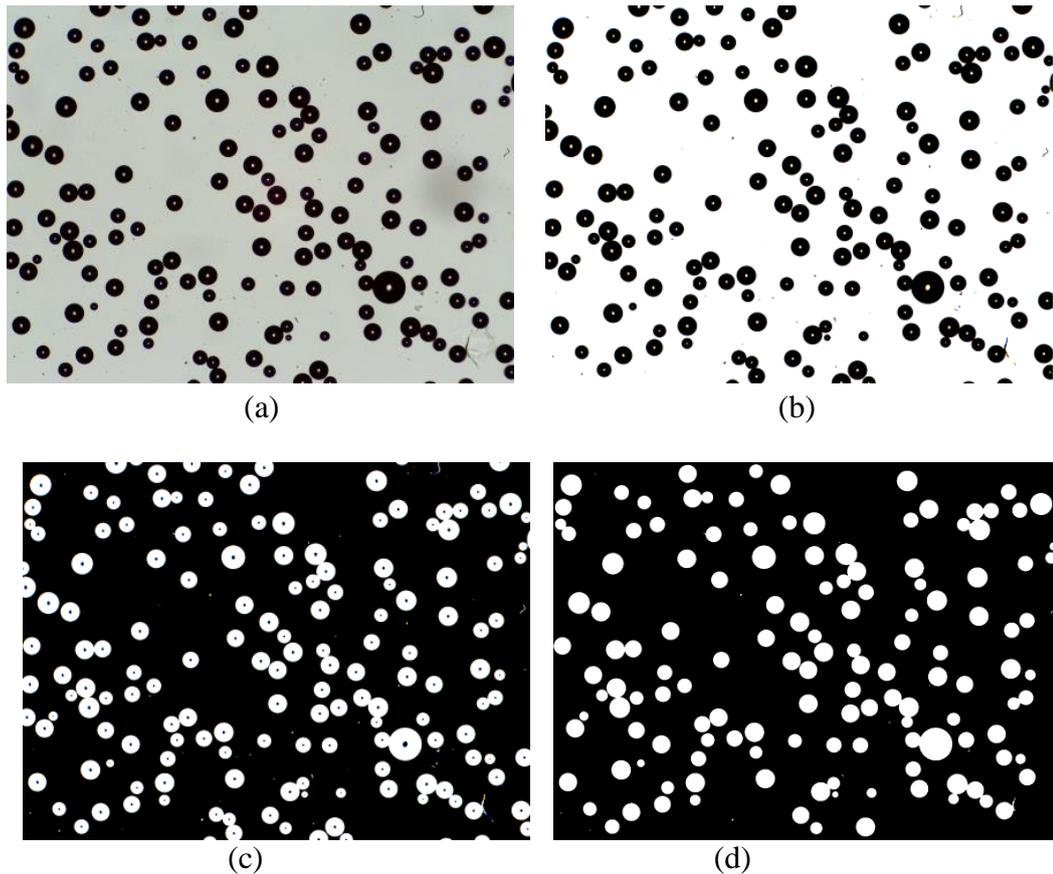
Para o processamento das imagens de microbolhas e aglomerados, uma calibração prévia foi realizada no *software Image-Pro Plus*[®] usando uma escala calibrada com comprimento conhecido sobre uma imagem adquirida nas mesmas condições experimentais (Figura 19) e salva com a mesma resolução que as imagens de microbolhas e aglomerados.

Processamento digital das imagens de microbolhas:

A Figura 21 apresenta as etapas realizadas para o processamento das imagens originais de microbolhas capturadas experimentalmente. As imagens originais (Figura 21a) foram processadas a partir do ajuste dos níveis de contraste (preto e branco) utilizando a ferramenta “*Contrast Enhancement*” (Figura 21b), seguida de inversão automática (ferramenta “*Invert*”)

das cores das microbolhas (preto para branco) e do fundo (branco para preto) (Figura 21c). Microbolhas incompletas presentes nas bordas das imagens originais foram descartadas.

Figura 21– (a) Imagem típica original de microbolhas capturada pelo sistema experimental e etapas de processamento das imagens digitais: (b) microbolhas contrastadas em preto com o fundo branco, (c) microbolhas contrastadas em branco com o fundo preto, (d) remoção dos “buracos” presentes nas microbolhas.



Segundo Englert (2008), uma etapa crucial para a análise do tamanho das bolhas capturadas por imagens fotográficas é o preenchimento dos espaços vazios (“buracos”) ou centros luminosos que ocorrem tipicamente no interior das imagens de bolhas obtidas por retro iluminação (*backlighting*), operação que foi realizada no presente estudo no *software Image-Pro Plus*[®] pela identificação das bordas das microbolhas aplicando a ferramenta “*Automatic Bright Objects*” em “*Count/Size Options*” para o preenchimento dos espaços vazios (“buracos”) das microbolhas geradas na FAD.

Para posterior comparação com a imagem anterior (microbolhas destacadas em branco com o fundo preto, Figura 21c, uma nova imagem foi gerada com base nos objetos circulares

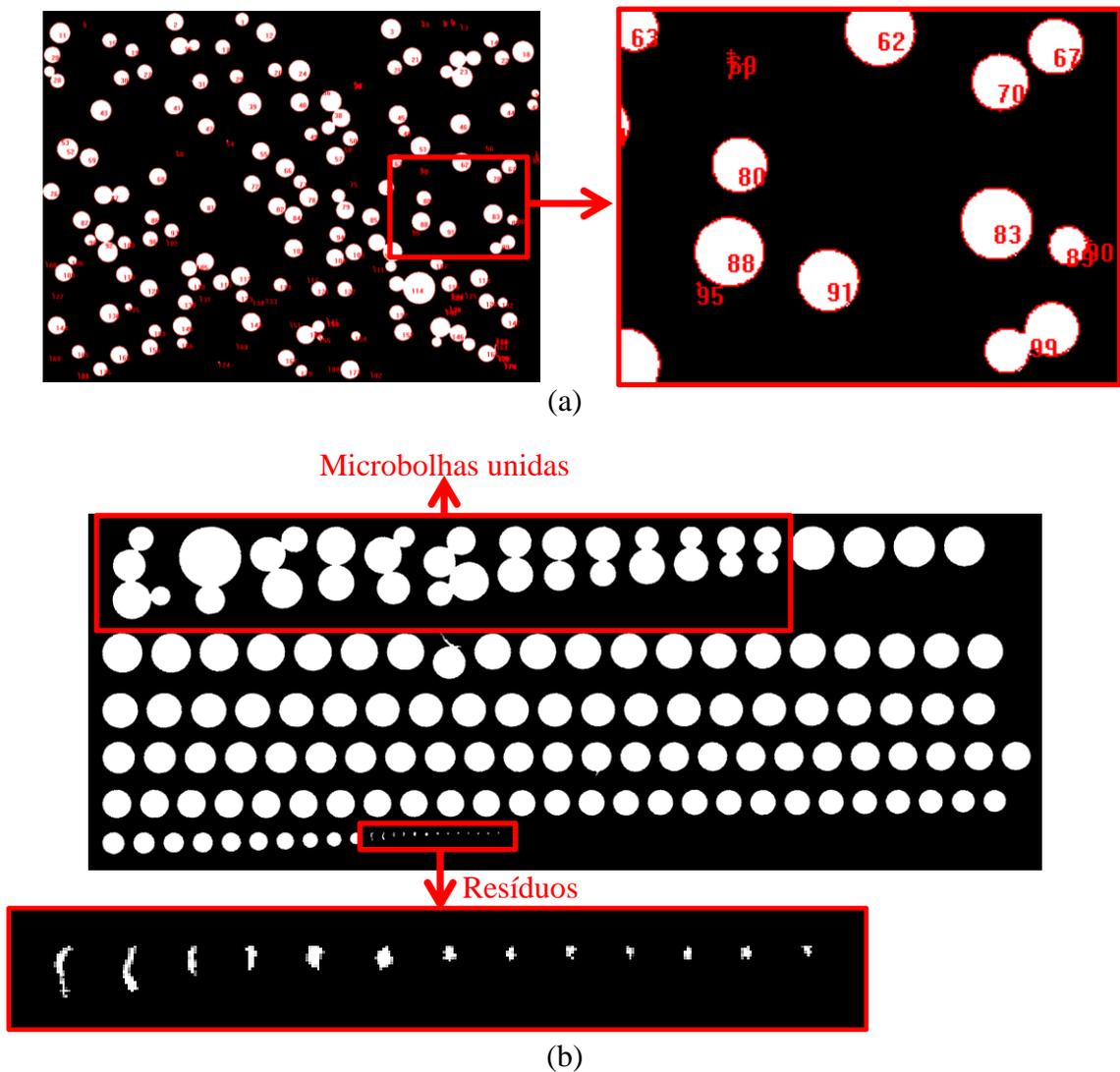
identificados pelo *software* (Figura 21d) utilizando a ferramenta “*Image*” → “*Make Mask*” na aba “*Count/Size*”. Após esse procedimento, uma nova medição dos objetos foi efetuada e os resultados foram comparados com aqueles obtidos anteriormente (Figura 21c), mostrando que o *software* identifica apenas as bordas das microbolhas, independente de ter ou não os espaços vazios (“buracos”).

Os critérios escolhidos como parâmetros individuais para o processamento das imagens de microbolhas foram o diâmetro médio e quantidade de objetos detectados (Figura 22). Após o tratamento das imagens (Figura 21), efetuaram-se as medições automaticamente pelo *software* (“*Automatic Bright Objects*” na aba “*Count/Size*”) com identificação e numeração dos objetos contrastados (em branco) com o fundo (em preto) (Figuras 21c, 21d e 22a). Os dados fornecidos pelo *software* foram exportados (“*Count/Size*” → “*View*” → “*Measurement Data*” → “*File*”) para uma planilha *Excel*[®] (*Microsoft*, 2010) para posteriormente serem tratados e analisados.

Microbolhas unidas e resíduos (impurezas), provenientes da própria matéria prima, também foram excluídas a partir da imagem gerada pela ferramenta “*Make Sorted Objects Image*”, a qual organizou os objetos em ordem crescente (Figura 22b). Embora a velocidade do fluxo de processo seja extremamente baixa, possíveis fontes de erro podem ocorrer durante a medição das microbolhas por esta técnica, e uma delas, talvez seja pela mudança do tamanho de algumas microbolhas durante o percurso do fluxo de processo, entre o cotovelo (Figura 17) e a célula coletora (Figura 16) devido à colisão e coalescência entre elas ou rompimento por atrito. Desta forma, microbolhas distantes do tamanho médio padrão também foram ignoradas e excluídas das análises.

Embora algumas microbolhas tenham sido excluídas (< 5%) devido a união entre duas ou mais microbolhas (Figura 22b), fato que reduz a quantidade de microbolhas formadas no meio líquido, a técnica proposta neste estudo para determinação da distribuição de tamanho das microbolhas mostrou ser bastante eficaz na detecção dos objetos circulares. Essa diminuição na proporção de microbolhas pela exclusão de algumas microbolhas maiores foi compensada pelas triplicatas experimentais.

Figura 22– (a) Detecção e reconhecimento dos objetos circulares pelo *software* e (b) separação das microbolhas por ordem decrescente das imagens de microbolhas.

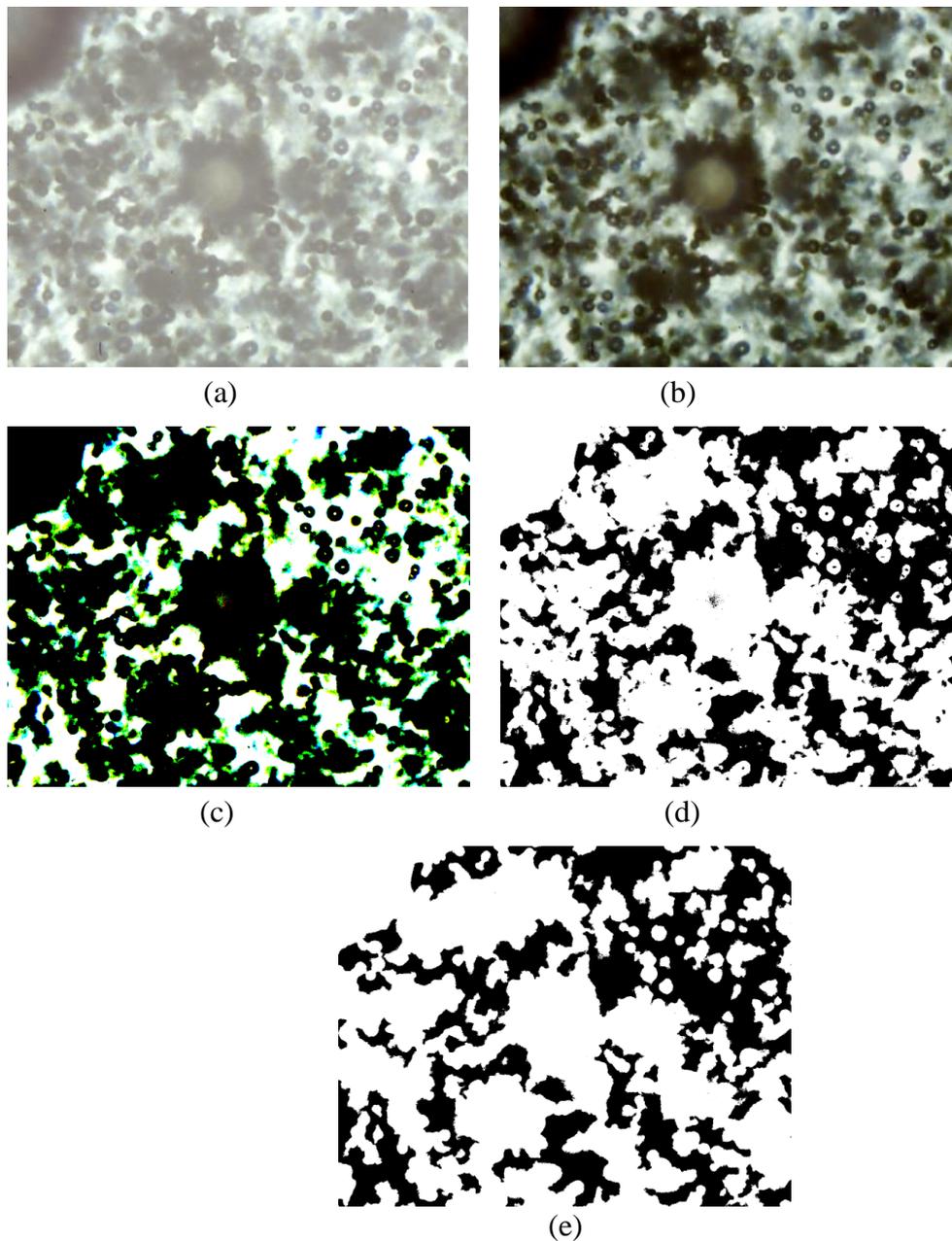


Processamento digital das imagens dos aglomerados:

A Figura 23 apresenta as etapas realizadas para o processamento das imagens originais dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) capturados experimentalmente. As imagens originais (Figura 23a) foram processadas a partir do ajuste automático dos níveis de contraste utilizando a ferramenta “*Display Range or Equalize*” → “*Best Fit*” na aba “*Enhance*” (Figura 23b). A ferramenta “*Contrast Enhancement*” também foi aplicada para reajustar os níveis de contraste (Figura 23c), possibilitando a exclusão de aglomerados presentes ao fundo da imagem. Para exclusão de alguns aglomerados presentes ao fundo da imagem (Figura 23c), foi aplicado a segmentação da imagem utilizando o

histograma da ferramenta “*Segmentation*” na aba “*Process*” deixando os aglomerados na cor branca com o fundo preto (Figura 23d). Um breve tratamento da imagem foi realizado pelo *software Paint*[®] (Microsoft, 2010) para eliminação dos espaços vazios (“buracos”) e alguns imperfeições na imagem (Figura 23e). Este procedimento foi repetido para cada imagem tratada com ativação prévia da calibração na lista de referências (“*Active Spatial Calibration*”).

Figura 23– (a) Imagem típica original de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) capturados pelo sistema experimental e etapas de processamento: (b) ajuste dos níveis de contraste; (c) reajuste dos níveis de contraste; (d) segmentação; e (e) tratamento da imagem.



Para os aglomerados, as medições foram realizadas com auxílio do mesmo *software* (*Image-Pro Plus*[®]) por meio de parâmetros de análise dos objetos identificados como diâmetro médio, diâmetro médio de *Ferret* e quantidade de objetos detectados. Após o tratamento das imagens (Figura 23), efetuaram-se as medições pelo *software* (“*Automatic Bright Objects*” na aba “*Count/Size*”) com identificação e numeração dos objetos contrastados (em branco) com o fundo preto (Figura 23e). Aglomerados incompletos presentes nas bordas das imagens originais foram descartados, por possuírem uma área maior que a área máxima fotografada (2,48 mm²) pelo sistema experimental. As microbolhas associadas aos aglomerados (aproximadamente 110 – 160 microbolhas por imagem) também foram identificadas e quantificadas para determinação dos diâmetros médios.

4.2.4 Clarificação por FAD

4.2.4.1 Procedimento operacional para a clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD

Para os experimentos de FAD (Figura 24), nos quais foram avaliados a eficiência da clarificação (ϵ) com base nos parâmetros físico-químicos, um determinado volume de calda de açúcar (1000 mL da Calda A ou Calda B) a $65 \pm 1^\circ\text{Brix}$ foi adicionado em béquer de aço inoxidável e submetido ao banho ultratermostatizado sob leve agitação por meio de um mini agitador mecânico para equilíbrio da temperatura referente ao experimento. Para evitar inversão da sacarose, nos experimentos com temperaturas superiores aos 40°C , os agentes clarificantes foram adicionados à calda de açúcar a 40°C , seguida de elevação gradual da temperatura pelo banho ultratermostatizado, até a temperatura referente ao experimento. Após o equilíbrio da temperatura, quantidades predeterminadas das soluções dos agentes clarificantes, previamente preparadas, foram adicionadas à calda de açúcar, na seguinte ordem: (i) surfactante catiônico; (ii) H_3PO_4 ; (iii) sacarato de cálcio até pH próximo da neutralidade ($7,3 \pm 0,1$); e (iv) floculante aniônico (Figura 24). Os efeitos de cada agente clarificante foram avaliados em separado e de forma combinada para cada calda de açúcar (Calda A e Calda B), conforme apresentado na Tabela 6.

Figura 24– Fluxograma dos ensaios de FAD para avaliação da eficiência da clarificação com base nos parâmetros físico-químicos da calda não tratada e calda clarificada.

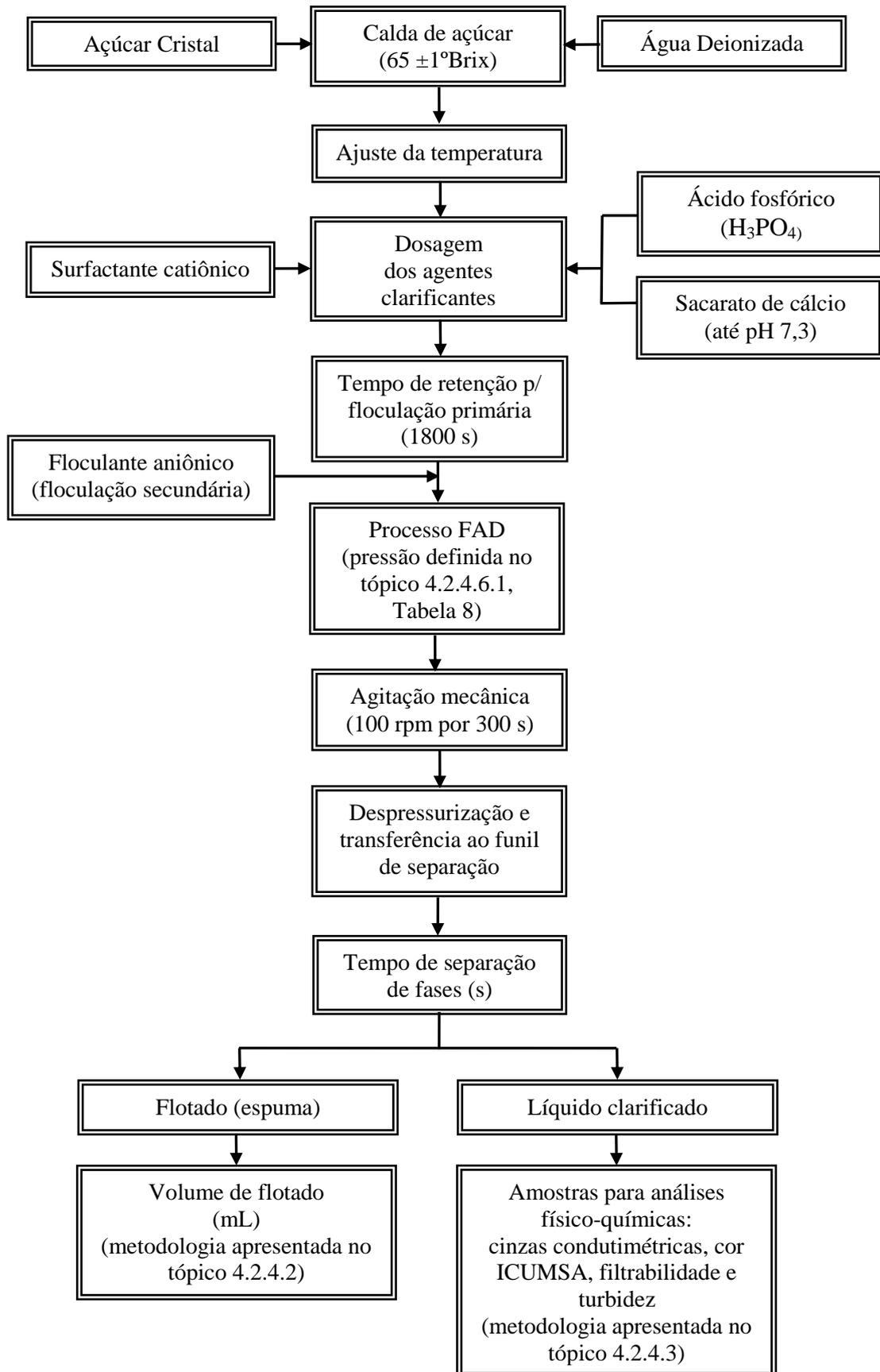


Tabela 6 – Tratamentos químicos para auxiliar na clarificação por FAD da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*).

Tratamento	Matéria Prima	Calda
H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio	Açúcar Cristal Especial	A
Surfactante Catiônico	Açúcar Cristal Especial Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	A B
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio até pH 7,3 ±0,1	Açúcar Cristal Especial	A
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio até pH 7,3 ±0,1 + Três diferentes Floculantes Aniônicos	Açúcar Cristal Especial	A
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio até pH 7,3 ±0,1 + Floculante Aniônico	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B

A calda previamente tratada foi mantida por 30 minutos, sob agitação mecânica leve e temperatura constante com auxílio de banho ultratermostatizado, até o momento da transferência da calda ao flotor, para promover a coagulação e “floculação primária”. O tempo de retenção de 30 minutos foi determinado por experimentos preliminares, por meio dos quais foi observada a máxima floculação de partículas. Após a retenção da calda tratada, o agitador mecânico foi desligado, e, em seguida, adicionou-se quantidade predeterminada do floculante aniônico, sob leve agitação manual por meio de um bastão de vidro (Figura 24).

Para proceder o processo FAD, a calda de açúcar tratada e na temperatura referente ao experimento, foi transferida ao flotor (Figuras 13 e 14), seguida por fechamento hermético. O ar foi injetado no vaso saturador, até a pressão desejada por meio de um tubo flexível acoplado por válvula ao sistema de ar comprimido. O ar é incorporado no líquido pela parte inferior do vaso saturador. Após atingir a pressão desejada, o tubo flexível foi desconectado, e o vaso saturador foi acoplado ao agitador mecânico, promovendo agitação translacional a 100 rpm, por 300 s (CREMA, 2012), favorecendo a turbulência e homogeneização da amostra juntamente com o ar injetado. Terminada a agitação mecânica, o flotor foi colocado no suporte, e, a partir de outro tubo flexível, conectado à válvula do vaso saturador, direcionado para o interior do funil de separação, a mistura trifásica (amostra + partículas floculadas + microbolhas de ar) foi transferida, devido a despressurização, dando início ao processo de floculação secundária, formação de aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) e separação de fases pela FAD.

4.2.4.2 Determinação do volume de flotado

Por serem duas matérias primas distintas em pureza em sacarose (°Z), coloração e quantidades de impurezas (não açúcares) para o preparo da calda de açúcar (Calda A e Calda B) sob diferentes tratamentos químicos para auxiliar na clarificação (Tabela 6), em diferentes experimentos, foram determinados os tempos para a separação de fases (clarificado e flotado) para a FAD, estabelecidos entre a despressurização, com formação das microbolhas, e ao final do período de ascensão de microbolhas e aglomerados quando não havia evidências visíveis de flotação de partículas.

As frações volumétricas dos flotados (espuma) foram quantificadas (mL) diretamente no funil de separação graduado após o término do processo de separação de fases por FAD. Em ensaios preliminares foram observadas dificuldades durante a separação de fases no funil de separação cilíndrico (Figura 15b) devido ao volume (1000 mL) e espaço limitado na parte superior, ocasionando aumento do tempo para a flotação de partículas. Neste sentido, optou-se pela realização da flotação no funil cônico (Figura 15a) graduado, devido ao maior diâmetro e volume na parte superior, suficiente para a flotação adequada das partículas. O funil cônico proporcionou maior velocidade de ascensão de partículas e microbolhas de ar na parte inferior e menor acúmulo de flotado na região superior. Além disso, o funil cônico assemelha-se ao formato dos tanques de floculação, atualmente utilizados nas instalações industriais das usinas e refinarias brasileiras.

4.2.4.3 Métodos analíticos

Para as análises físico-químicas, foram utilizadas as metodologias estabelecidas pelo Centro de Tecnologia Copersucar (COPERSUCAR, 2005, 2009, 2011), as quais são baseadas nos métodos recomendados pela *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (ICUMSA, 2011), utilizados pelas usinas sucroenergéticas e refinarias brasileiras.

A calda de açúcar submetida ao processo FAD foi analisada quanto aos parâmetros físico-químicos de cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, filtrabilidade e turbidez, por meio das quais permitiram avaliar a presença de impurezas dissolvidas e dispersas nas amostras das caldas não tratadas e nas caldas clarificadas. Destaca-se que todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, e quando necessárias mais repetições foram efetuadas.

4.2.4.3.1 Cinzas condutimétricas

A metodologia CTC-LA-MT1-006 (versão 02/2009) (COPERSUCAR, 2009) foi empregada para a análise de cinzas condutimétricas, por meio de condutivímetro digital (C702, Analion, Ribeirão Preto, SP), previamente calibrado por uma solução padrão conhecida, dotado de célula de condutividade (constante 1,0), que gera uma corrente elétrica (mS cm^{-1}) ao ser submetida à amostra com 28°Brix. A condutividade elétrica gerada é proporcional à concentração iônica presente na amostra, sendo então calculada em porcentagem de cinzas condutimétricas (%) (Equação 9), expressa em massa massa⁻¹. Todos os íons presentes em solução participam da condutividade elétrica, e, por essa razão, pode-se dizer que o parâmetro medido fornece uma informação global, de natureza não específica.

$$C_z = 0,0006 \left(\frac{L_{Cz1}}{(1+0,026)(T-20)} \right) - 0,35 \left(\frac{L_{Cz2}}{(1+0,026)(T-20)} \right) K \quad (9)$$

onde C_z é cinzas condutimétricas (% massa massa⁻¹); L_{Cz1} é condutividade da amostra a 28°Brix na temperatura de medição ($\mu\text{S cm}^{-1}$); L_{Cz2} é a condutividade da água deionizada a temperatura de medição ($\mu\text{S cm}^{-1}$); T é a temperatura da amostra (°C) e; K é a constante da célula de condutividade (cm^{-1}).

4.2.4.3.2 Cor ICUMSA

Para as análises de cor instrumental, foi utilizado o método CTC-LA-MT1-007 (versão 05/2011) (COPERSUCAR, 2011), por meio de um espectrofotômetro digital (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) com leitura de absorvância em comprimento de onda de 420 nm, cubeta de quartzo de 10 mm de percurso ótico, e solução tampão MOPS (Ácido Morfolinopropanosulfônico – $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$) previamente filtrada (membrana de nitrato de celulose com porosidade 0,45 μm) como referência. O pH da amostra foi ajustado para 7,0 ($\pm 0,2$) com solução MOPS e previamente filtrada (membrana de nitrato de celulose com porosidade 0,45 μm). Considerando que as primeiras leituras de absorvância foram maiores que 0,7, as análises de cor ICUMSA foram efetuadas utilizando 10 g de amostra (equivalente a 10°Brix), conforme indicado na metodologia. O resultado é expresso em Unidades ICUMSA (UI) (Equação 10).

$$\text{Cor} = \left(\frac{\text{Abs}}{b \cdot c} \right) 1000 \quad (10)$$

onde Abs é a leitura de absorvância da solução no comprimento de onda de 420 nm (adimensional); b é o percurso ótico da célula (cm) e; c é a concentração de sacarose na amostra em função do °Brix corrigido com a solução MOPS (g mL⁻¹) (Tabela 7).

Tabela 7– Concentração de sacarose em função dos sólidos solúveis totais (°Brix) da amostra corrigida com a solução MOPS (COPERSUCAR, 2011).

°Brix	Concentração de Sacarose (g mL ⁻¹)									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
9	0,0930	0,0941	0,0952	0,0963	0,0973	0,0984	0,0995	0,1006	0,1016	0,1027
10	0,1038	0,1049	0,1060	0,1070	0,1081	0,1092	0,1103	0,1114	0,1125	0,1135
11	0,1146	0,1157	0,1168	0,1179	0,1190	0,1201	0,1212	0,1223	0,1234	0,1245

4.2.4.3.3 Filtrabilidade

Foi empregado o método CTC-LA-MT1-016 (versão 01/2005) (COPERSUCAR, 2005) para a avaliação da filtrabilidade, no qual a amostra a 50°Brix é filtrada a vácuo, avaliando-se o volume de filtrado no tempo máximo de 5 minutos. Para a filtração, foi utilizado um conjunto de filtração (300-4000, Nalgene Nunc, USA) por membrana de éster de celulose, com porosidade 0,8 µm, conectado a uma bomba de vácuo (TE-58, Tecnal, Piracicaba, SP) que proporciona vácuo de 15 polegadas de mercúrio. O resultado é expresso em mL min⁻¹.

4.2.4.3.4 Turbidez

A medida da turbidez foi realizada em espectrofotômetro (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP), utilizando a metodologia GS7-21 (ICUMSA, 2011), baseada na leitura da absorvância em amostras a 25°Brix, em comprimento de onda de 900 nm, utilizando cubeta de quartzo de 10 mm de percurso ótico e água deionizada como referência. A turbidez da amostra é calculada pela Equação (11) e o resultado é um valor adimensional.

$$\text{Turbidez} = (\text{Abs}) (100) \quad (11)$$

onde Abs é a leitura de absorvância da solução no comprimento de onda de 900 nm (adimensional).

4.2.4.4 Eficiência da clarificação pelo processo de FAD

A eficiência (ε) média da clarificação pelo processo FAD foi calculada em termos de remoção (ou acréscimo) de cinzas condutimétricas (%), cor ICUMSA (UI) e turbidez (adimensional), aplicando a Equação (12), a qual relaciona o valor do parâmetro da calda clarificada com o valor obtido da calda não tratada, para o parâmetro físico-químico analisado. Para a avaliação dos resultados de filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade (mL min^{-1}), melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros (cinzas condutimétricas, cor e turbidez), para os quais se espera que sejam reduzidos após a clarificação. Assim, para o cálculo da eficiência do processo FAD somente para a filtrabilidade da calda foi aplicado a Equação (13).

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{C_{cc}}{C_{cnt}} - 1 \right) 100 \quad (12)$$

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{C_{cc}}{C_{cnt}} \right) 100 \quad (13)$$

onde ε é a eficiência média da clarificação, com relação ao parâmetro físico-químico analisado, expressa em (%); C_{cnt} é o parâmetro físico-químico para a calda não tratada, calculado para cinzas condutimétricas (% massa massa⁻¹), cor ICUMSA (UI), turbidez (adimensional) e filtrabilidade (mL min^{-1}) e; C_{cc} é o parâmetro físico-químico da calda clarificada por FAD, calculado para cinzas condutimétricas (%), cor ICUMSA (UI), turbidez (adimensional) e filtrabilidade (mL min^{-1}).

4.2.4.5 Potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas

Potencial *zeta* das partículas presentes nas caldas de açúcares, na ausência e presença dos agentes clarificantes foram determinados por meio do *Zetasizer Nano Series*. A técnica envolve a aplicação de um campo elétrico às moléculas e partículas, onde o fluxo eletrosmótico é zero, para o qual as partículas migram com uma determinada velocidade, dependente do potencial *zeta* (MALVERN, 2016). A medida desta velocidade permite o cálculo da eletromobidade que é convertida em potencial *zeta* (mV), utilizando o modelo de *Smoluchowski* (CREES, 1988; MARSALEK, 2008; HOLMBERG et al., 2002). O sistema também permite a medida da condutividade elétrica (mS cm^{-1}) para cada amostra analisada.

Dados da literatura da constante dielétrica (MALMBERG, MARYOTT, 1950) e viscosidade (MATHLOUTHI, REISER, 1995) das amostras foram utilizados no modelo de *Smoluchowski* para a determinação do potencial *zeta*. Dados experimentais de índice de refração das amostras, empregando um refratômetro de bancada (Q767B, Quimis, Diadema, SP) com absorvância de 420 nm (Lambda 25, Perkin Elmer, São Paulo, SP) também foram utilizados no modelo.

O tamanho das partículas também foi determinado por meio do *Zetasizer Nano Series*, com uma nova alíquota para cada amostra analisada.

Para as medições do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas, as amostras foram preparadas no momento dos experimentos e condicionadas por dez minutos em temperatura ambiente para permitir o equilíbrio de adsorção, pois segundo Daltin (2011), a formação de micelas ocorre em um tempo extremamente curto, podendo ser considerada instantânea. No momento das medições, as amostras foram levemente homogeneizadas para dispersão das partículas sedimentadas. Devido à alta pureza em sacarose e baixa concentração de partículas carregadas eletricamente nas caldas avaliadas, as leituras foram realizadas em amostras a $65 \pm 1^\circ\text{Brix}$ (sem diluição). Os experimentos foram realizados a 25°C .

4.2.4.6 Delineamentos experimentais

4.2.4.6.1 Distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD em função da pressão

O objetivo principal desta etapa foi aplicar a técnica para avaliação e caracterização da distribuição de tamanho das microbolhas formados após a despressurização e transferência da

calda de açúcar saturada de ar para cada posição (ponto de amostragem) na coluna de separação de fases em função da pressão (Figura 19). O delineamento experimental para esta etapa é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8– Planejamento experimental para determinação da distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD para cada posição da coluna de separação de fases em função da pressão do flotor.

Ensaio	Pressão (kPa)	Posição na coluna de separação de fases (m)	Posição / Altura máxima (adimensional)	Ordem Aleatorizada
1	495	0,045	0,2	2
2		0,090	0,4	5
3		0,135	0,6	9
4		0,180	0,8	12
5		0,225	1,0	15
6	695	0,045	0,2	11
7		0,090	0,4	6
8		0,135	0,6	8
9		0,180	0,8	1
10		0,225	1,0	13
11	895	0,045	0,2	4
12		0,090	0,4	10
13		0,135	0,6	14
14		0,180	0,8	3
15		0,225	1,0	7

Nesta etapa foi utilizado somente o primeiro lote de açúcar (Cristal Especial) para o preparo da Calda A ($65 \pm 1^\circ\text{Brix}$), em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), sem adição dos agentes clarificantes (surfactante catiônico, ácido fosfórico, sacarato de cálcio e floculante aniônico). O processo FAD foi conduzido conforme metodologia descrita no tópico 4.2.3.1 (Figura 20) utilizando três níveis de pressão (495, 695 e 895 kPa) (Tabela 8).

Os ensaios foram realizados em triplicada, totalizando 45 ensaios. Para cada ensaio experimental foram adquiridas 20 imagens, 3 das quais foram escolhidas para a análise e processamento digital, totalizando 135 imagens de microbolhas geradas no flotor em função da pressão.

Para avaliar o conjunto de dados obtidos experimentalmente, foi construído um histograma da frequência relativa (%) da distribuição de tamanho das microbolhas em função das pressões avaliadas para melhor visualização dos resultados. A condição operacional em

termos de pressão que proporcionou maior quantidade e tamanho de microbolhas no meio líquido foi utilizada em todas etapas experimentais subsequentes.

4.2.4.6.2 Influência da adição do ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD

Para avaliar o efeito da adição do H_3PO_4 e sacarato de cálcio sob a clarificação da calda de açúcar, experimentos de FAD foram conduzidos para a determinação das melhores dosagens para estes agentes auxiliares de clarificação. Os níveis operacionais das variáveis do processo foram três diferentes dosagens de H_3PO_4 (200, 400 e 600 ppm) e duas concentrações distintas da soluções do $Ca(OH)_2$ (10 e 15°Be) para o preparo do sacarato de cálcio (5,0 e 7,5°Be, respectivamente), conforme delineamento apresentado na Tabela 9. Foi utilizado um planejamento fatorial para dois fatores com o propósito de se determinar o melhor conjunto representativo das variáveis. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 18 experimentos.

Tabela 9– Planejamento experimental para a determinação da dosagem de H_3PO_4 e da concentração do sacarato de cálcio para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD.

Ensaio	H_3PO_4 (ppm)	Sacarato de Cálcio (ppm)	Ordem Aleatorizada
1	200	5,0	3
2	400		1
3	600		5
4	200	7,5	2
5	400		4
6	600		6

Nesta etapa foi utilizado somente o primeiro lote de açúcar cristal para o preparo da Calda A (Açúcar Cristal Especial), sem adição dos outros agentes clarificantes (surfactante catiônico e floculante aniônico). Para proceder os experimentos, a calda de açúcar foi dosada simultaneamente pelos dois agentes clarificantes (H_3PO_4 e sacarato de cálcio) e submetida ao processo de clarificação por FAD, conforme procedimento operacional apresentado no tópico 4.2.4.1 (Figura 24). Os ensaios foram conduzidos na temperatura de $40 \pm 2^\circ C$, determinada em

trabalho anterior (CREMA, 2012), como sendo a melhor condição operacional para a clarificação da calda de açúcar por FAD. A pressão utilizada para a FAD foi a definida na etapa anterior (Tópico 4.2.4.6.1, Tabela 8).

O processo FAD foi avaliado por meio da eficiência da clarificação (ϵ) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente. A melhor combinação entre as condições operacionais para auxiliar a clarificação da Calda A pelo processo FAD foi utilizada nas etapas experimentais subsequentes.

4.2.4.6.3 Influência do pH no potencial *zeta* para a Calda A (Açúcar Cristal Especial)

Foram conduzidos ensaios para a determinação do potencial *zeta* em função do pH de operação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos na etapa anterior de clarificação pelo processo FAD. Pretendeu-se também verificar a influência das cargas elétricas (positivas e negativas) adquiridas pelas partículas em função da mudança do pH do meio e da força iônica dos agentes clarificantes (H_3PO_4 e sacarato de cálcio). O delineamento experimental é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10– Planejamento experimental para a medida da eletromobilidade das partículas presentes na Calda A (Açúcar Cristal Especial).

Ensaio	pH	Composto Químico
1	3,5	
2	4,0	
3	4,5	H_3PO_4
4	5,0	
5	5,5	
6	6,0	
7	6,5*	Nenhuma adição
8	7,0	
9	7,5	
10	8,0	
11	8,5	Sacarato de cálcio
12	9,0	
13	9,5	
14	10,0	

*pH natural da calda de açúcar (Calda A).

A metodologia empregada está apresentada no tópico 4.2.4.5. O ajuste do pH da calda foi realizado com o uso de H_3PO_4 (solução de 10% volume volume⁻¹) e/ou sacarato de cálcio (na concentração da solução definida no tópico 4.2.4.6.2). Foram realizadas doze medições para o potencial *zeta* e condutividade elétrica (Tabela 10), devido à maior instabilidade dessas medidas e das amostras.

4.2.4.6.4 Influência do surfactante catiônico no potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*), sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

Para fins de comparação, nesta etapa, foram conduzidos ensaios para a determinação do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) e na Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) antes de submetê-las ao processo FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio. Pretendeu-se verificar a influência das cargas elétricas positivas adquiridas pelas partículas presentes no meio em função das diferentes dosagens do surfactante catiônico e determinar a dosagem na qual ocorre a maior instabilidade das partículas coloidais para cada calda avaliada. O delineamento experimental é apresentado na Tabela 11.

As dosagens de 150, 225 e 300 ppm do surfactante catiônico para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD (Tabela 11) foram determinadas em estudo anterior (CREMA, 2012), no qual foi empregada ampla faixa de dosagens (10 a 1000 ppm) para o surfactante catiônico (Flonex[®] 7080 SI), sem adição de outros agentes clarificantes para auxiliar na clarificação por FAD, utilizando também um Açúcar Cristal Especial para o preparo da calda.

A metodologia empregada está apresentada no tópico 4.2.4.5. As caldas foram dosadas com o surfactante catiônico até o ponto onde as cargas se anulassem (ponto isoelétrico), seguida de inversão de cargas. Foram realizadas doze medições para o potencial *zeta* e condutividade elétrica e, seis medições para o tamanho de partículas.

Tabela 11– Planejamento experimental para a determinação do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas presentes na Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) em função da dosagem do surfactante catiônico.

Ensaio	Calda	Surfactante Catiônico (ppm)	Ordem Aleatorizada
1	A	0	3
2		75	8
3		150	12
4		225	4
5		300	9
6	B	0	6
7		75	11
8		150	16
9		225	14
10		300	1
11		375	7
12		450	15
13		525	13
14		600	2
15		675	10
16		750	5

4.2.4.6.5 Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) por FAD, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

Nesta etapa, foram utilizados os dois lotes de açúcar cristal (Especial e Bruto *VHP*) para o preparo das caldas (Calda A e Calda B, respectivamente), com o propósito de comparar e definir a melhor dosagem do surfactante catiônico para cada calda de açúcar, conforme delineamento experimental apresentado na Tabela 12. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 39 experimentos.

Para proceder os experimentos, a calda de açúcar foi dosada com o surfactante catiônico e submetida ao processo de clarificação por FAD, conforme procedimento operacional apresentado no tópico 4.2.4.1 (Figura 24), conduzidos na temperatura de $40 \pm 2^\circ C$ (CREMA, 2012) e pressão definida no tópico 4.2.4.6.1 (Tabela 8). Devido à maior coloração inicial da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) sem tratamento (850 UI), a faixa de dosagem do surfactante catiônico (0 a 525 ppm) foi determinada com base nos resultados do potencial *zeta* (Tabela 11).

Tabela 12– Planejamento experimental para a determinação da dosagem do surfactante catiônico para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) por FAD, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Ensaio	Calda	Surfactante Catiônico (ppm)	Ordem Aleatorizada
1	A	0	12
2		75	2
3		150	9
4		225	6
5		300	13
6	B	0	4
7		75	5
8		150	11
9		225	7
10		300	1
11		375	3
12		450	10
13		525	8

A FAD foi avaliada por meio da eficiência da clarificação (ϵ) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente. As melhores dosagens do surfactante catiônico para auxiliar na clarificação das caldas (Calda A e Calda B) por FAD foram utilizadas nas etapas experimentais subsequentes.

4.2.4.6.6 Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

A dosagem do surfactante catiônico foi avaliada novamente nesta etapa, com o propósito de comparar com os resultados obtidos nas etapas anteriores (Tópicos 4.2.4.6.4 e 4.2.4.6.5) e definir entre os tratamentos a melhor dosagem para auxiliar na clarificação da calda de açúcar por FAD. Nesta etapa, o diferencial foi a complementação de fosfatos e correção do pH ($7,3 \pm 0,1$) pela adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio para auxiliar na clarificação da calda de açúcar por FAD, conforme delineamento experimental apresentado na Tabela 13. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 15 experimentos.

Tabela 13– Planejamento experimental para a determinação da dosagem do surfactante catiônico para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Ensaio	Calda	Surfactante Catiônico (ppm)	Ordem Aleatorizada
1		0	5
2		75	2
3	A	150	4
4		225	1
5		300	3

Nesta etapa, foi utilizado o Açúcar Cristal Especial para o preparo da Calda A, com o processo FAD conduzido conforme metodologia descrita no tópico 4.2.4.1 (Figura 24). Para proceder os experimentos, a calda foi dosada pelo surfactante catiônico, seguida da complementação de fosfatos (H_3PO_4), correção de pH (sacarato de cálcio até pH $7,3 \pm 0,1$) e submetida ao processo de clarificação por FAD. A dosagem de H_3PO_4 e a concentração da solução de $Ca(OH)_2$ para o preparo do sacarato de cálcio foram as definidas na primeira etapa de clarificação (Tópico 4.2.4.6.2, Tabela 9). Os ensaios foram conduzidos com temperatura de $40 \pm 2^\circ C$ (CREMA, 2012) e pressão definida no tópico 4.2.4.6.1 (Tabela 8).

O processo FAD foi avaliado por meio da eficiência da clarificação (ϵ) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente. A melhor dosagem do surfactante catiônico para o processo de clarificação da Calda A por FAD foi utilizada nas etapas experimentais subsequentes.

4.2.4.6.7 Influência da adição de diferentes flocculantes aniônicos como auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

Nesta etapa, pretendeu-se avaliar três diferentes flocculantes aniônicos de poliacrilamida em duas dosagens, com diferentes pesos moleculares e graus de hidrólise, selecionados a partir de experimentos preliminares, para auxiliar na clarificação da calda de açúcar por FAD, com base no delineamento proposto na Tabela 14.

Foi utilizado um planejamento fatorial para dois fatores com o propósito de definir o melhor flocculante aniônico (Flocculante A, B ou C) e a melhor dosagem (5 ou 10 ppm) para o

processo de clarificação da calda de açúcar por FAD. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 21 experimentos.

Tabela 14– Planejamento experimental para avaliação dos floculantes aniônicos e determinação da dosagem para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Ensaio	Floculante Aniônico	Dosagem (ppm)	Ordem Aleatorizada
1	Nenhum*	0	4
2	Flonex [®] 9051	5	3
3	(Floculante A)	10	2
4	Praestol [®] 2514	5	7
5	(Floculante B)	10	5
6	Magnafloc [®] LT 27	5	1
7	(Floculante C)	10	6

*Mesma dosagem do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e solução do sacarato de cálcio para correção do pH.

Nesta etapa foi utilizado o primeiro lote de açúcar cristal para o preparo da Calda A (Açúcar Cristal Especial). O procedimento experimental foi o mesmo aplicado nas etapas anteriores, nos quais foi avaliada a clarificação pelo processo FAD (tópico 4.2.4.1, Figura 24), porém, com a melhor dosagem do surfactante catiônico para a Calda A definida nos tópicos 4.2.4.6.4 (Tabela 11), 4.2.4.6.5 (Tabela 12) e 4.2.4.6.6 (Tabela 13), com a aplicação dos três diferentes floculantes aniônicos de poliacrilamida (Tabela 14). A dosagem de H_3PO_4 e a concentração da solução de $Ca(OH)_2$ para o preparo do sacarato de cálcio foram definidas na primeira etapa de clarificação (tópico 4.2.4.6.2, Tabela 9). Os ensaios foram conduzidos com temperatura de $40 \pm 2^\circ C$ (CREMA, 2012) e pressão definida no tópico 4.2.4.6.1 (Tabela 8).

O processo FAD foi avaliado por meio da eficiência da clarificação (ϵ) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente. O melhor floculante aniônico (tipo) e dosagem para o processo de clarificação da Calda A por FAD foi utilizado nas etapas experimentais subsequentes.

As dosagens de 5 e 10 ppm para avaliação dos floculantes aniônicos (Tabela 14) foram determinadas com base em experimentos preliminares por meio dos quais observou-se que em dosagens superiores à 10 ppm utilizando a Calda A, com baixa coloração (241 UI) proporcionou incremento de cor, turbidez e cinzas condutimétricas, e principalmente, a redução na filtrabilidade, após a clarificação por FAD, ocasionados pelo excesso de dosagem.

Em experimentos preliminares, foi avaliado outro floculante aniônico (Flonex[®] 9076 SI, SNF Floerger) com alto peso molecular (24 a 26×10^6) e alto grau de hidrólise (35%), para auxiliar na clarificação da Calda A por FAD. Nestes ensaios, foram observadas partículas sedimentando ao invés de flotarem, por apresentarem densidade maior que a do meio, com a utilização do floculante de alto peso molecular. Segundo Rein (2013), para a efetividade do processo FAD, a massa molecular do floculante aniônico de poliacrilamida deverá ser de aproximadamente 4×10^6 a 12×10^6 , com grau de hidrólise entre 20 e 30%. Os resultados permitiram observar que floculantes aniônicos com pesos moleculares elevados (acima de 24×10^6) e alto grau de hidrólise (acima de 35%) são prejudiciais ao processo de clarificação por FAD pelo aumento da densidade das partículas coaguladas e floculadas.

4.2.4.6.8 Influência da dosagem do floculante aniônico para auxiliar na clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

Para fins de comparação do melhor resultado obtido na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) (tópico 4.2.4.6.8, Tabela 14), foram realizados experimentos de clarificação por FAD para a Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*), com aplicação do melhor floculante aniônico, definido na etapa anterior (Tópico 4.2.4.6.7) em três diferentes dosagens (5, 10 e 15 ppm), usando o delineamento experimental apresentado na Tabela 15. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 9 experimentos.

Tabela 15– Planejamento experimental para avaliação da dosagem do floculante aniônico para a clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Ensaio	Dosagem do Floculante Aniônico (ppm)	Ordem Aleatorizada
1	5	2
2	10	1
3	15	3

O procedimento experimental foi o mesmo aplicado nas etapas anteriores para a clarificação pelo processo FAD (tópico 4.2.4.1, Figura 24), porém, com a melhor dosagem do surfactante catiônico obtida para o tratamento da Calda B, definida nos tópicos 4.2.4.6.4

(Tabela 11) e 4.2.4.6.5 (Tabela 12). A dosagem de H_3PO_4 e a concentração da solução de $Ca(OH)_2$ para o preparo do sacarato de cálcio foram as definidas na primeira etapa de clarificação (tópico 4.2.4.6.2, Tabela 9). Os ensaios foram conduzidos a $40 \pm 2^\circ C$ (CREMA, 2012) e pressão definida no tópico 4.2.4.6.1 (Tabela 8).

O processo FAD foi avaliado por meio da eficiência da clarificação (ε) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente.

4.2.4.6.9 Influência dos agentes auxiliares de clarificação no potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas nas melhores condições operacionais para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial)

Foram conduzidos ensaios para a determinação do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas formadas antes de submetê-la ao processo FAD, nas melhores condições operacionais definidas para auxiliar na clarificação da Calda A. Os resultados auxiliaram na interpretação dos resultados experimentais onde foram avaliados em separado e de forma combinada os efeitos de cada agente clarificante (surfactante catiônico, H_3PO_4 , sacarato de cálcio e floculante aniônico) para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD. Pretendeu-se também verificar a influência das cargas elétricas (positivas e negativas) adquiridas pelas partículas presentes na calda em função dos diferentes tratamentos químicos aplicados simultaneamente pelos agentes clarificantes (Tabela 16).

Tabela 16– Determinação do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas para as melhores condições operacionais determinadas para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD.

Ensaio	Etapa Definida (Tópico)	Tratamento
1	/	Calda A sem tratamento
2	4.2.4.6.4 e 4.2.4.6.5	Calda A + Surfactante Catiônico
3	4.2.4.6.2	Calda A + H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio até pH $7,3 \pm 0,1$
4	4.2.4.6.6	Calda A + Surfactante Catiônico + H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio até pH $7,3 \pm 0,1$
5	4.2.4.6.7	Calda A + Surfactante Catiônico + H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio até pH $7,3 \pm 0,1$ + Floculante Aniônico

Para as medições do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas foi utilizada a metodologia apresentada no tópico 4.2.4.5 e os diversos tratamentos para a calda de açúcar estão apresentados na Tabela 16. Para cada ensaio experimental, foram realizadas doze medições para o potencial *zeta* e condutividade elétrica e, seis medições para o tamanho de partículas.

4.2.4.6.10 Influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, nas melhores condições operacionais

Nesta etapa, pretendeu-se avaliar o efeito da temperatura no processo de clarificação por FAD para precipitação, coagulação e floculação das impurezas presentes no meio líquido, sob as melhores condições operacionais, determinadas nas etapas anteriores onde foi avaliada a clarificação da Calda A por FAD (Tabela 17). O planejamento experimental para esta etapa é apresentado na Tabela 18. Os experimentos foram realizados em triplicata, totalizando 15 ensaios.

Tabela 17– Condições operacionais para cada variável independente para avaliar a influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD.

Condição Operacional	Etapa Definida (Tópico)	Tabela
Pressão	4.2.4.6.1	8
Dosagem do H ₃ PO ₄	4.2.4.6.2	9
Concentração do sacarato de cálcio	4.2.4.6.2	9
Dosagem do surfactante catiônico	4.2.4.6.4, 4.2.4.6.5 e 4.2.4.6.6	11, 12 e 13
Tipo do floculante aniônico	4.2.4.6.7	14
Dosagem do floculante aniônico	4.2.4.6.7	14

Tabela 18– Planejamento experimental para avaliar a influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD.

Ensaio	Temperatura (°C)	Ordem Aleatorizada
1	25	1
2	40	3
3	55	2
4	70	5
5	85	4

Nesta etapa foi utilizada somente a Calda A (Açúcar Cristal Especial). O procedimento experimental foi o mesmo aplicado nas etapas anteriores, para avaliar a clarificação pelo processo FAD (tópico 4.2.4.1, Figura 24), porém com ajuste da temperatura da calda de açúcar para cada experimento após a adição dos agentes clarificantes (surfactante catiônico, H_3PO_4 , sacarato de cálcio e floculante aniônico), nas melhores condições operacionais determinadas experimentalmente (Tabela 17). Neste caso, a variável controlada foi apenas a temperatura (25, 40, 55, 70 e $85 \pm 2^\circ C$) (Tabela 18). As temperaturas de 25, 40 e $55^\circ C$ foram definidas em trabalho anterior (CREMA, 2012). O processo FAD foi avaliado por meio da eficiência da clarificação (ϵ) e volume de flotado (espuma), conforme metodologias descritas nos tópicos 4.2.4.4 e 4.2.4.2, respectivamente.

Ressalta-se que a temperatura dos ensaios foi mantida constante até o momento da transferência da calda de açúcar, previamente tratada pelos agentes clarificantes para o flotador de bancada, provocando pequenas quedas nas temperaturas, após a transferência da calda tratada ao flotador e após o funil de separação (cerca de $2^\circ C$ a $40^\circ C$; $5^\circ C$ à $55^\circ C$; $8^\circ C$ à $70^\circ C$ e $11^\circ C$ à $85^\circ C$). Conseqüentemente, o tempo de separação de fases para temperaturas superiores a $40^\circ C$ poderia ser reduzido (aproximadamente 5 a 7 minutos) se a temperatura fosse mantida constante até o término da separação de fases na FAD no funil de separação.

4.2.4.6.11 Distribuição de tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD sob as melhores condições operacionais de clarificação

Nesta etapa, os experimentos FAD foram realizados nas melhores condições operacionais em termos de pressão (Tópico 4.2.4.6.1, Tabela 6) e dosagem dos agentes clarificantes (surfactante catiônico, H_3PO_4 , sacarato de cálcio e floculante aniônico), determinadas nas etapas de clarificação da Calda A por FAD (Tabela 17). Assim, sob as melhores condições operacionais, o processo FAD foi avaliado por meio da técnica proposta neste estudo para determinação da distribuição de tamanho dos aglomerados formados na calda de açúcar, em função da altura na coluna de separação de fases (Figura 19).

Para esta etapa foi utilizado apenas a Calda A (Açúcar Cristal Especial). O processo FAD foi conduzido conforme metodologia descrita no tópico 4.2.3.1 (Figura 20). Devido à alta taxa de formação de flocos dos aglomerados, formando uma espuma espessa, não foi possível coletar dados para os dois pontos superiores (0,180 e 0,225 m) da coluna de

separação de fases. Desta forma, foram realizados experimentos apenas para as três primeiras posições (0,045, 0,090 e 0,135 m) na coluna de separação, totalizando 3 ensaios. Para cada ensaio experimental foi adquirida uma imagem para a análise e processamento digital.

Para avaliar o conjunto de dados obtidos experimentalmente foi construído um histograma da frequência relativa (%) da distribuição de tamanho dos aglomerados formados em função da altura da coluna de separação.

4.2.4.7 Análises Estatísticas

Os resultados experimentais foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e em caso significativo as médias comparadas pelo teste de *Tukey* ao nível de 5% de significância. Os resultados foram expressos como média dos valores originais por meio de tabelas e gráficos, com seus respectivos desvios padrões (DP). Para minimizar erros experimentais, a sequência de realização dos experimentos foi aleatorizada de acordo com os delineamentos experimentais. O processamento dos dados e a análise estatística foram realizados com o software estatístico *Minitab*[®] 16 (*Minitab Inc.*, 2015) e *Excel*[®] (*Microsoft*, 2010).

Nos experimentos onde foi caracterizada a distribuição de tamanho das microbolhas formadas na calda de açúcar pelo processo FAD, as variáveis respostas foram o tamanho e quantidade das microbolhas formadas em função da pressão de operação para a FAD para cada posição na coluna de separação de fases (ponto de amostragem). Para a distribuição de tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e floculadas) formados na calda por FAD, as variáveis respostas foram o tamanho e quantidade das microbolhas formadas em função das três primeiras posições na coluna de separação de fases (0,045 a 0,135 m). Para os experimentos de clarificação, as variáveis respostas foram os resultados dos parâmetros físico-químicos (cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez e filtrabilidade) da calda de açúcar clarificada por FAD, comparando com os resultados da calda não tratada.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi estruturado de maneira ordenada onde as condições das principais variáveis operacionais para o processo de flotação com ar dissolvido (FAD) foram determinadas em ensaios laboratoriais de bancada, apresentados e discutidos os resultados em separado, de acordo com os procedimentos e delineamentos experimentais apresentados no Capítulo 4.

5.1 Características das matérias primas

A Tabela 19 apresenta as características das caldas de açúcar a 65°Brix utilizadas como matérias primas e preparadas a partir da dissolução dos açúcares (Cristal Especial com 99,8°Z e Cristal Bruto VHP com 99,1°Z) denominadas como Calda A e Calda B, respectivamente.

Tabela 19– Características das caldas de açúcar a 65°Brix, preparadas a partir da dissolução dos açúcares cristais em água.

Parâmetro	Calda A (Açúcar Cristal Especial)	Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP)
Cor ICUMSA (UI)	241 ± 6	850 ± 2
Turbidez (adimensional)*	0,339 ± 0,03	0,521 ± 0,02
Cinzas Condutimétricas (%)	52,0x10 ⁻⁴ ± 0,3x10 ⁻⁴	18,0x10 ⁻³ ± 0,7x10 ⁻⁵
Filtrabilidade (mL min ⁻¹)	18,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1
pH natural	6,5 ± 0,1	6,7 ± 0,1

5.2 Distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD em função da pressão

A distribuição de tamanho das microbolhas capturadas a partir da técnica proposta neste trabalho em função da pressão e altura da coluna de separação de fases é apresentada nas Figuras 25, 26 e 27, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.1 (Tabela 8). As Tabelas 20 e 21 apresentam, respectivamente, os resultados das análises estatísticas e, os diâmetros, quantidades e áreas superficiais totais médias das microbolhas geradas na Calda A pelo processo FAD em função da pressão e da posição na coluna de separação de fases.

Figura 25– Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 495 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m.

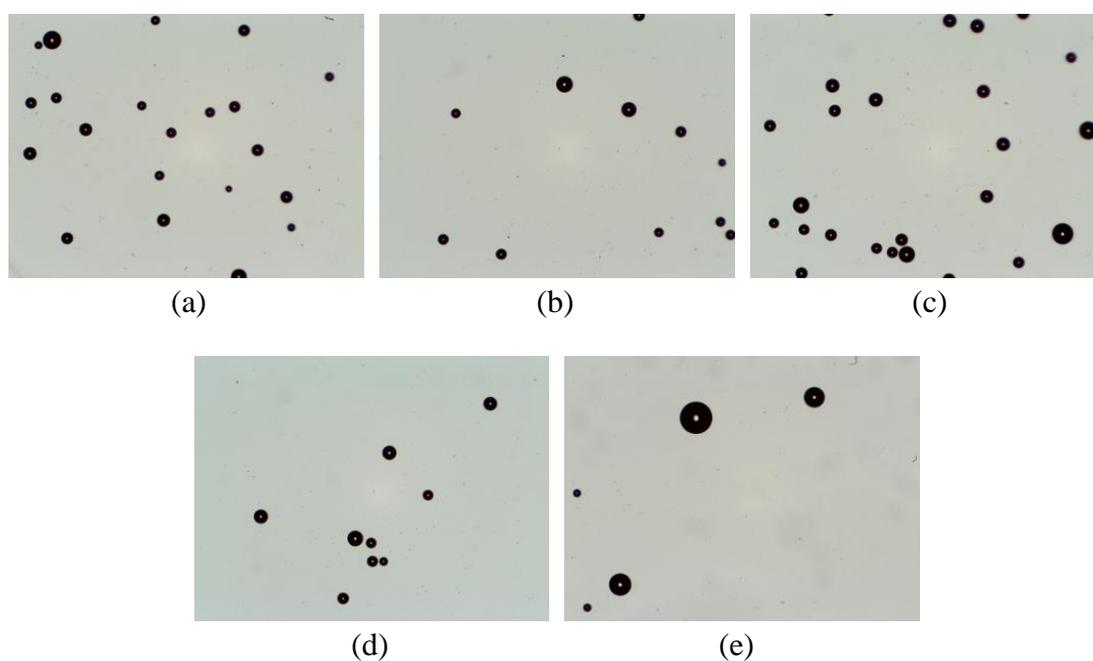


Figura 26– Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 695 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m.

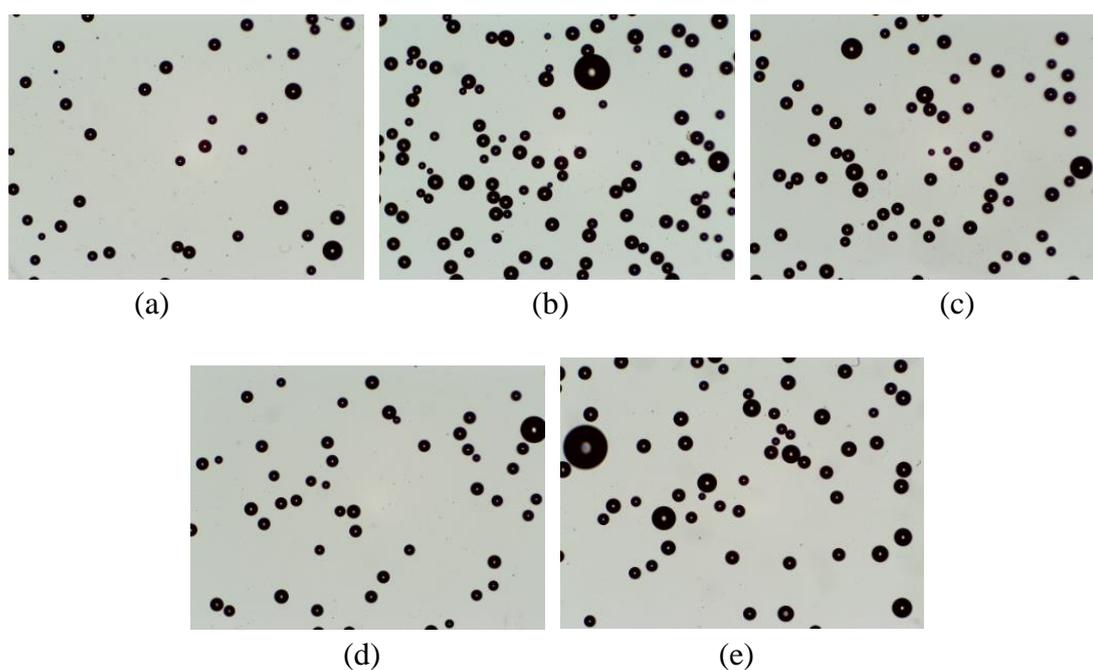


Figura 27– Exemplos de imagens das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C e pressão de 895 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m; (d) 0,180 m; (e) 0,225 m.

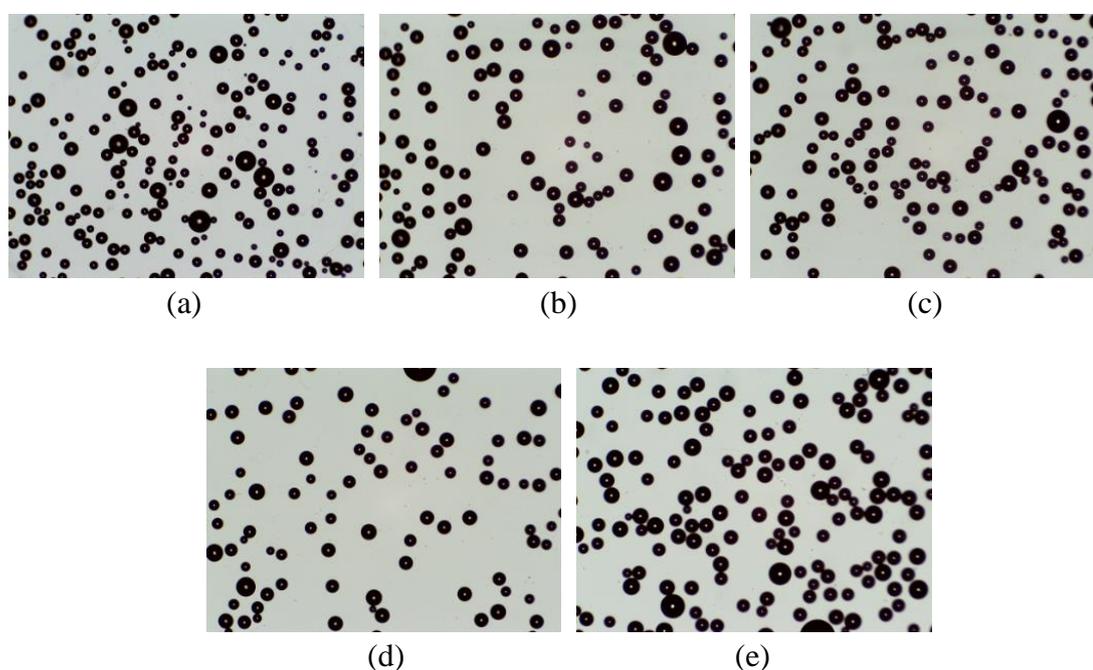


Tabela 20– Efeitos da pressão e posição na coluna de separação de fases nos diâmetros, quantidades e áreas superficiais médias das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C.

Efeito	Diâmetro	Quantidade	Área Superficial Total
	Valor p		
Pressão	0,001*	0,000*	0,000*
Posição na coluna	0,000*	0,000*	0,000*
Interação Pressão / Posição na coluna	1,000 ^{ns}	0,000*	0,000*

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

A análise estatística para os diâmetros, quantidades e áreas superficiais totais das microbolhas mostrou diferenças significativas ($p < 0,05$) para as diferentes pressões e posições na coluna de separação de fases. Verifica-se que não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) para a interação entre a pressão e posição na coluna para os diâmetros das microbolhas, enquanto para as quantidades e áreas superficiais mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) (Tabela 20). Para os diâmetros das microbolhas geradas na Calda A pelo processo FAD, observa-se que as duas maiores pressões avaliadas (695 e 895 kPa) não diferiram entre si e apenas as três primeiras posições (0,045 m, 0,090 m e 0,135 m) diferiram

estatisticamente, mostrando aumento significativo do diâmetro com o aumento da pressão e altura da coluna. Para a quantidade e área superficial total das microbolhas, verifica-se que as diferentes pressões diferiram entre si, com a maior pressão proporcionando maior quantidade e área superficial das microbolhas. Verifica-se que para a quantidade de microbolhas, as alturas da coluna de separação de fases não diferiram entre si. Verifica-se também que para a área superficial das microbolhas apenas as alturas 0,090 m, 0,135 m e 0,225 m não diferiram entre si (Tabela 21).

Tabela 21– Diâmetros, quantidades e áreas superficiais totais médias das microbolhas geradas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e posição na coluna de separação de fases.

Pressão (kPa)	Diâmetro ±DP (µm)	Quantidade ±DP (microbolhas mm⁻²)	Área Superficial Total ±DP (µm²)
495	35,2 ^b ±4,5	6 ^c ±5	67.490 ^c ±62.834
695	36,4 ^{ab} ±4,1	17 ^b ±8	185.158 ^b ±100.170
895	37,7 ^a ±4,2	36 ^a ±14	390.637 ^a ±154.539
Posição na coluna (m)	Diâmetro ±DP (µm)	Quantidade ±DP (microbolhas mm⁻²)	Área Superficial Total ±DP (µm²)
0,045	30,9 ^c ±2,8	22 ^a ±19	170.447 ^{bc} ±146.336
0,090	35,3 ^b ±2,4	25 ^a ±19	251.653 ^{ab} ±199.847
0,135	38,7 ^a ±3,4	25 ^a ±11	295.692 ^a ±168.412
0,180	38,6 ^a ±3,1	21 ^a ±11	104.537 ^c ±82.106
0,225	38,7 ^a ±4,0	20 ^a ±14	249.813 ^{ab} ±189.910

^{abc}Diâmetro, quantidade ou área superficial total média seguidos da mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

De uma análise qualitativa das imagens obtidas nesta etapa experimental (Figuras 25 a 27) e Tabela 21, verifica-se que a quantidade de microbolhas (de 6 para 17 microbolhas mm⁻² e de 17 para 36 microbolhas mm⁻²) formadas no meio líquido (Calda A) aumenta consideravelmente com o aumento da pressão do flotor (de 495 para 695 kPa e para 895 kPa). Este aumento pode ser explicado pela lei de *Henry* que relaciona a solubilidade do gás dissolvido no meio líquido com a pressão parcial na fase gasosa. O modelo prevê que quanto maior a pressão, maior a concentração de ar dissolvido no meio líquido, diminuindo substancialmente com a temperatura (BRENNEN, 2005; CREMA, 2012; CREMA, DARROS-BARBOSA, 2011; PÁDUA et. al., 2001; WANG et al., 2010).

Este aumento de microbolhas com o aumento da pressão também foi verificado em outro estudo (CREMA, 2012; CREMA, DARROS-BARBOSA, 2011), no qual o processo FAD foi avaliado pela medida da concentração de ar dissolvido na calda de açúcar (65°Brix,

25°C), em diferentes pressões (95 a 895 kPa), demonstrando que quanto maior a pressão, maior a quantidade de ar dissolvido na calda de açúcar. Além disso, no mesmo trabalho, concluiu-se que as altas pressões favorecem a eficiência de separação de fases (sólido-líquido-gás) e ascensão das partículas presentes no meio líquido pelo processo FAD.

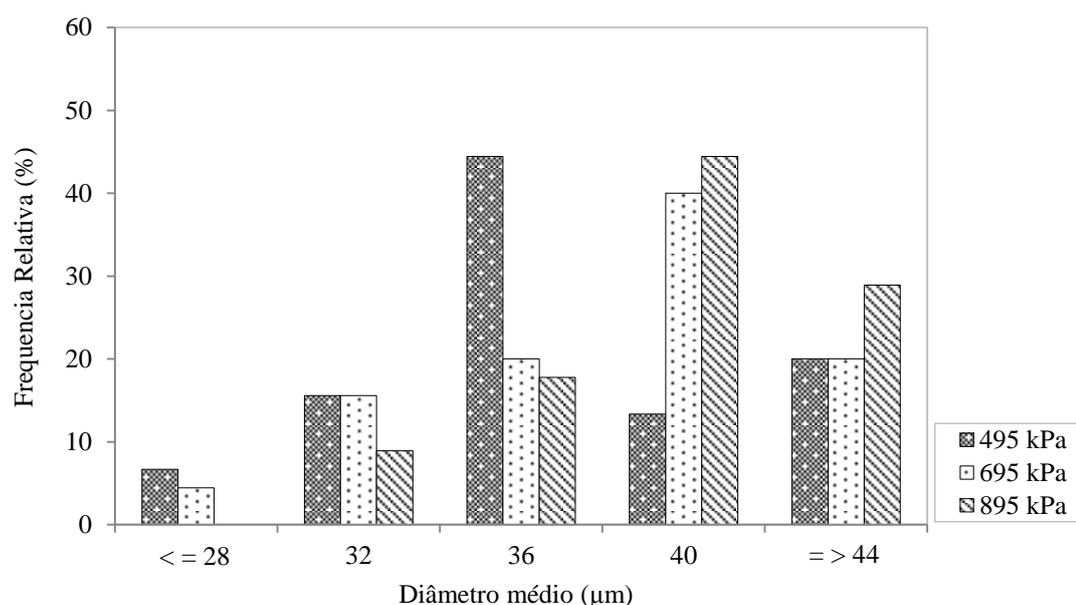
Para a eficiência da separação de particulados em meio líquido por FAD, o sistema de geração de ar deve satisfazer os requisitos de fluxo volumétrico de ar e velocidade de crescimento das bolhas geradas durante a ascensão até a superfície do líquido (WANG et al., 2010). A alteração do tamanho das bolhas é causada pela diferença de pressão hidrostática e principalmente pela diferença de altura na coluna de flotação. Além disso, a probabilidade de colisão entre as bolhas aumenta na medida que aumenta a altura da coluna de flotação (ZHANG et al., 2015). No presente estudo, observa-se esta tendência de aumento no tamanho das microbolhas com o aumento da altura da coluna de separação de fases, estabilizando-se a partir da terceira posição na coluna (0,135 m) (Tabela 21). Assim, a tendência de coalescência e crescimento entre as microbolhas diminuem quando a pressão do meio líquido se aproxima da pressão atmosférica e a posição na coluna de separação de fases se aproxima da altura máxima da coluna.

A eficiência do processo de separação por flotação depende do número e do tamanho das bolhas formadas no processo. Microbolhas têm maior probabilidade de se aderirem à superfície das partículas do que bolhas relativamente grandes em função da área e tensões superficiais, e conseqüentemente a “captura” de partículas por microbolhas é facilitada. Bolhas grandes produzem turbulência no meio líquido por ascenderem rapidamente, resultando em redução no tempo de flotação, porém, com menor probabilidade de contato entre bolhas e partículas presentes no meio líquido. Portanto, a eficiência de separação de partículas é obtida com bolhas de ar menores (microbolhas) devido ao aumento do tempo de contato e da área superficial das bolhas formadas no processo (RUBIO, 2003; WANG et al., 2010). Apesar das duas maiores pressões avaliadas (695 e 895 kPa) não diferiram entre si e observar um considerável aumento nos diâmetros médios das microbolhas (de 36,4 μm para 37,7 μm , respectivamente), verifica-se que a maior pressão proporcionou maior quantidade de microbolhas e conseqüentemente, maior área superficial de contato entre microbolhas e partículas (Tabela 21).

A Figura 28 apresenta um histograma da distribuição de frequência relativa para os diâmetros médios das microbolhas em função da pressão de operação para a FAD. Verifica-se uma ampla distribuição de tamanho de microbolhas geradas na Calda A (65°Brix, 25°C) pelo

processo FAD, com diâmetros variando entre 25 e 45 μm para a faixa de pressões avaliadas, com até 44,4% de frequência relativa para os diâmetros de 36 μm a 495 kPa e de 40 μm a 895 kPa (Figura 28).

Figura 28– Distribuição de frequência relativa para os diâmetros médios das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão.



O diâmetro médio das bolhas geradas e a distribuição de tamanho das partículas a serem capturadas durante a flotação constituem variáveis físicas de grande impacto no processo, as quais podem afetar principalmente a eficiência de “capturas” das partículas por bolhas. Para cada sistema de flotação existe uma faixa de tamanho de partículas a serem separadas, desta forma deve-se dispor de uma determinada distribuição de tamanho de bolhas para obter uma “captura” efetiva e eficaz (RODRIGUES et al., 2004; RUBIO, 2003). Yoon (1999) explica que partículas finas e ultrafinas são flotadas com bolhas pequenas e partículas maiores com bolhas grandes. Assim, para uma ampla distribuição granulométrica de partículas, teoricamente necessita-se de uma ampla e correspondente distribuição de tamanho das bolhas.

Foram analisadas 45 imagens para cada pressão avaliada (total de 135 imagens) para a determinação da distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A pelo processo FAD. A partir da análise quantitativa do tamanho das microbolhas obtidas para cada condição experimental (Figuras 25 a 27) foram calculados os diâmetros médios de Sauter (d_{32})

(Equação 6) e as velocidades terminais de ascensão das microbolhas (Equação 7) em função da pressão de operação e altura relativa (posição/altura máxima) da coluna de separação de fases, apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29– Diâmetro médio de *Sauter* (d_{32}) para a distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e altura relativa na coluna de separação de fases.

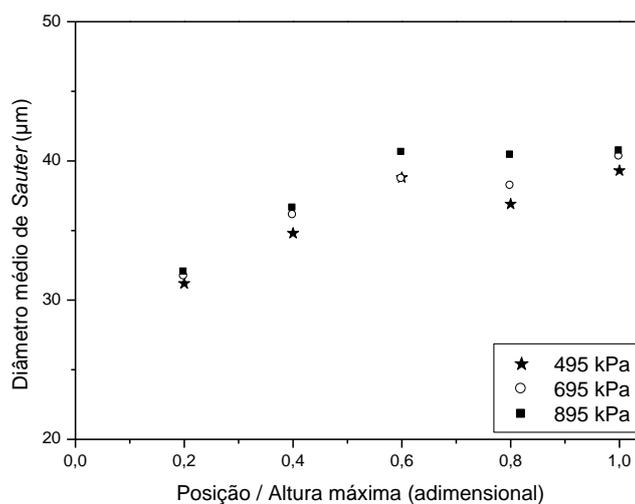
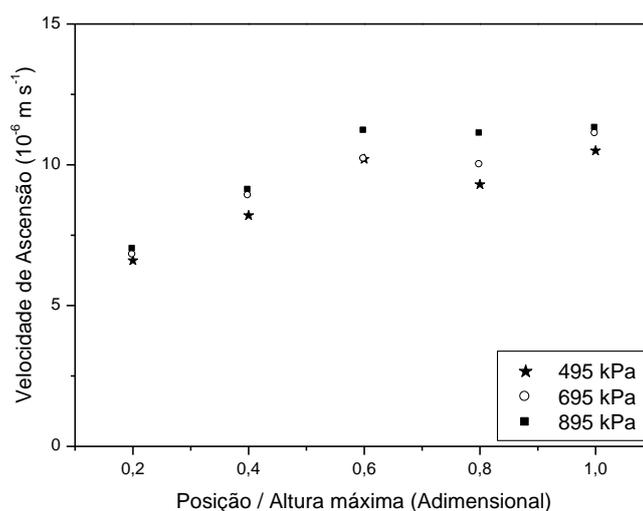


Figura 30– Velocidade média das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 25°C em função da pressão e altura relativa na coluna de separação de fases.



Verifica-se pelas Figuras 29 e 30, um aumento significativo nos diâmetros representativos da distribuição de tamanho das microbolhas e velocidades terminais de ascensão com o aumento da pressão de operação da FAD e altura na coluna de separação,

estabilizando-se a partir da terceira posição na coluna de separação de fases (0,135 m; posição/altura máxima = 0,6). Apesar de observar um aumento na velocidade ascensional das microbolhas com aumento da pressão de operação para a FAD, verifica-se também que devido à viscosidade ($> 0,1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 26°C) e alta densidade ($> 1300 \text{ kg m}^{-3}$ à 26°C) da calda de açúcar (65°Brix) a velocidade ascensional é bastante lenta ($< 3,6 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ para a pressão de 895 kPa) (Figura 30) (MATHLOUTHI, REISER, 1995).

Embora não tenha encontrado informações na literatura sobre a distribuição de tamanho das microbolhas para calda de açúcar, na Tabela 22 são apresentadas as faixas de tamanho das bolhas formadas na FAD para alguns segmentos industriais. Verifica-se que na indústria de mineração e no tratamento de água, a distribuição de tamanho das bolhas geradas na FAD é maior do que nas usinas sucroenergéticas utilizando pressões similares (Tabela 22), destacando-se de dados de tratamento de caldo concentrado, também denominado de “xarope”. Verifica-se que a distribuição de tamanho (25 e 45 μm , Figura 28) das microbolhas formadas na calda de açúcar (Calda A) por FAD, obtida no presente estudo, está na faixa de tamanho sugerida por Rein (2007, 2013) para caldo concentrado (xarope) (Tabela 22).

Tabela 22– Faixa de tamanho das bolhas geradas no processo FAD em função da pressão para alguns segmentos industriais.

Faixa de Pressão (kPa)	Faixa de tamanho (μm)	Segmento Industrial
304 – 608	10 – 100	Indústria de Mineração
400 – 600	10 – 150	Tratamento de água
450 – 500	20 – 60	Usinas Sucroenergéticas (xarope, caldo concentrado)

Fonte: Adaptado de Reis (2015), Zhang et al. (2015) e Rein (2007, 2013).

Síntese do Tópico:

Para as três pressões avaliadas (495, 695 e 895 kPa) e as três primeiras posições na coluna de separação de fases (0,045, 0,090 e 0,135 m), observou-se que existe uma tendência de aumento do diâmetro médio e área superficial total das microbolhas. Apesar das duas maiores pressões avaliadas (695 e 895 kPa) não diferirem entre si para os diâmetros médios das microbolhas, verifica-se que quanto maior a pressão de operação para a FAD maior a quantidade de ar dissolvido na calda e conseqüentemente, maior será a quantidade de microbolhas formadas no meio líquido e maior a área superficial para a “captura” de

partículas por microbolhas. Os resultados obtidos nesta etapa experimental mostram que altas pressões favorecem a eficiência da clarificação da calda de açúcar (Calda A) pelo processo FAD, por proporcionar maior formação de microbolhas com um considerável aumento nos diâmetros e principalmente maior área superficial de contato entre microbolhas e partículas. A pressão exerce grande influência sobre a dissolução do ar na calda de açúcar, proporcionando máxima concentração de ar dissolvido no meio líquido. Portanto, a maior pressão avaliada (895 kPa) foi utilizada nas etapas subsequentes dos experimentos FAD para a clarificação da calda de açúcar.

5.3 Influência da adição do ácido fosfórico (H_3PO_4) e do sacarato de cálcio na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD

As Tabelas 23 e 24 apresentam, respectivamente, os resultados das análises estatísticas para as respostas dos parâmetros físico-químicos (cinzas condutimétricas, cor, turbidez e filtrabilidade) e os valores da eficiência da clarificação (ϵ) da Calda A por FAD, calculada em relação à calda não tratada, conforme delineamento apresentado no tópico 4.2.4.6.2 (Tabela 9). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa, definida na etapa anterior (Tópico 5.2). O tempo final do processo de separação de fases (clarificado e flotado) na FAD, determinado experimentalmente para esta etapa foi de 3600 s.

Tabela 23– Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem do H_3PO_4 e concentração do sacarato de cálcio.

Efeito	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
	Valor p			
Dosagem de H_3PO_4	0,009*	0,011*	0,188 ^{ns}	0,002*
Dosagem de Sacarato de Cálcio	0,078 ^{ns}	0,019*	0,132 ^{ns}	0,008*
Interação H_3PO_4 / Sacarato de Cálcio	0,114 ^{ns}	0,159 ^{ns}	0,178 ^{ns}	0,038*

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

A análise estatística para o teor de cinzas mostrou diferenças significativas ($p < 0,05$) para as diferentes dosagens de H_3PO_4 entre os diferentes tratamentos ao nível de 95% de probabilidade, enquanto não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) para a concentração do

sacarato de cálcio e interação entre os tratamentos (H_3PO_4 e sacarato de cálcio). Para cor ICUMSA, a dosagem de H_3PO_4 e a concentração de sacarato de cálcio demonstrou haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos, sem haver, no entanto, interação entre os tratamentos. Para os resultados de turbidez das caldas clarificadas não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os tratamentos. Para a filtrabilidade indicou que os diferentes tratamentos têm efeitos significativos ($p < 0,05$) (Tabela 23). Verifica-se que os resultados dos parâmetros físico-químicos não diferem entre si (Tabela 24). As análises dos resíduos mostraram haver distribuição normal, com desvios significativamente pequenos. Na sequência, cada parâmetro físico-químico foi analisado e avaliado em separado.

Tabela 24– Eficiência média (ε) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.

H_3PO_4 (ppm)	Sacarato Cálcio (°Be)	Eficiência $\pm DP$ (%)			
		Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
200	5,0	34,9 ^a $\pm 0,0$	-26,7 ^a $\pm 5,1$	-8,8 ^a $\pm 1,3$	13,9 ^a $\pm 1,3$
400		28,9 ^a $\pm 0,0$	-38,6 ^a $\pm 3,8$	-14,1 ^a $\pm 1,2$	22,5 ^a $\pm 1,6$
600		26,6 ^a $\pm 1,3$	-44,0 ^a $\pm 2,6$	-9,7 ^a $\pm 1,5$	29,2 ^a $\pm 1,6$
200	7,5	34,1 ^a $\pm 6,5$	-9,1 ^a $\pm 1,2$	-56,8 ^a $\pm 2,7$	12,0 ^a $\pm 0,9$
400		27,4 ^a $\pm 5,7$	-20,3 ^a $\pm 5,5$	-52,7 ^a $\pm 7,9$	17,2 ^a $\pm 3,5$
600		19,9 ^a $\pm 3,4$	-37,1 ^a $\pm 5,0$	-3,6 ^a $\pm 0,4$	22,1 ^a $\pm 1,1$

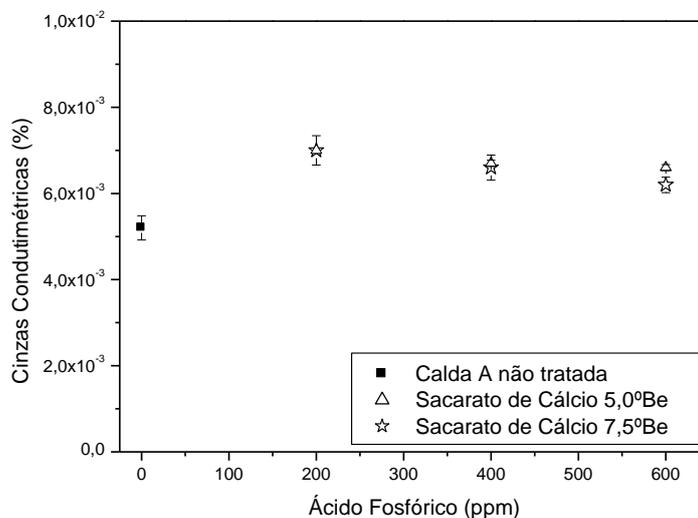
^{ab}Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com a Calda A não tratada, e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 31 apresenta os resultados experimentais de cinzas condutimétricas para a Calda A clarificada e não tratada em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio. Observa-se que em todos os tratamentos houve um pequeno aumento nas cinzas condutimétricas quando comparados com a calda não tratada. O menor teor de cinzas das caldas clarificadas foi alcançado para a maior dosagem de H_3PO_4 (600 ppm) e nas duas concentrações do sacarato de cálcio (5,0 e 7,5°Be), respectivamente, com acréscimo de cinzas em 26,6% (cinzas de $6,6 \times 10^{-3}\%$) e 19,9% (cinzas de $6,2 \times 10^{-3}\%$), calculados como eficiência da clarificação (ε) (Tabela 24 e Figura 31).

Figura 31– Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.



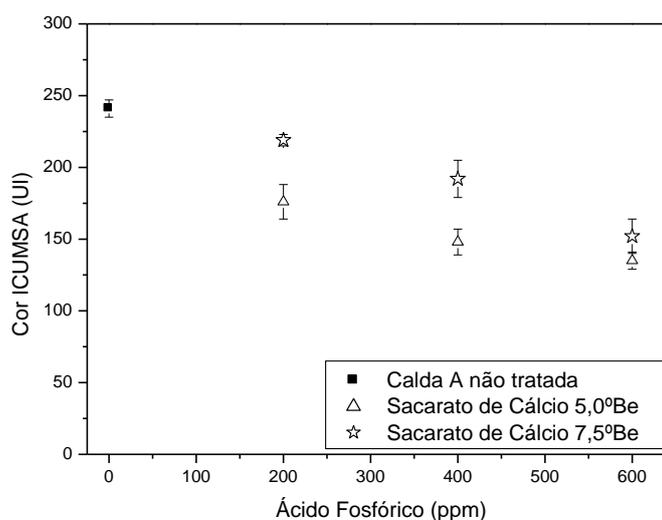
Observa-se que o teor de cinzas na Calda A clarificada difere pouco da calda não tratada (Tabela 24 e Figura 31), pois a formação do principal precipitado de fosfato de cálcio fica compensada pelo aumento de íons Ca^{2+} residual devido à adição do sacarato de cálcio para correção do pH. Segundo Spencer e Meade (1967), encontra-se normalmente pouca diferença no teor de cinzas antes (calda não tratada) e após a clarificação e, a precipitação dos fosfatos, sílicas, entre outros, é compensada pelo aumento de cálcio e outros constituintes, de modo que a variação global é pequena. Segundo Delgado e Cesar (1977) e Rein (2013), o efeito das cinzas residuais no produto clarificado pode ser observado na capacidade evaporativa dos evaporadores múltiplos efeitos, e, por outro lado, o efeito nocivo das cinzas está relacionado à dificuldade na etapa de cristalização da sacarose por aumentar sua solubilidade e consequente redução na velocidade de cristalização ou de formação de cristais. Um método eficaz para a remoção de cinzas residuais constitui-se no uso de resina de troca iônica, normalmente empregada por refinarias brasileiras.

Considerando que a sacarose não conduz eletricidade e que o teor de cinzas condutimétricas é proporcional à concentração iônica da amostra, independentemente dos íons serem carregados positivamente ou negativamente (ASAD, 2007; CREMA, 2012), pode-se inferir que o pequeno aumento observado no teor de cinzas na calda clarificada em relação à calda não tratada foi devido às cargas iônicas residuais dos agentes clarificantes (sacarato de cálcio e o H_3PO_4) presentes na calda de açúcar após a clarificação (Tabela 24 e Figura 31).

Cor ICUMSA:

Os resultados experimentais de cor ICUMSA em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio estão apresentadas na Figura 32. Observa-se uma grande redução de cor nas dosagens mais elevadas de H_3PO_4 utilizadas para auxiliar o processo FAD, proporcionando caldas mais clarificadas. A maior redução de cor foi obtida nas dosagens de 400 ppm (-38,6% de eficiência, 148 UI) e 600 ppm (-44% de eficiência, 135 UI) de H_3PO_4 , para a concentração de 5,0°Be do sacarato de cálcio (Tabela 24 e Figura 32). Ressalta-se que a análise de cor ICUMSA é usualmente realizada pelas usinas e refinarias de açúcar, em conjunto com as análises de cinzas condutimétricas, para as quais houve menor acréscimo na dosagem de 600 ppm para o H_3PO_4 , nas duas concentrações do sacarato de cálcio (5,0 e 7,5°Be).

Figura 32– Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.



A principal função do refino dos cristais a partir da cana-de-açúcar é remover a cor e reduzir a quantidade dos compostos não açúcares inclusos nos cristais e no filme (mel) presente na parte externa do cristal. A cor do açúcar cristal é decorrente de uma faixa ampla de componentes corantes (pigmentos naturais vegetais inerentes à estrutura da planta) e outra parte é formada durante o processamento devido às condições de temperaturas elevadas e mudanças no pH, produzindo compostos de coloração escura com massas moleculares variáveis (caramelização, reação de *Maillard*, produtos enzimáticos e de degradação alcalina, etc.). Assim, o maior desafio das refinarias é remover esses compostos não açúcares inclusos

dentro dos cristais e quando presentes no mel residual são facilmente removidos durante a etapa de afinação (ALBUQUERQUE, F., 2009; CHOU, 2000; CORTÉS, 2007; DOHERTY, 2011; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013).

Uma alternativa para produção de açúcar branco nas refinarias é a fosfatação (complementação do H_3PO_4) em conjunto com a caleagem (adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), no qual o principal mecanismo é a formação do fosfato de cálcio (floculação primária) (BAIKON, 1967; BENNETT, 1975; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013) que auxiliam na adsorção de alguns coloides precipitados devido a redução do pH do meio durante a fosfatação (HUGOT, 1977a; PAYNE, 1989). No presente estudo, verifica-se que a fosfatação em conjunto com a caleagem proporcionou considerável remoção de cor (até 44%) da calda clarificada (Tabela 24 e Figura 32), indicando a remoção de coloides e componentes corantes após a clarificação da calda.

Verifica-se que dosagens superiores à aplicada nos experimentos (> 600 ppm do H_3PO_4) poderia proporcionar maior remoção de cor (Figura 32). Entretanto, é conveniente mencionar que dosagens elevadas de H_3PO_4 podem acarretar inversão da sacarose e principalmente acúmulo de cargas positivas na calda de açúcar após a clarificação (MYERS, 1999). Além disso, foi observado em experimentos preliminares que dosagens superiores a 600 ppm proporciona elevado volume de flotado (acima de 50% do volume total), inviabilizando o processo de clarificação por FAD quando conduzidos em altas dosagens do H_3PO_4 .

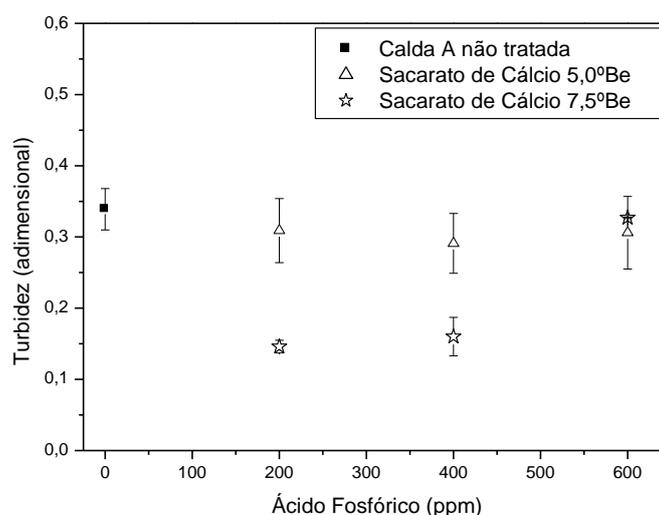
Turbidez:

A Figura 33 apresenta os resultados experimentais de turbidez para a Calda A clarificada e não tratada em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio. Observa-se, de modo geral, redução na turbidez da calda clarificada, quando comparada com a calda não tratada (Tabela 24 e Figura 33). Os melhores resultados foram obtidos nas dosagens de 200 ppm (turbidez de $14,6 \times 10^{-2}$) e 400 ppm (turbidez de $16,0 \times 10^{-2}$) de H_3PO_4 para a concentração de $7,5^\circ\text{Be}$ do sacarato de cálcio, respectivamente, com $-56,8\%$ e $-52,7\%$ de eficiência da clarificação em termos de remoção.

A turbidez é atribuída à presença de coloides, que são partículas que se encontram num estado disperso permanente, as quais não precipitam naturalmente, sendo de tamanho maior do que as moléculas, porém, menores que a mais fina suspensão (DELGADO et al., 1971). A opacidade é causada, além dos coloides, pelas proteínas, albuminas, pectinas, gomas e compostos inorgânicos (sílica), os quais em conjunto contribuem para a elevação da

viscosidade do meio (JENKINS, 1966, LEME JÚNIOR, BORGES, 1965). Portanto, a combinação entre os tratamentos (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) contribuiu para a remoção desses compostos (coloides, proteínas, pectinas, etc.), responsáveis pela turbidez, proporcionando uma calda límpida, com remoção de até $-56,8\%$ da turbidez da calda pelo processo FAD (Tabela 24, Figura 33).

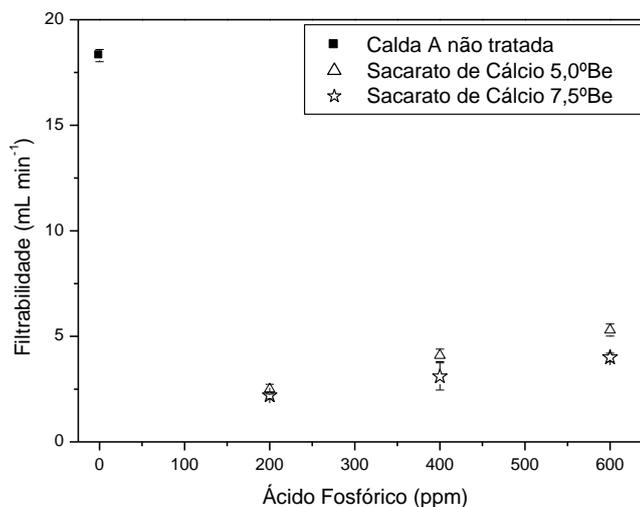
Figura 33– Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.



Filtrabilidade:

A Figura 34 apresenta os resultados experimentais de filtrabilidade para a Calda A clarificada e não tratada, em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio. Observa-se que as maiores dosagens do H_3PO_4 resultaram na maior filtrabilidade da calda clarificada. Diferentemente, quanto menor a concentração do sacarato de cálcio maior a filtrabilidade da calda clarificada. Na dosagem mais alta de H_3PO_4 (600 ppm) e na menor concentração do sacarato de cálcio ($5,0^\circ Be$), obteve-se a maior filtrabilidade ($5,3 \text{ mL min}^{-1}$), com $29,2\%$ de eficiência da clarificação (Tabela 24 e Figura 34). Embora em maiores dosagens do H_3PO_4 resultaram na maior filtrabilidade da calda, para tal condição experimental (600 ppm de H_3PO_4 e concentração de $5,0^\circ Be$ do sacarato de cálcio), quando compara-se com a calda não tratada, os resultados sugerem que somente a adição do H_3PO_4 e $Ca(OH)_2$ para complementação dos fosfatos e correção do pH podem influenciar negativamente no desempenho da filtrabilidade.

Figura 34– Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.



É interessante ressaltar que a filtrabilidade tem relação inversa com o teor de cinzas condutimétricas (Tabela 24 e Figura 31), ou seja, quanto maior o teor de cinzas presentes na calda clarificada, menor é a filtrabilidade. Uma das melhores combinações dos tratamentos para as cinzas foi obtida na mesma dosagem de H_3PO_4 (600 ppm) e concentração do sacarato de cálcio (5,0°Be) em relação aos resultados de filtrabilidade (Tabela 24 e Figura 34).

Segundo Hugot (1977b) e Rein (2007, 2013), a filtrabilidade da calda de açúcar é um dos principais parâmetros operacionais para a maioria das refinarias, que tem o propósito de avaliar a presença de materiais insolúveis responsáveis por dificultar o refino, os quais reduzem a filtrabilidade e vazão industrial e principalmente a capacidade de refino. Além disso, a filtrabilidade é também negativamente influenciada pela presença de quantidades mensuráveis de polissacarídeos (amidos, dextranas, gomas), sílica e outras matérias insolúveis, dissociados com cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) e resíduos de agentes auxiliares de filtração.

Embora os resultados sugiram que somente a adição do H_3PO_4 e $Ca(OH)_2$ para complementação dos fosfatos e correção do pH para 7,3 podem influenciar negativamente no desempenho do processo por proporcionar baixa filtrabilidade (< 29,2% de eficiência da clarificação, Tabela 24), no presente estudo, observa-se uma tendência no aumento da filtrabilidade (Figura 34) com redução de cor (Figura 32) quando a dosagem do H_3PO_4 é aumentada (200 a 600 ppm). Neste caso, verifica-se que o aumento da dosagem do H_3PO_4 proporcionou considerável remoção de materiais insolúveis, polissacarídeos, entre outros não açúcares presentes na calda de açúcar após a clarificação.

No processo de caleagem em conjunto com a fosfatação (pH entre 7,2 – 7,4), existem muitas possibilidades de formação de diferentes fosfatos de cálcio, com diferentes estruturas, solubilidades entre outras características que os distinguem de um conjunto de espécies distintas, mas todas relacionadas. Assim, na reação de equilíbrio entre o cálcio (caleagem) e o fosfato (fosfatação), várias formas de fosfatos de cálcio podem estar presentes, nos quais dificultam a etapa de filtração da calda por serem insolúveis e gelatinosos. Além disso, a baixa taxa de filtrabilidade também está relacionada com a presença de precipitados ultrafinos e frágeis de fosfatos de cálcio, que não são facilmente filtrados (CHOU, 2000; HUGOT,1977a). Nos ensaios experimentais, foi observada a presença de pequenos flocos no clarificado que não ascenderam até a superfície no processo FAD após o término da separação de fases (clarificado e flotado). Portanto, a queda observada na filtrabilidade para as dosagens mais baixas de H_3PO_4 é indicativa da presença de precipitados de fosfatos de cálcio no filtro e na medida em que a dosagem do H_3PO_4 é aumentada, houve um aumento na taxa de filtrabilidade, talvez decorrente da menor formação de precipitados de fosfato de cálcio, ou até mesmo a remoção de materiais insolúveis, polissacarídeos, entre outros (Tabela 24 e Figura 34).

Volume de Flotado:

A Figura 35 apresenta os resultados experimentais para o volume de flotado após o término do processo de separação de fases (clarificado e flotado), quando não havia evidências visíveis de flotação de partículas (3600 s). Na Figura 36 são apresentadas imagens do final do processo FAD no funil de separação sobre o suporte em função nas três dosagens de H_3PO_4 e na concentração mais baixa de sacarato de cálcio (5,0°Be).

Entre os objetivos da clarificação da calda de açúcar por FAD (máxima remoção dos não açúcares, produtos clarificados com baixa turbidez e cor, máxima taxa de flotação, etc.) também está a mínima formação de material flotado (espuma), como um dos parâmetros importantes para avaliação do desempenho do processo FAD (COPERSUCAR, [199-?]; DOHERTY, 2011). Observa-se uma tendência de aumento no volume de flotado com o aumento na dosagem de H_3PO_4 de 200 a 600 ppm (Figuras 35 e 36). Na dosagem de 600 ppm e na menor concentração do sacarato (5,0°Be) proporcionou um volume de 300 mL de flotado, enquanto a maior concentração do sacarato (7,5°Be) proporcionou pequeno aumento no volume de flotado (330 mL), devido à maior disponibilidade de íons Ca^{2+} presentes em solução, favorecendo a reação de precipitação do fosfato de cálcio. Segundo Chou (2000), há

uma tendência na formação aleatória dos flocos quando a reação com o Ca^{2+} é muito rápida, ocasionando grandes volumes de flotado.

Figura 35– Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada pelo processo FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio.

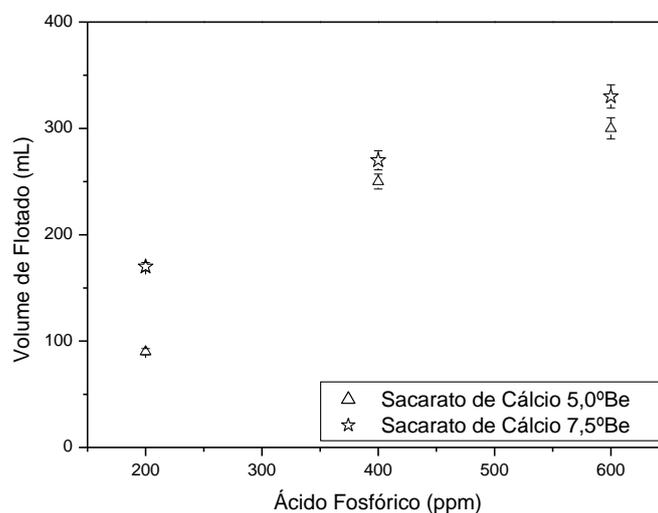
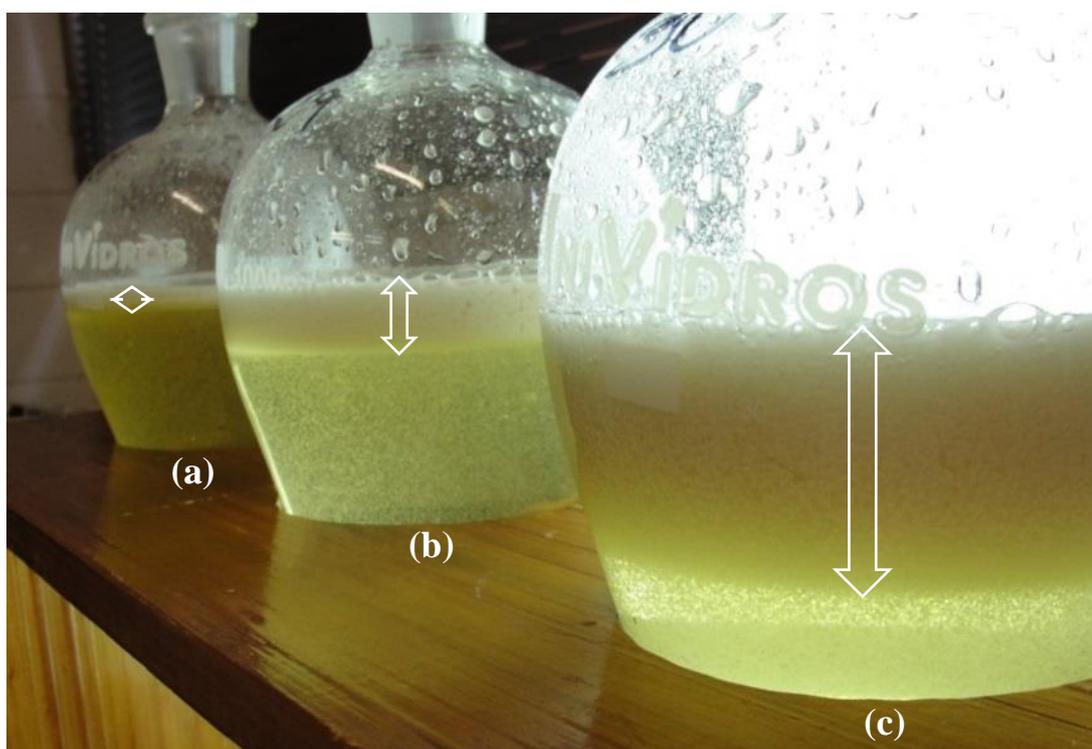


Figura 36– Imagem ao final do processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) na concentração de 5,0°Be do sacarato de cálcio, para as três dosagens do H_3PO_4 : (a) 200 ppm; (b) 400 ppm; (c) 600 ppm; com seta indicativa dos volumes de flotado.



Na prática, deve-se adicionar o mínimo possível de Ca(OH)_2 consistente com uma taxa de filtração adequada e minimizar a quantidade de flotado, uma vez que, um maior volume de flotado, acarreta em aumento das perdas de sacarose no próprio flotado. Níveis elevados de fosfatos também resultam em altos níveis de flotado. Além disso, a velocidade de formação do flotado é influenciada pela proporção entre o precipitado de fosfato de cálcio e as impurezas presentes na calda, podendo sedimentar, em vez de flotar (CHOU, 2000). Este fato foi confirmado em outros experimentos (resultados não apresentados) com dosagem do H_3PO_4 acima de 600 ppm e concentração do sacarato de cálcio acima de 7,5°Be, o qual proporcionou aumento substancial no volume de flotado, ultrapassando 50% do volume total de tratamento, que poderia resultar em baixo rendimento industrial, inviabilizando o emprego de dosagens de fosfatos e sacarato superiores às propostas neste estudo.

Síntese do Tópico:

Nesta etapa da clarificação da calda de açúcar ocorre a principal reação química desejada entre o sacarato de cálcio e o H_3PO_4 , a qual produz o precipitado de fosfato de cálcio. Esta reação, conhecida como floculação primária, é complexa e dependente de muitos fatores, como a temperatura, pH, composição química do meio, razão entre o sacarato de cálcio e o H_3PO_4 , do grau de dissociação e concentração da solução. Neste caso, diferentes precipitados de fosfatos são formados, com diferentes tamanhos, estruturas e estabilidades, os quais podem constituir em estruturas com grande área superficial. Os vários tipos de fosfatos formados podem adsorver outros compostos e íons por substituições iônicas, e conseqüentemente, serem removidos da solução, proporcionando redução nos parâmetros físico-químicos do clarificado (CHOU, 2000; DELGADO, CESAR, 1977; DOHERTY, EDYE, 1999; GREENWOOD et al., 2007; MARAFANTE, 1993; RUSSEL, 1994).

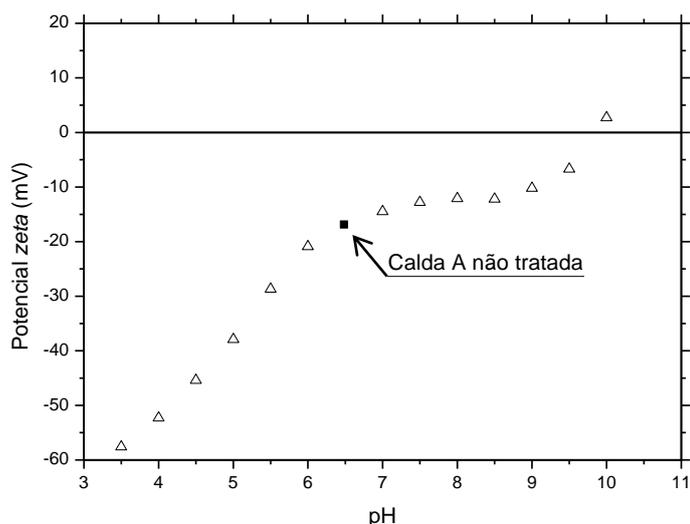
Neste contexto, verifica-se que a maior dosagem de H_3PO_4 (600 ppm) e a menor concentração (5,0°Be) do sacarato de cálcio, utilizadas para auxiliar na clarificação da Calda A pelo processo FAD, apresentaram melhores resultados, com a maior eficiência da clarificação para cor (-44%) e maior filtrabilidade (29,2%). Nesta mesma dosagem (600 ppm) de H_3PO_4 e concentração de 5,0°Be do sacarato de cálcio, os resultados para o teor de cinzas (26,6% de eficiência) e turbidez (-9,7%) apresentaram valores não tão satisfatórios, com relação aos demais tratamentos. A menor dosagem de H_3PO_4 (200 ppm) na maior concentração do sacarato de cálcio (7,5°Be), proporcionou remoção de -56,8% na turbidez. Porém, considerando serem mais importantes os resultados de cor ICUMSA e filtrabilidade

no processo de refino, optou-se pela dosagem de 600 ppm de H_3PO_4 e concentração de 5,0°Be do sacarato de cálcio para as próximas etapas experimentais.

5.4 Influência do pH no potencial *zeta* para a Calda A (Açúcar Cristal Especial)

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos do potencial *zeta* em função da mudança da mudança do pH da Calda A, utilizando H_3PO_4 e sacarato de cálcio conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.3 (Tabela 10). Nesta etapa experimental foi utilizado a concentração de 10,0°Be da solução de $Ca(OH)_2$ para o preparo do sacarato de cálcio (5,0°Be), definidas na primeira etapa de clarificação (Tópico 5.3, Tabela 24). Os desvios padrões relatados dos valores médios não excederam 5%.

Figura 37– Potencial *zeta* da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função do pH.



Segundo Chen e Chou (1993) os precipitados em solução contendo excesso de íons Ca^{2+} têm carga eletrocinética positiva e com excesso de íons fosfato, os precipitados têm carga superficial negativa. Esta tendência é verificada na Figura 37. Observa-se que o potencial *zeta* da Calda A não tratada, com pH natural de 6,5 foi de $-17,1$ mV, tornando-se cada vez mais negativo (de $-17,1$ para $-57,6$ mV) na medida em que o pH diminui (de 6,5 para 3,5). Neste caso, as cargas negativas são adsorvidas pelas partículas presentes na calda de açúcar, referentes às dissociações químicas do H_3PO_4 , aumentando cada vez mais as cargas negativas das partículas com o aumento da concentração de H_3PO_4 em solução. Observa-se também que a adição do sacarato de cálcio aumenta o potencial *zeta* da calda (de $-17,1$ para $-6,7$ mV)

quando o pH é aumentado (de 6,5 para 9,5) até atingir o ponto de menor estabilidade para as partículas (ponto isoelétrico), invertendo a carga superficial (até 2,7 mV) no pH máximo avaliado (10,0) (Figura 37). Este aumento no potencia *zeta* é ocasionado pelo aumento de cargas positivas (Ca^{2+}) adicionais provenientes do sacarato de cálcio, aumentando o pH do meio.

Em potencial levemente positivo (entre +3 e 0 mV), ocorre a máxima precipitação e aglomeração de partículas em suspensões coloidais, porém, em potencial levemente negativo (entre -1 e -10) também poderá ocorrer uma boa precipitação de partículas (COPERSUCAR, [199-?]). Verifica-se uma tendência para neutralização de cargas superficiais das partículas presentes na calda de açúcar em pH acima de 9,0, o qual o sistema coloidal se torna instável devido à redução da repulsão eletrostática entre partículas com cargas iguais. Verifica-se que faixa de pH em que se processa a caleagem em conjunto com a fosfatação (7,2 – 7,4) para auxiliar na clarificação da calda de açúcar por FAD, as cargas superficiais das partículas coloidais presentes na calda não são afetadas pela simples adição do H_3PO_4 e sacarato de cálcio (Figura 37), sendo necessário o uso de compostos com cargas positivas para a redução do potencial *zeta* e conseqüentemente, promover a desestabilização e precipitação das partículas presentes na calda de açúcar.

Condições de pH elevado durante o processamento podem ocasionar na combinação de alguns compostos não açúcares (aminoácidos, ferro, amina, açúcares redutores, etc.) produzindo compostos de coloração escura e com massas moleculares variáveis (CHOU, 2000; CORTÉS, 2007; REIN, 2013). Outro fator importante, é quanto mais alto o pH do meio, mais fraco se torna o ácido (H_3PO_4) (SOLOMONS, FRYHLE, 2012), e conseqüentemente, haverá decréscimo na formação de precipitados de fosfato de cálcio.

Síntese do Tópico:

Os processos físicos e químicos relacionados com a separação por flotação estão relacionados com as propriedades superficiais das partículas coloidais e pelas forças de atração e repulsão entre elas, as quais poderão ser modificadas pelo uso de agentes clarificantes. Segundo Myers (1999), o grau de ionização das partículas é determinado pelo pH e pela força do grupo ionizável do ácido (ou da base), podendo resultar em carga superficial específica negativa ou positiva, ou zero (nulo). Verifica-se no presente estudo que

a adição do H_3PO_4 (ácido) e sacarato de cálcio (base) proporciona mudança do pH do meio e no grau de ionização das partículas presentes na calda de açúcar (Calda A).

A flotação só é possível em uma faixa estreita de pH, a qual constitui um fator de grande importância, pois regula ou modifica a formação da película de ar das microbolhas. Além disso, devido à adsorção de íons negativos, as microbolhas de ar, inseridas no processo, adquirem carga líquida negativa, podendo facilitar a adsorção de partículas, dependendo das condições do pH do meio (BROWN et al., 1965; HOLMBERG et al., 2002; REIN, 2013). Neste sentido, os resultados apresentados nesta etapa experimental, demonstram que na faixa de pH de processamento da calda de açúcar (7,3) a simples correção do pH por adição de sacarato de cálcio não seria suficiente para atingir o ponto isoelétrico, sendo necessário o uso de compostos com cargas positivas, como por exemplo, o surfactante catiônico, assim, a eficiência de coagulação, floculação e flotação de partículas seria intensificada.

5.5 Influência do surfactante catiônico no potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP), sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

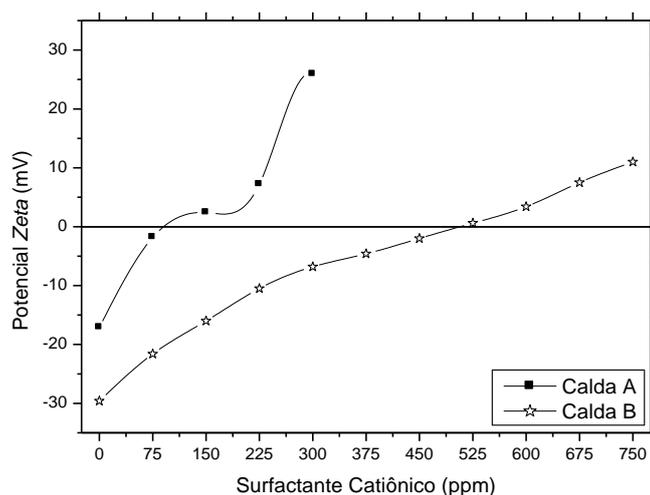
Ensaio foram conduzidos para a determinação do potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas formadas antes do processo FAD nas caldas de açúcar (Calda A e Calda B) em função dosagem do surfactante catiônico, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.4 (Tabela 11). Na sequência, cada parâmetro é analisado e avaliado em separado.

Potencial *Zeta*:

A investigação do potencial *zeta* das duas diferentes caldas de açúcar (Calda A e Calda B), na ausência e presença de diferentes dosagens do surfactante catiônico é mostrada na Figura 38. Observa-se que a adição do surfactante catiônico aumenta o potencial *zeta* para ambas as caldas até atingir o ponto de maior instabilidade (ponto isoelétrico), levando à reversão de carga em dosagens superiores. Para a Calda A, o ponto isoelétrico foi atingido entre as dosagens de 75 e 150 ppm do surfactante catiônico e, para a Calda B, em dosagens mais altas (450 a 525 ppm) (Figura 38). Estas faixas de dosagens (entre 75 e 150 ppm para a

Calda A e, 450 a 525 ppm para a Calda B) são indicativas de máxima coagulação e floculação de partículas coloidais.

Figura 38– Potencial *zeta* em função da dosagem do surfactante catiônico para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP). Linhas contínuas traçadas para facilitar a leitura.



Suspensões ou soluções coloidais ditas estáveis são caracterizadas por possuírem elevado potencial *zeta* (muito negativo ou muito positivo), que impede a agregação de partículas (CHOU, 2000). Observa-se que a Calda B, que possui um potencial inicial de $-29,6$ mV é muito mais estável quando compara-se com a Calda A (potencial inicial de $-17,1$ mV) (Figura 38). O ponto de maior instabilidade das partículas presentes na Calda B foi alcançado em dosagem superiores do surfactante catiônico (acima de 450 ppm), enquanto para a Calda A, esta dosagem foi inferior (acima de 75 ppm). Esta diferença entre as dosagens é devido ao excesso de partículas (impurezas) carregadas negativamente presentes na Calda B.

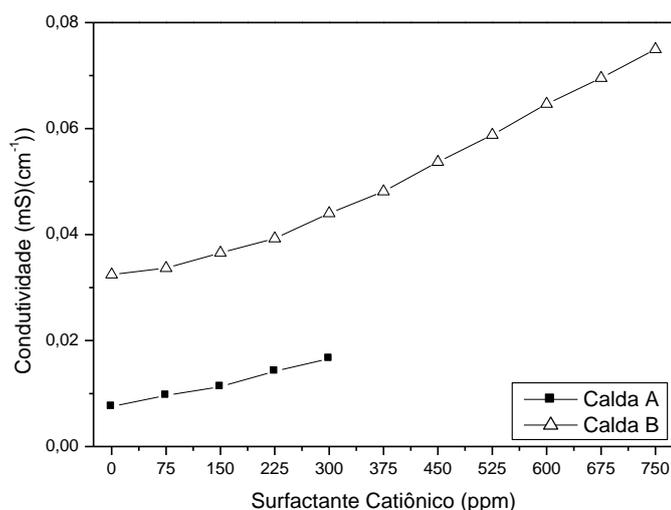
Os surfactantes catiônicos promovem atração eletrostática por apresentarem carga verdadeira em sua parte hidrofílica (a cabeça) e a presença de cargas negativas na superfície das partículas presentes no meio promovem atração do surfactante e consequente adsorção (DALVIN, 2011). A mudança do potencial *zeta* foi influenciada somente pela presença do surfactante catiônico (Figura 38), que não altera o pH natural do meio (pH de 6,5 conforme apresentado na Figura 37). Portanto, os resultados são indicativos de adsorção do surfactante pela redução da repulsão eletrostática entre as partículas carregadas negativamente até o ponto onde a carga líquida total é nula (ponto isoelétrico), tornando-as hidrofóbicas e, com consequência na separação do meio líquido. O aumento do potencial *zeta*, ocasionado pela

inversão de cargas das partículas (inicialmente carregadas negativamente), na medida que aumenta a dosagem do surfactante catiônico (> 150 e 525 ppm, respectivamente, para a Calda A e Calda B), traz como consequência o aumento na repulsão eletrostática, e a partir do ponto isoelétrico (potencial > +7 ou +3 mV, respectivamente, para a Calda A e Calda B) ocorre nova região de estabilidade da solução (Figura 38).

Condutividade Elétrica:

Observa-se aumento da condutividade elétrica com o aumento da dosagem do surfactante para ambas as caldas (Calda A e Calda B) (Figura 39). Este comportamento pode ser justificado pela diminuição (“encobrimento” ou neutralização) das cargas negativas das partículas devido à adição do surfactante catiônico, o qual promove instabilidade das amostras, favorecendo o fenômeno de coagulação das partículas coloidais presentes. Além disso, o potencial *zeta* e a condutividade elétrica estão diretamente relacionados com a força iônica da solução, ou seja, quanto maior a dosagem do surfactante catiônico, maior é a condutividade elétrica da solução. Para a Calda A (em 150 ppm do surfactante catiônico) e Calda B (em 525 ppm do surfactante catiônico) a condutividade elétrica é de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$ e $5,9 \times 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente (Figura 39).

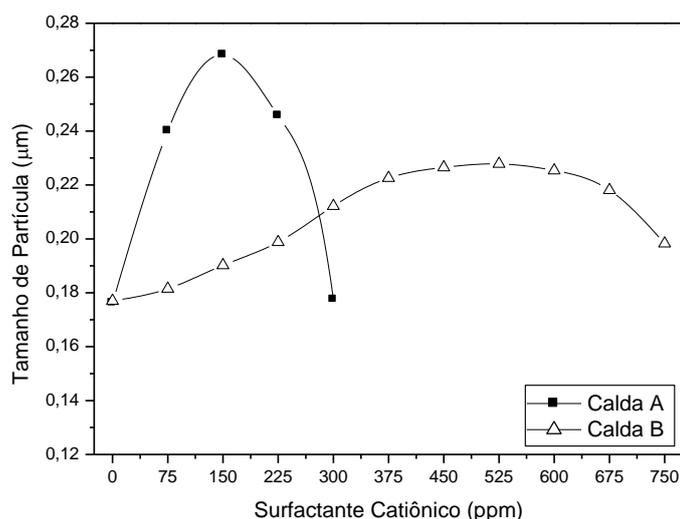
Figura 39– Condutividade elétrica da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) em função da dosagem do surfactante catiônico. Linhas contínuas traçadas para facilitar a leitura.



Tamanho de Partículas:

O efeito da dosagem do surfactante catiônico na adsorção (agregação) e desorção (desagregação) das partículas presentes no meio líquido foram estudados mediante análise do tamanho das partículas formadas no processo de precipitação e coagulação (Figura 40). Verifica-se que o tamanho máximo das partículas adsorvidas pelo surfactante catiônico para ambas as caldas estudadas foi encontrado próximo do ponto isoelétrico (Figura 38), com tamanho de 0,268 μm para a Calda A (em 150 ppm do surfactante catiônico) e 0,228 μm Calda B (em 525 ppm do surfactante catiônico) (Figura 40).

Figura 40– Tamanho das partículas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) em função da dosagem do surfactante catiônico. Linhas contínuas traçadas para facilitar a leitura.



Segundo Daltin (2011), a organização em micelas é preferida em função da organização nas superfícies se novos espaços forem disponibilizados em torno das partículas. Há várias razões para este comportamento, e um deles, reforça a ideia de que o principal efeito da adsorção do surfactante catiônico é por redução e atração eletrostática, com interações da parte hidrofílica (a cabeça do surfactante catiônico) em contato com a superfície das partículas (COPERSUCAR, [199-?]; DALTIM, 2011; PASHLEY, KARAMAN, 2004). No presente estudo, o aumento observado no potencial *zeta* (Figura 38), condutividade elétrica (Figura 39) e tamanho de partículas (Figura 40) são indicativos de adsorção do surfactante pela redução da repulsão eletrostática entre partículas carregadas negativamente (fenômeno de coagulação), formando uma película protetora hidrofóbica em torno das partículas, devido a adsorção da

parte hidrofílica (a cabeça) presente no surfactante catiônico. A formação de camadas (micelas e admicelas) por adsorção devido às associações hidrofóbicas nas superfícies das partículas presentes também pode ocorrer. O mecanismo de atração entre partículas adsorvidas pelo surfactante e partículas com cargas opostas (fenômeno de floculação) ocorre devido à proximidade das partículas. Marsalek (2008) ressalta que o revestimento da superfície de partículas por adsorção de surfactantes é uma das maneiras mais eficazes de aumentar a instabilidade e conseqüentemente para aglomeração das partículas.

O processo de adsorção ocorre até que todos os sítios da partícula estejam ocupados ou quando o empacotamento (formação de micelas e admicelas) dos surfactantes na superfície das partículas produz forças contrárias à aproximação e adsorção de novas moléculas, alcançando o equilíbrio entre a adsorção (sentido líquido → sólido) e a dessorção (sentido sólido → líquido) (DALVIN, 2011). A dessorção ocorre quando há inversão da carga superficial pela adsorção do surfactante, induzindo a saída de moléculas adsorvidas do agregado, a fim de reduzir a repulsão eletrostática (ATKINS, DE PAULA, 2013). Este fato foi verificado no presente estudo, pois em concentrações mais elevadas do surfactante catiônico (acima do ponto isoelétrico, Figura 38) houve saída de moléculas do agregado para a solução, ocasionando em redução no tamanho das partículas (Figura 40).

Síntese do Tópico:

Foi observado considerável aumento no tamanho das partículas devido à maior adsorção do surfactante catiônico com o aumento da pureza em sacarose da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em relação à Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*). A adsorção é reflexo de inúmeras interações intermoleculares fundamentais para a aglomeração de partículas sendo favorecida para o meio contendo menos impurezas e conseqüentemente mais fácil a separação sólido-líquido pelo processo FAD.

Verificou-se que os tamanhos das partículas inicialmente presentes na Calda A e Calda B são idênticos (0,176 e 0,177 μm , respectivamente), na qual a Calda A proporcionou aumento substancial na adsorção e aglomeração das partículas por ter quantidade reduzida de partículas coloidais (não açúcares), com tamanho máximo de 0,268 μm , na dosagem de 150 ppm do surfactante catiônico, em potencial levemente positivo (+2,4 mV). Para a Calda B, a adsorção e aglomeração entre as partículas foi reduzida pelo fato de conter quantidades excessivas de impurezas, e conseqüentemente a formação de aglomerados menores, com

tamanho máximo de 0,228 μm , na dosagem de 525 ppm do surfactante catiônico, também em potencial levemente positivo (+0,6 mV).

5.6 Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) por FAD, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

A Tabela 25 apresenta os resultados da análise estatística para os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) e na Tabela 26, contém os resultados da eficiência da clarificação pelo processo FAD, calculada a partir dos resultados dos parâmetros físico-químicos medidos para as Caldas A e B clarificadas, comparando com as caldas não tratadas, em função da dosagem do surfactante catiônico (0 a 525 ppm), sem adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.5 (Tabela 12). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa (definida no Tópico 5.2). Foi determinado experimentalmente nesta etapa experimental o tempo de 7200 s (2 h) e 5400 s (1,5 h) para o final do processo de separação de fases (clarificado e flotado) na FAD, respectivamente, para a Calda A e Calda B.

Tabela 25– Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
Efeito	Valor p			
Dosagem do surfactante catiônico (Calda A)	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*
Dosagem do surfactante catiônico (Calda B)	0,000*	0,000*	0,015*	0,001*

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

A análise estatística (ANOVA) dos resultados para os parâmetros físico-químicos de cor, cinzas condutimétricas, turbidez e filtrabilidade para as Caldas A e B clarificadas mostrou haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as diferentes dosagens do surfactante catiônico (Tabela 25). As análises de resíduos mostraram haver distribuição normal, com desvios

significativamente pequenos para ambas as caldas (Tabela 26). Os resultados numéricos para cada parâmetro físico-químico é analisado e avaliado em separado na sequência.

Tabela 26– Eficiência média (ϵ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

	Surfactante Catiônico (ppm)	Eficiência \pm DP (%)			
		Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
Calda A	75	4,9 ^d \pm 2,2	-64,7 ^a \pm 2,8	-59,4 ^a \pm 7,4	73,8 ^a \pm 4,1
	150	16,9 ^c \pm 3,9	-64,6 ^a \pm 3,1	-53,0 ^{ab} \pm 4,7	69,0 ^a \pm 4,8
	225	29,6 ^b \pm 1,3	-62,5 ^a \pm 1,0	-45,3 ^b \pm 2,3	47,5 ^b \pm 3,2
	300	43,9 ^a \pm 2,2	-53,3 ^b \pm 2,0	-32,0 ^c \pm 1,2	21,0 ^c \pm 2,5
Calda B	75	5,4 ^g \pm 0,0	-40,9 ^e \pm 0,6	-30,9 ^a \pm 3,4	26,8 ^{abc} \pm 1,2
	150	8,7 ^f \pm 0,0	-44,9 ^c \pm 0,3	-22,9 ^{ab} \pm 4,0	27,0 ^{ab} \pm 0,9
	225	11,9 ^e \pm 0,0	-45,9 ^c \pm 0,7	-15,0 ^b \pm 4,2	28,0 ^{ab} \pm 1,5
	300	17,4 ^d \pm 0,4	-40,8 ^e \pm 0,9	-17,2 ^b \pm 3,4	27,8 ^{ab} \pm 1,3
	375	21,3 ^c \pm 0,4	-42,5 ^d \pm 0,3	-17,8 ^b \pm 4,4	25,2 ^{bc} \pm 1,3
	450	25,6 ^b \pm 0,6	-47,8 ^b \pm 0,1	-19,7 ^{ab} \pm 1,9	23,9 ^c \pm 0,6
	525	45,8 ^a \pm 0,0	-53,3 ^a \pm 0,1	-17,7 ^b \pm 1,9	28,5 ^a \pm 0,6

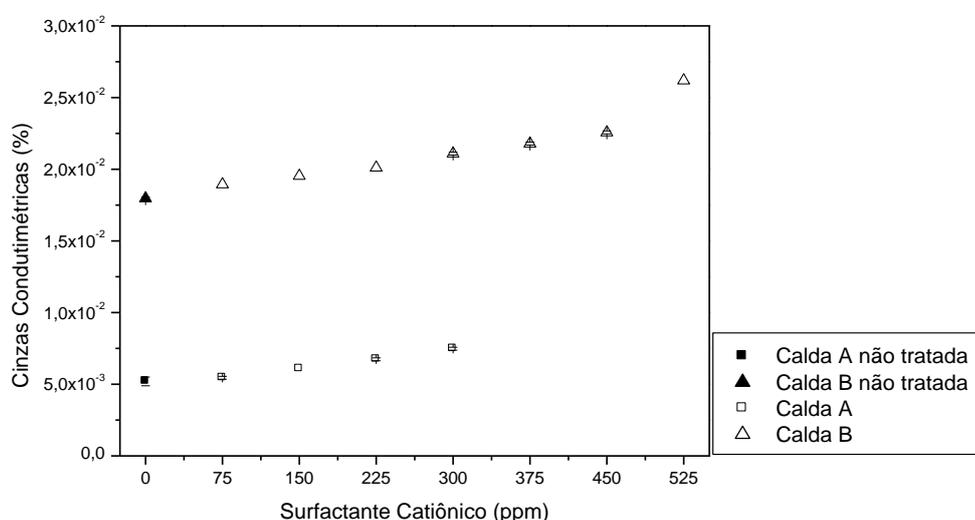
^{abcdelg} Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança. As médias foram comparadas independentemente para cada calda de açúcar.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com as caldas não tratadas (Calda A ou B), e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 41 apresenta os resultados experimentais de cinzas condutimétricas para as caldas não tratadas e caldas clarificadas (Calda A e Calda B) em função de diferentes dosagens do surfactante catiônico. Observa-se que houve um pequeno aumento no teor de cinzas condutimétricas em todas as dosagens avaliadas do surfactante catiônico para ambas as caldas (Tabela 26 e Figura 41), aumentando com o aumento na dosagem. A menor dosagem (75 ppm) do surfactante catiônico proporcionou menor aumento do teor de cinzas para ambas as caldas clarificadas, sendo 4,9% de eficiência para a Calda A ($5,4 \times 10^{-3}$ % de cinzas) e 5,4% de eficiência para a Calda B ($1,9 \times 10^{-2}$ % de cinzas).

Figura 41– Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



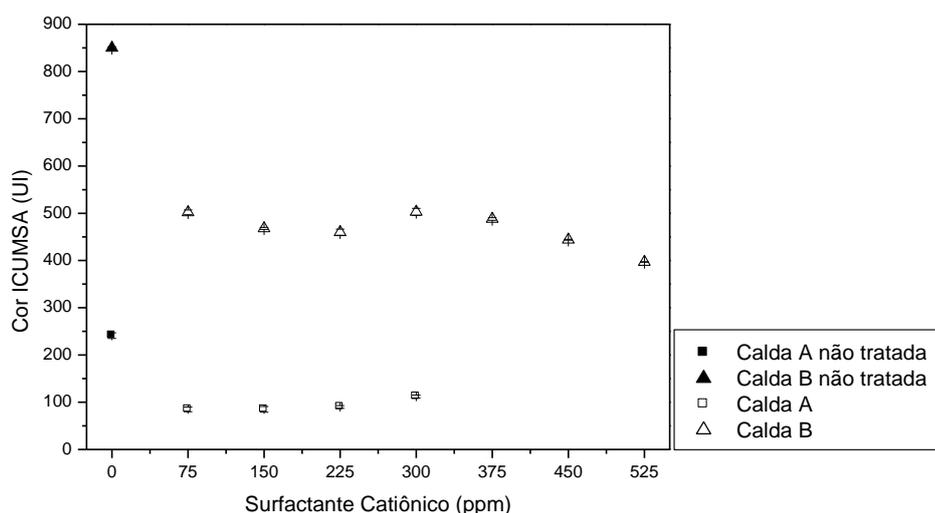
Embora o surfactante catiônico tenha contribuído para o aumento nas cinzas nas caldas clarificadas, observa-se que este aumento foi relativamente pequeno quando comparado com o valor inicial das cinzas para as caldas não tratadas ($5,2 \times 10^{-3}\%$ de cinzas para a Calda A e $1,8 \times 10^{-2}\%$ de cinzas para a Calda B) (Figura 41). Além disso, a solução do surfactante catiônico utilizado nos experimentos para dosar as caldas possui alto teor de cinzas (0,43%), referentes às cargas iônicas presentes, as quais contribuem para o aumento das cinzas condutimétricas no clarificado.

Cor ICUMSA:

Os resultados experimentais de cor ICUMSA das caldas não tratadas e caldas clarificadas em função da dosagem do surfactante catiônico então apresentados na Figura 42. Observa-se que em todas as dosagens houve grande redução de cor para ambas as caldas, proporcionando caldas mais clarificadas. Apesar das dosagens mais baixas do surfactante catiônico (75 e 150 ppm) não diferem estatisticamente (Tabela 26), observa-se a máxima redução de cor para a Calda A ocorreu nestas dosagens, respectivamente, com eficiência da clarificação de $-64,7\%$ (85 UI) e $-64,6\%$ (85 UI), quando comparadas com o valor inicial da cor para a calda não tratada (241 UI). Para a Calda B, a máxima redução de cor ocorreu nas dosagens mais altas do surfactante catiônico (450 e 525 ppm), com eficiência da clarificação

de -47,8% (444 UI) e -53,3% (397 UI), respectivamente, quando comparadas aos resultados da calda não tratada (850 UI) (Tabela 26 e Figura 42).

Figura 42– Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Os surfactantes catiônicos são conhecidos como precipitantes de cor (ou descolorantes) por interagirem mais fortemente com as impurezas orgânicas aniônicas do que com íons cálcio (Ca^{2+}) adicionado no processo de caleagem (Chou, 2000; Doherty, Edye, 1999; Rein, 2013). Este fato é verificado no presente estudo quando compara-se os resultados de cor ICUMSA obtidos nesta etapa experimental (Tabela 26) com os obtidos na etapa anterior, onde foi avaliado a clarificação da Calda A por FAD em função da dosagem de H_3PO_4 e da concentração de sacarato de cálcio (Tabela 25). Observa-se que o surfactante catiônico contribuiu para remoção de grande parte da cor da Calda A (< 64,7% de eficiência em termos de remoção) após a clarificação da Calda A, enquanto o tratamento com H_3PO_4 e sacarato de cálcio proporcionou no máximo 44% de redução de cor.

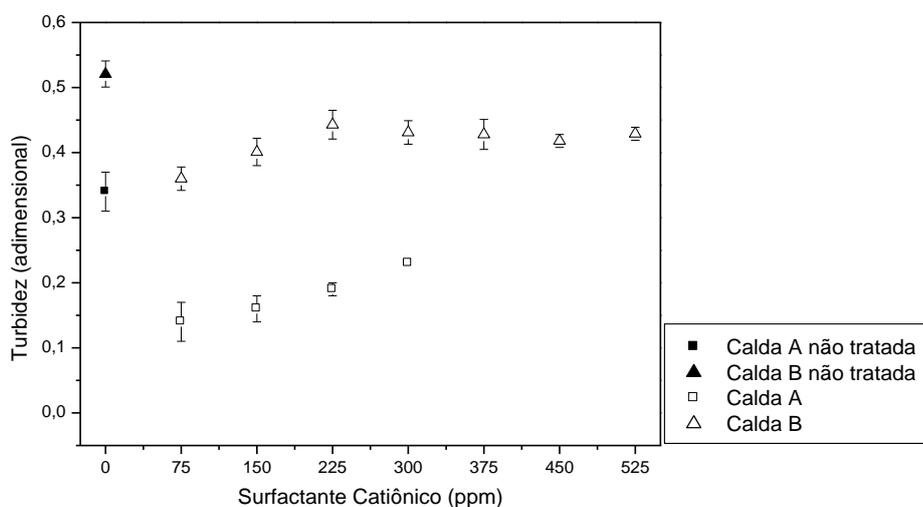
Verifica-se também que para matérias primas com baixa coloração utilizadas para o preparo da calda de açúcar (como a Calda A com 241 UI), a aplicação de baixas dosagens do surfactante catiônico é suficiente para proporcionar ótimos resultados para a redução de cor. Diferentemente, quanto maior a coloração da calda sem tratamento (como foi o caso da Calda B com 850 UI) maior deverá ser a dosagem do surfactante catiônico para proporcionar maior eficiência na clarificação pelo processo FAD. Desta forma, pode-se inferir que os melhores resultados para cor ICUMSA das caldas clarificadas pelo processo FAD foram obtidos nas

dosagens mais baixas do surfactante catiônico (75 e 150 ppm) para a Calda A e nas dosagens mais altas (450 e 525 ppm) para a Calda B (Tabela 26 e Figura 42). Verifica-se também que a máxima desestabilização e aglomeração das partículas presentes nas caldas foram obtidas nestas faixas de dosagens do surfactante catiônico para ambas as caldas (Figuras 38 e 40).

Turbidez:

A Figura 43 apresenta os resultados experimentais de turbidez para as caldas não tratadas e caldas clarificadas em função da dosagem do surfactante catiônico. Observa-se, de modo geral, boa redução na turbidez das caldas clarificadas, quando comparada com as caldas não tratadas (Tabela 26 e Figura 43). Os melhores resultados para a eficiência da clarificação para a turbidez da Calda A foram obtidos nas dosagens de 75 e 150 ppm do surfactante catiônico, com $-59,4\%$ ($1,4 \times 10^{-1}$ de turbidez) e $-53,0\%$ ($1,6 \times 10^{-1}$ de turbidez) de redução, respectivamente. Nestas mesmas dosagens foram obtidos os melhores resultados para remoção de cor da Calda A. Para a Calda B, os melhores resultados também foram obtidos nas dosagens mais baixas do surfactante catiônico (75 e 150 ppm), respectivamente com $-30,9\%$ ($3,6 \times 10^{-1}$ de turbidez) e $-22,9\%$ ($4,0 \times 10^{-1}$ de turbidez) de eficiência da clarificação. Observa-se para ambas as caldas uma tendência da redução da eficiência da clarificação com o aumento na dosagem do surfactante catiônico.

Figura 43– Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Em estudo anterior (CREMA, 2012), no qual foram utilizados dois diferentes lotes de açúcares cristais especiais com diferentes graus de polarização (99,8 e 99,7°Z) e cor ICUMSA (355 e 428 UI, respectivamente), verificou-se que a dosagem do surfactante catiônico depende da composição e, principalmente do teor de impurezas presentes no açúcar cristal utilizado como matéria prima. Os resultados obtidos no presente estudo mostram que caldas com níveis mais baixos de turbidez podem ser favorecidas com relação à eficiência de clarificação quando utiliza-se somente o surfactante catiônico para auxiliar na clarificação pelo processo FAD (Tabela 26 e Figura 43). Por outro lado, caldas com índices altos de turbidez são mais difíceis de clarificar. Alternativamente, segundo Rein (2013), devido à viscosidade ($> 0,1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 26°C) e alta densidade ($>1300 \text{ kg m}^{-3}$ à 26°C) da calda de açúcar (65°Brix), que dificultam a remoção de sólidos suspensos muito finos, geralmente responsáveis pela turbidez, pode-se complementar a clarificação por filtração a vácuo.

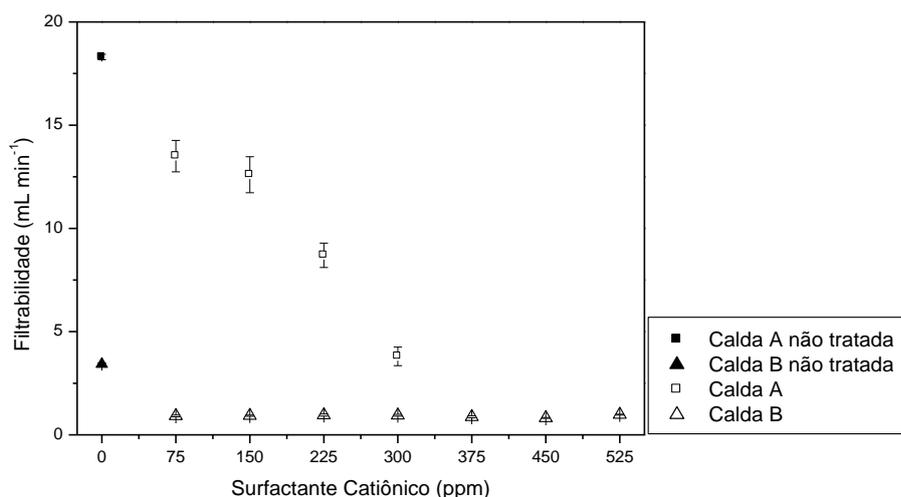
Filtrabilidade:

A Figura 44 apresenta os resultados experimentais de filtrabilidade para as caldas não tratadas e caldas clarificadas (Calda A e Calda B) em função da dosagem do surfactante catiônico. Observa-se que a adição do surfactante catiônico reduz a filtrabilidade da Calda A clarificada quando comparada à calda não tratada (Tabela 26 e Figura 44). Segundo Crees (1988), resíduos do agente surfactante, após a clarificação podem ser facilmente detectados na análise da filtrabilidade. Verifica-se redução significativa na filtrabilidade para a Calda A na dosagem mais elevada (300 ppm), passando de $18,3 \text{ mL min}^{-1}$ (calda não tratada) para $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ (21,0% de eficiência). Para a Calda A, as menores dosagens (75 e 150 ppm) proporcionaram os melhores desempenhos para a filtrabilidade, com 73,8% e 69,0% de eficiência da clarificação ($13,5$ e $12,6 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente), sem diferença significativa entre as dosagens avaliadas (Tabela 26). Os melhores resultados para cinzas (Figura 41), cor (Figura 42) e turbidez (Figura 43) também foram obtidos nesta mesma faixa de dosagem do surfactante catiônico.

Diferentemente para a Calda B clarificada, para a qual pequenas variações na filtrabilidade foram obtidas nas diversas dosagens do surfactante catiônico avaliadas (75 à 525 ppm), e, comparando com os resultados da calda não tratada ($3,43 \text{ mL min}^{-1}$), verifica-se que o melhor desempenho foi obtido em diferentes dosagens do surfactante catiônico (75 a 300 ppm e 525 ppm), proporcionando no máximo 28,5% de eficiência da clarificação ($0,98 \text{ mL min}^{-1}$) na maior dosagem avaliada (525 ppm) (Tabela 26 e Figura 44). Embora a maior

dosagem avaliada do surfactante catiônico tenha apresentado o melhor desempenho para a filtrabilidade (525 ppm), verifica-se que as dosagens mais baixas não diferiram estatisticamente (75 a 300 ppm) com 525 ppm.

Figura 44– Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificadas por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



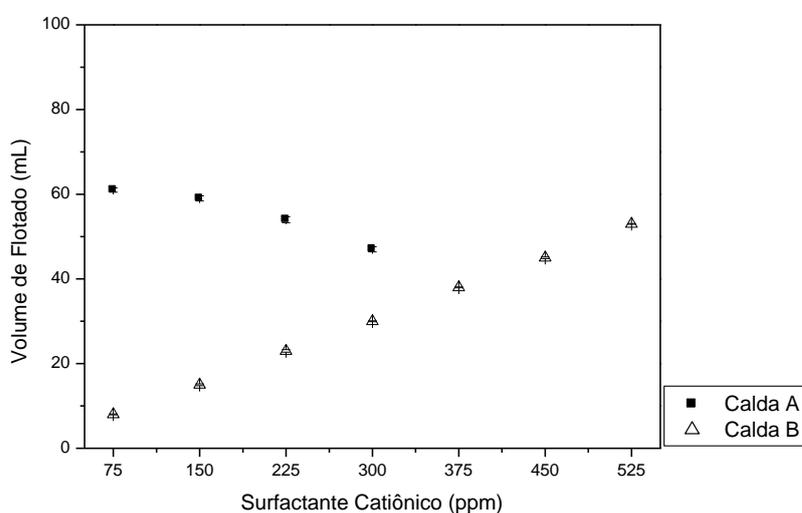
Ressalta-se que a Calda B sem tratamento tem mais impurezas do que a Calda A, diferença evidenciada pela baixa filtrabilidade, devido ao alto teor de partículas coloidais presentes e que aparentemente não foram removidas com a clarificação auxiliada apenas pelo surfactante catiônico (Figura 44). Além disso, o baixo desempenho para as taxas de filtrabilidade para ambas as caldas (Calda A e Calda B) pode ser explicado pelo aumento no teor de cinzas condutimétricas (Figura 41) e turbidez (Figura 43) após a clarificação, indicativo de resíduos do surfactante catiônico após a clarificação por FAD (Tabela 26).

Volume de Flotado:

A Figura 45 apresenta os resultados experimentais para o volume de flotado para a Calda A (7200 s) e Calda B (5400 s), determinado no final do processo de separação de fases pelo processo FAD. Observa-se redução no volume de flotado para a Calda A com o aumento da dosagem do surfactante catiônico (75 para 300 ppm). A menor dosagem (75 ppm) proporcionou a maior formação de flotado (59 mL), enquanto a maior dosagem (300 ppm) resultaram menor volume de flotado (49 mL). Diferentemente para a Calda B, no qual o

volume de flotado aumentou com o aumento da dosagem do surfactante catiônico, provavelmente devido à maior disponibilidade de compostos não açúcares (impurezas), geralmente carregados negativamente e, conseqüentemente, maior formação de aglomerados de partículas e microbolhas inseridas no processo FAD. A menor dosagem (75 ppm) proporcionou a menor formação de flotado (7,5 mL), enquanto a maior dosagem (525 ppm) resultaram maior volume de flotado (52,5 mL) (Figura 45).

Figura 45– Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) resultante da clarificação por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, sem adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Os surfactantes catiônicos auxiliam na aglomeração das partículas coloidais dispersas no meio líquido com as microbolhas de ar, inseridas no processo FAD, as quais adquirem carga líquida negativa, devido à adsorção de íons negativos (HOLMBERG et al., 2002; REIN, 2013). A adsorção de partículas pelo surfactante catiônico depende do pH e da força iônica da calda de açúcar e principalmente da concentração do surfactante catiônico utilizada para auxiliar na clarificação (DOHERTY, EDYE, 1999). Assim, maiores concentrações de cargas positivas, devido a adição do surfactante, podem resultar em maior formação de agregados de partícula-surfactante (carregados positivamente) e conseqüentemente, maior captura de agregados de partícula-surfactante por microbolhas (carregadas negativamente). Para a Calda A, por ter baixo teor de impurezas, ocorreu menor interação entre partículas coloidais e o surfactante catiônico. Diferentemente para a Calda B, na qual proporcionou maior formação de flotado por apresentar maior teor de impurezas presentes (Figura 45).

Síntese do Tópico:

Comparando os resultados obtidos na etapa anterior de clarificação com tratamento da calda somente com o H_3PO_4 e sacarato de cálcio, sem a adição do surfactante catiônico (0 ppm), pode-se observar que o surfactante catiônico auxilia na remoção de grande parte da cor, turbidez e com aumento na taxa de filtrabilidade (Tabela 26). Além disso, o aumento nas cinzas condutimétricas do clarificado é inferior aos obtidos com os tratamentos utilizando somente o H_3PO_4 e o sacarato de cálcio. A desvantagem da aplicação do surfactante catiônico, sem adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio para auxiliar na clarificação da Calda A por FAD é o aumento de 50% no tempo de flotação, ou seja, 7200 s (2 h) para a clarificação com o surfactante catiônico, sem adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio (Figura 45) e, 3600 s (1 h) para a clarificação com H_3PO_4 e sacarato de cálcio, sem adição do surfactante catiônico (Figura 35).

De modo geral, para a Calda A, as dosagens de 75 e 150 ppm do surfactante catiônico proporcionaram maior eficiência para cor (-64,7% e -64,6, respectivamente) e turbidez (-59,4% e -53,0%, respectivamente), melhor desempenho para a filtrabilidade (73,8% e 69,0%, respectivamente) e menor acréscimo no teor de cinzas condutimétricas (4,9% e 16,9%, respectivamente). A análise estatística para os resultados de cor, turbidez e filtrabilidade demonstrou não haver diferenças entre essas duas dosagens (75 e 150 ppm) (Tabela 26). Para a Calda B, observa-se que as dosagens de 450 e 525 ppm proporcionaram caldas mais clarificadas com relação à cor (-47,8 e -53,3%, respectivamente). A maior taxa de filtrabilidade foi obtida na dosagem de 525 ppm (-28,5%), no entanto, a análise estatística demonstrou não haver diferenças significativas para a faixa de dosagem de 75 à 300 ppm (Tabela 26). Os melhores resultados obtidos para as cinzas condutimétricas e turbidez da Calda B clarificada foram obtidas nas dosagens mais baixas avaliadas (75 e 150 ppm), respectivamente, 5,4% e 8,7% para cinzas condutimétricas e -30,9% e -22,9% para a turbidez. Neste contexto, observa-se que os melhores resultados obtidos para a Calda A e Calda B foram obtidos nas dosagens de 150 e 525 ppm do surfactante catiônico, respectivamente.

Verifica-se também que os melhores resultados obtidos experimentalmente dos efeitos de diferentes dosagens do surfactante catiônico sem adição do H_3PO_4 e sacarato de cálcio para avaliar a influência no potencial *zeta*, tamanho de partículas e condutividade elétrica também foram obtidos nas dosagens de 150 e 525 ppm, respectivamente, para as Caldas A e B (Tópico 5.5). Nestas condições de dosagens (150 e 525 ppm), o potencial *zeta* tornou-se levemente

positivo (passando de $-17,1$ para $+2,4$ mV para a Calda A e $-29,9$ para $+0,6$ mV para Calda B), obtendo-se o tamanho máximo das partículas (de $0,176$ para $0,268$ μm para a Calda A e de $0,177$ para $0,228$ μm) (Figuras 38 e 40). Portanto, somente a adição do surfactante catiônico, sem o uso dos outros agentes clarificantes, poderia proporcionar considerável mudança nas cargas elétricas superficiais das partículas presentes nas caldas, aumentando o desempenho do processo de separação por flotação por proporcionar caldas mais clarificadas, com baixa turbidez e melhor desempenho na filtrabilidade.

5.7 Influência do surfactante catiônico na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

As Tabelas 27 e 28 apresentam, respectivamente, os resultados das análises estatísticas para as respostas dos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) e eficiência da clarificação da Calda A pelo processo FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.6 (Tabela 13). Foram utilizadas a dosagem de 600 ppm de H_3PO_4 e a concentração de $10,0^\circ\text{Be}$ da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para o preparo do sacarato de cálcio ($5,0^\circ\text{Be}$), definidas na primeira etapa de clarificação (Tópico 5.3, Tabela 24). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa (definida no Tópico 5.2). O tempo final do processo de separação de fases (clarificado e flotado) na FAD, determinado experimentalmente para esta etapa foi de 2700 s (45 min).

Tabela 27– Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
Efeito	Valor p			
Dosagem do Surfactante catiônico	0,000*	0,000*	0,000*	0,091 ^{ns}

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

A análise estatística (ANOVA) para os resultados de cinzas condutimétricas, cor e turbidez demonstrou haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes tratamentos. Para a taxa de filtrabilidade, as diferentes dosagens do surfactante catiônico não

causaram efeito significativo entre os diferentes tratamentos ao nível de 95% de probabilidade (Tabela 27). Verifica-se que os resultados de turbidez e filtrabilidade não diferem entre si (75 à 300 ppm do surfactante catiônico). A análise de resíduos mostrou haver distribuição normal, com desvios significativamente pequenos. Cada parâmetro físico-químico é analisado e avaliado em separado na sequência.

Tabela 28– Eficiência média (ε) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Dosagem do Surfactante Catiônico (ppm)	Eficiência \pm DP (%)			
	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
0	26,6 ^d \pm 1,3	-44,0 ^d \pm 2,6	-9,7 ^b \pm 1,5	29,2 ^a \pm 1,6
75	39,4 ^c \pm 2,2	-44,6 ^d \pm 2,0	-78,4 ^a \pm 5,3	24,2 ^a \pm 0,2
150	61,9 ^b \pm 3,9	-66,8 ^a \pm 2,1	-87,8 ^a \pm 6,0	25,0 ^a \pm 0,4
225	58,1 ^b \pm 1,3	-61,2 ^b \pm 0,8	-81,9 ^a \pm 2,8	27,8 ^a \pm 0,3
300	79,9 ^a \pm 2,2	-53,2 ^c \pm 1,7	-77,9 ^a \pm 3,0	24,5 ^a \pm 0,8

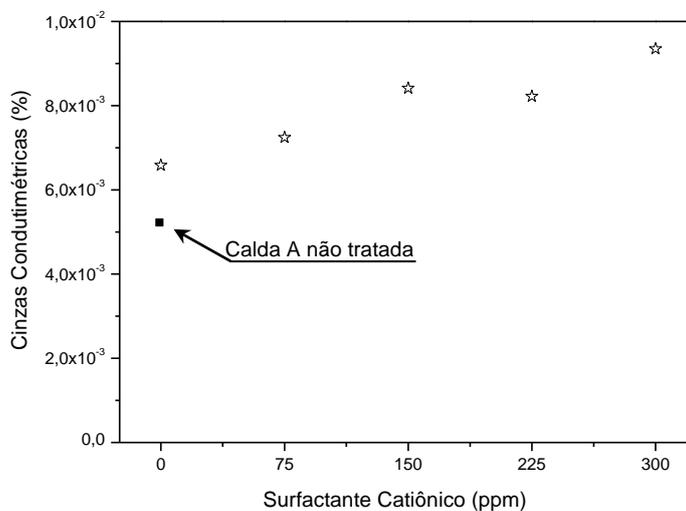
^{abcd}Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com a Calda A não tratada, e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 46 apresenta os resultados de cinzas condutimétricas da Calda A clarificada e não tratada em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio. Observa-se que houve um pequeno aumento no teor de cinzas condutimétricas em todas as dosagens avaliadas do surfactante catiônico (Tabela 28 e Figura 46). Os resultados mostram que a combinação dos tratamentos (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) proporcionou pequeno aumento no teor de cinzas condutimétricas nas caldas clarificadas. O aumento observado é referente às cargas iônicas residuais dos agentes clarificantes após a clarificação, na medida que a sacarose presente na calda não conduz eletricidade e as cinzas são proporcionais à concentração iônica da amostra. A menor dosagem do surfactante catiônico (75 ppm) proporcionou menor aumento do teor de cinzas para a Calda A clarificada, com 39,4% de eficiência ($7,2 \times 10^{-3}$ % de cinzas).

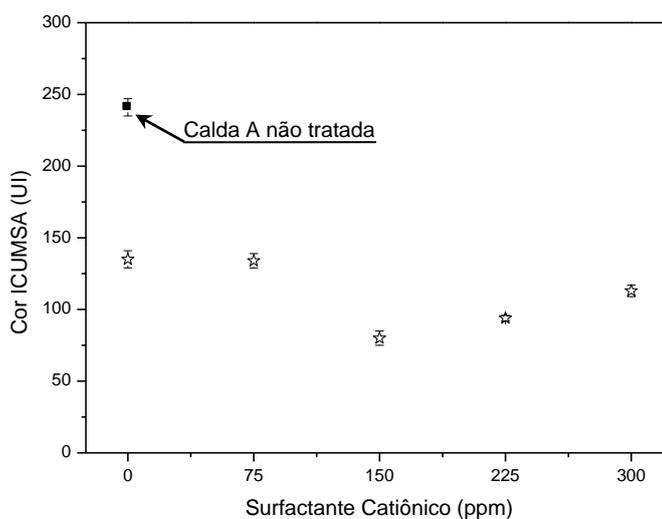
Figura 46– Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Cor ICUMSA:

A Figura 47 apresenta os resultados experimentais para cor ICUMSA da Calda A não tratada e clarificada em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio.

Figura 47– Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



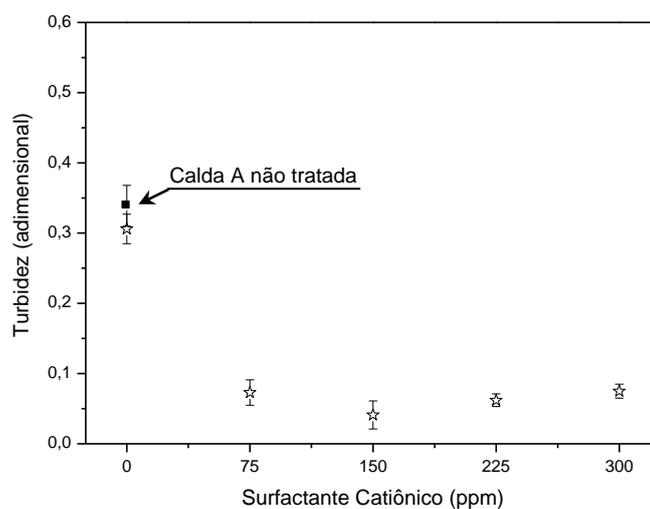
Observa-se significativa redução da cor em todas as dosagens do surfactante catiônico, com eficiência máxima da clarificação de -66,8% (80 UI, 150 ppm), quando comparado com os resultados da calda não tratada. A adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio à Calda A (0 ppm do surfactante catiônico) não contribuiu para o aumento na remoção de cor em relação aos tratamentos com o surfactante catiônico (75 à 300 ppm) (Tabela 28 e Figura 47). Neste sentido, verifica-se que o surfactante catiônico foi o principal agente responsável pela remoção de compostos não açúcares que contribuem para a coloração da calda, enquanto a adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio proporciona correção do pH e a formação do principal precipitado na clarificação (fosfato de cálcio). A razão para este efeito deve-se à maior interação do surfactante catiônico com os compostos coloridos presente na calda de açúcar, geralmente carregados negativamente em valores de pH de processamento, do que com íons cálcio (Ca^{2+}) adicionado no processo de caleagem (CHOU, 2000; DOHERTY, EDYE, 1999; REIN, 2013). Além disso, os surfactantes catiônicos têm alta adsorção em superfícies polares (ou carregadas eletricamente), principalmente pelo efeito de atração eletrostática que forma um filme hidrofóbico (micelas) sobre a superfície das partículas, tornando-as hidrofóbicas (COPERSUCAR, [199-?]; DALVIN, 2011; PASHLEY, KARAMAN, 2004).

Turbidez:

A Figura 48 apresenta os resultados experimentais de turbidez para a Calda A não tratada e clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio.

Observa-se, boa redução (acima de 77%) na turbidez da calda clarificada, quando comparada com a calda não tratada (Tabela 28 e Figura 48), contudo, não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as dosagens do surfactante catiônico (Tabela 27). Observa-se também que a combinação entre os tratamentos (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) contribuiu para o aumento na remoção de turbidez da calda de açúcar, enquanto somente a adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio (0 ppm do surfactante catiônico) proporciona índices menores de redução na turbidez. Neste sentido, a combinação entre os tratamentos indica maior remoção de coloides da calda pelo processo FAD, pois segundo Delgado et al.(1971), a turbidez é uma característica decorrente da presença de coloides dispersos no meio, os quais não precipitam naturalmente. Portanto, a combinação entre os tratamentos (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) contribuiu para a remoção de partículas coloidais, responsáveis pela turbidez da calda de açúcar não clarificada.

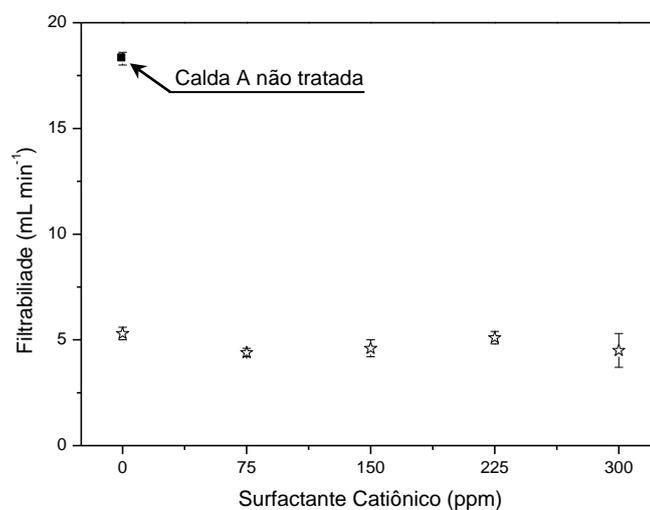
Figura 48– Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Filtrabilidade:

A Figura 49 apresenta os resultados experimentais de filtrabilidade para a Calda A clarificada e não tratada em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio.

Figura 49– Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

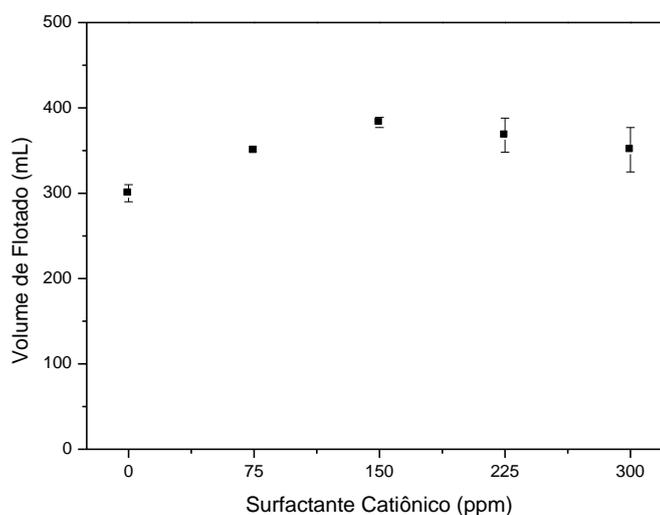


Apesar de não haver diferenças significativas entre os tratamentos, observam-se pequenas variações na filtrabilidade da calda tratada com o surfactante catiônico (Tabela 28 e Figura 49), com redução significativa na filtrabilidade quando comparada com a da calda não tratada, ou seja, de $18,3 \text{ mL min}^{-1}$ para valores abaixo de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ para as caldas clarificadas em todas as dosagens avaliadas do surfactante catiônico. As baixas taxas de filtrabilidade para a calda clarificada podem ser explicadas pelo aumento no teor de cinzas (Tabela 28, Figura 46).

Volume de Flotado:

O volume de flotado foi quantificado ao término do processo de separação de fases (clarificado e flotado) por FAD para a Calda A (2700 s), auxiliada por diferentes dosagens do surfactante catiônico, com adição de H_3PO_4 e sacarato de cálcio (Figura 50).

Figura 50– Volume de flotado da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da dosagem do surfactante catiônico, com adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Observa-se uma tendência de aumento no volume de flotado até a dosagem de 150 ppm do surfactante catiônico (300 para 383 mL), seguida de leve redução (383 para 351 mL) nas dosagens superiores (225 e 300 ppm). Embora tenha proporcionado maior volume de flotado na dosagem de 150 ppm do surfactante, quando comparado com os outros tratamentos, este apresentou os melhores resultados para cor ($-66,8\%$ de eficiência) e turbidez ($-87,8\%$ de eficiência). Este aumento observado no volume de flotado nas dosagens menores (0 à 150

ppm) podem ser ocasionados pela maior disponibilidade de íons Ca^{2+} presentes em solução, com maior formação do precipitado de fosfato de cálcio (Figura 50). Verifica-se que a dosagem de 150 ppm proporcionou maior remoção de compostos não açúcares e coloides, responsáveis pelo incremento de cor e turbidez da calda. A maior dosagem (300 ppm) do surfactante catiônico avaliado proporcionou menores volumes de flotado de forma a auxiliar na compactação do flotado, porém, com consequência de baixa filtrabilidade (Figura 47) e elevado teor de cinzas condutimétricas (Figura 46) do produto clarificado.

Nesta etapa experimental, houve redução de 25% no tempo de flotação (2700 s) com o uso dos três agentes clarificantes (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) comparado com o tempo de flotação (3600 s) necessário para o tratamento utilizando somente o H_3PO_4 + sacarato de cálcio (Tópico 5.3) para auxiliar na clarificação da calda por FAD.

Síntese do Tópico:

Pode-se observar que a combinação dos tratamentos (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) auxilia na remoção de grande parte da cor (acima de -44,0%) e principalmente na remoção de turbidez (acima de -77,0%). Para os resultados de cinzas condutimétricas, houve um pequeno aumento nas caldas após a clarificação, referentes às cargas iônicas residuais dos agentes clarificantes. Uma redução significativa na filtrabilidade da calda clarificada é observada quando comparada com a da calda não tratada e, principalmente quando comparada ao tratamento com o uso somente do surfactante catiônico, com até 73,8% de eficiência para a filtrabilidade da Calda A (Tópico 5.6, Tabela 26).

Neste contexto, verifica-se que a dosagem de 150 ppm do surfactante catiônico foi a que apresentou os melhores resultados para cor (-66,8% de eficiência) e turbidez (-87,8% de eficiência), porém com acréscimo de 61,9% no teor de cinzas condutimétricas da Calda A após a clarificação por FAD. Não houve diferenças significativas entre os tratamentos para a taxa de filtrabilidade. A mesma dosagem de 150 ppm do surfactante catiônico apresentou um dos melhores resultados para as respostas dos parâmetros físico-químicos da calda clarificada na etapa experimental anterior, sem o uso de H_3PO_4 e sacarato de cálcio (Tópico 5.6, Tabela 26). Portanto, a dosagem de 150 ppm foi utilizada na próxima etapa experimental, para a clarificação da Calda A pelo processo FAD, para a avaliação do desempenho de três tipos de floculantes aniônicos de poliacrilamida em diferentes dosagens, selecionados com base em experimentos preliminares.

5.8 Influência da adição de diferentes flocculantes aniônicos como auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

As Tabelas 29 e 30 apresentam, respectivamente, a análise estatística para os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) e a eficiência da clarificação para a Calda A, sob o efeito de diferentes dosagens e tipos de flocculantes aniônicos de poliacrilamida, nas melhores condições operacionais (150 ppm do surfactante catiônico e 600 ppm de H_3PO_4 , utilizando a concentração de 5°Be da solução de sacarato de cálcio para correção do pH à 7,3), determinadas nas etapas experimentais anteriores (Tópicos 5.3 à 5.7), conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.7 (Tabela 14). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa (definida no Tópico 5.2). Foi determinado experimentalmente o tempo de 1800 s (30 min) para o final do processo de separação de fases (clarificado e flotado) na FAD para a Calda A.

Tabela 29– Parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do flocculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
Efeito	Valor p			
Dosagem do Flocculante Aniônico	0,000*	0,000*	0,007*	0,206 ^{ns}
Tipo do Flocculante Aniônico	0,000*	0,004*	0,772 ^{ns}	0,249 ^{ns}
Interação entre Tipo / Dosagem	0,004*	0,011*	0,660 ^{ns}	0,393 ^{ns}

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

A análise estatística para as cinzas condutimétricas e cor ICUMSA da Calda A clarificada demonstrou haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as diferentes dosagens (0, 5 e 10 ppm), entre os diferentes flocculantes aniônicos (Flocculantes A, B e C) e para as interações entre os tratamentos avaliados (dosagem e tipo de flocculante aniônico). Para a filtrabilidade não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os tratamentos. Para a turbidez, somente a dosagem influenciou significativamente ($p < 0,05$) (Tabela 29). Verifica-se que somente os resultados de cinzas condutimétricas e cor ICUMSA diferem estatisticamente para as diferentes dosagens e o tipo de flocculante aniônico avaliado. As análises dos resíduos mostraram haver distribuição normal, com desvios significativamente

pequenos (Tabela 30). Cada parâmetro físico-químico é analisado e avaliado em separado na sequência.

Tabela 30– Eficiência média (ε) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

Tipo do Floculante Aniônico	Dosagem do Floculante Aniônico (ppm)	Eficiência \pm DP (%)			
		Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
Nenhum*	0	61,9 ^a \pm 3,9	-66,8 ^b \pm 2,1	-87,8 ^a \pm 6,0	25,0 ^a \pm 0,4
Flonex [®] 9051 (Floculante A)	5	32,6 ^b \pm 2,2	-73,8 ^a \pm 1,5	-86,5 ^a \pm 1,3	26,5 ^a \pm 0,4
	10	31,9 ^b \pm 1,3	-73,3 ^a \pm 3,0	-77,5 ^a \pm 4,8	24,8 ^a \pm 0,8
Praestol [®] 2514 (Floculante B)	5	36,4 ^b \pm 1,3	-74,3 ^a \pm 0,6	-83,3 ^a \pm 2,9	24,7 ^a \pm 0,3
	10	39,4 ^b \pm 4,5	-75,3 ^a \pm 0,7	-82,4 ^a \pm 4,9	23,3 ^a \pm 0,5
Magnafloc [®] LT 27 (Floculante C)	5	61,1 ^a \pm 7,9	-80,1 ^a \pm 0,9	-84,0 ^a \pm 0,5	24,8 ^a \pm 2,3
	10	59,6 ^a \pm 4,5	-80,3 ^a \pm 0,3	-83,5 ^a \pm 0,5	22,4 ^a \pm 4,3

*Mesma dosagem do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

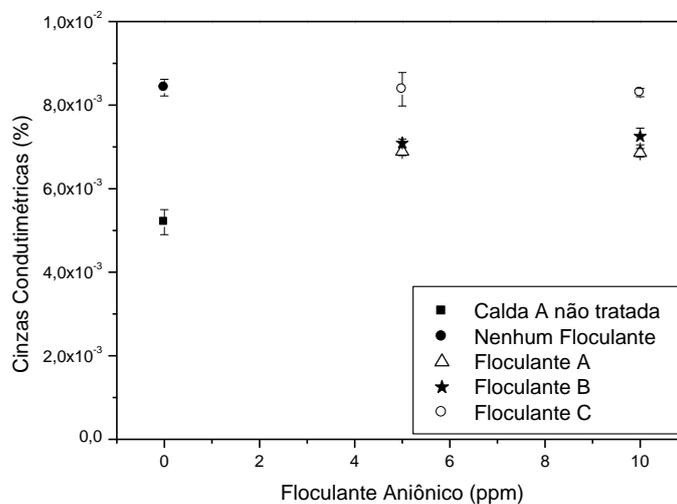
^{ab}Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com a Calda A não tratada, e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 51 apresenta os resultados experimentais para cinzas condutimétricas da Calda A clarificada e não tratada em função do tipo e dosagem do floculante aniônico. Pode-se observar que houve aumento no teor de cinzas para todos os tratamentos quando comparado com a calda não tratada (Tabela 30 e Figura 51). Além disso, observa-se que o floculante aniônico com menor peso molecular e menor grau de hidrólise (Floculante C, Magnafloc[®] LT 27), contribui para o maior aumento das cinzas para ambas as dosagens (5 e 10 ppm) avaliadas, com aumento de 61,1% ($8,4 \times 10^{-3}$ % de cinzas) e 59,6% ($8,3 \times 10^{-3}$ % de cinzas), respectivamente. O menor teor de cinzas das caldas clarificadas foi alcançado com o Floculante A (Flonex[®] 9051 SI) nas duas dosagens (5 e 10 ppm), respectivamente, com acréscimo de 32,6% ($6,9 \times 10^{-3}$ % de cinzas) e 31,9% ($6,8 \times 10^{-3}$ % de cinzas) com relação à calda não tratada.

Figura 51– Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

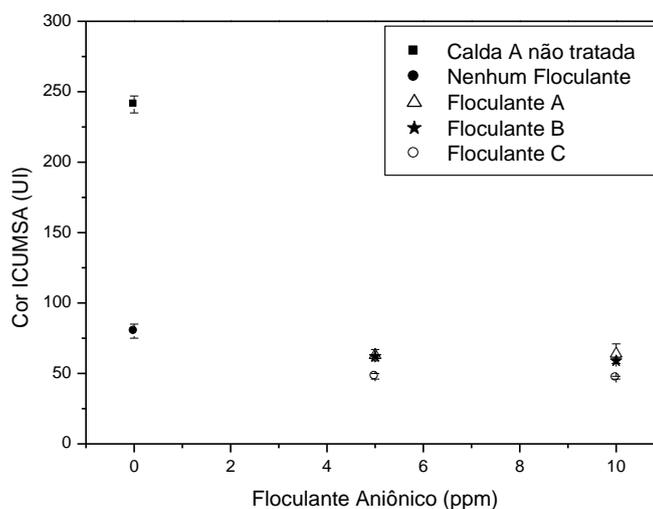


Com base nos resultados para a Calda A tratada sem floculante aniônico (0 ppm) e nas mesmas dosagens do surfactante catiônico (150 ppm), H_3PO_4 (600 ppm) e sacarato de cálcio (concentração de 5^oBe para correção do pH), verifica-se que independentemente do tipo de floculante aniônico a adição contribui para a redução no teor de cinzas condutimétricas (Tabela 30 e Figura 51).

Cor ICUMSA:

A Figura 52 apresenta os resultados experimentais de cor ICUMSA para a Calda A não tratada e Calda A clarificada pelo processo FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico. Observa-se que os três floculantes aniônicos avaliados auxiliaram na remoção de cor da Calda A após a clarificação por FAD quando comparados com os resultados da calda não tratada e com o tratamento na ausência do floculante aniônico (0 ppm) (Tabela 30 e Figura 52). Apesar dos floculantes aniônicos não diferirem estatisticamente (Tabela 28), observa-se que os melhores resultados para cor ICUMSA foram obtidos pelo o Floculante C (Magnafloc[®] LT27) nas duas dosagens avaliadas (5 e 10 ppm), respectivamente, com -80,1% (48 UI) e -80,3% (47 UI) para a eficiência da clarificação com relação à calda não tratada (241 UI).

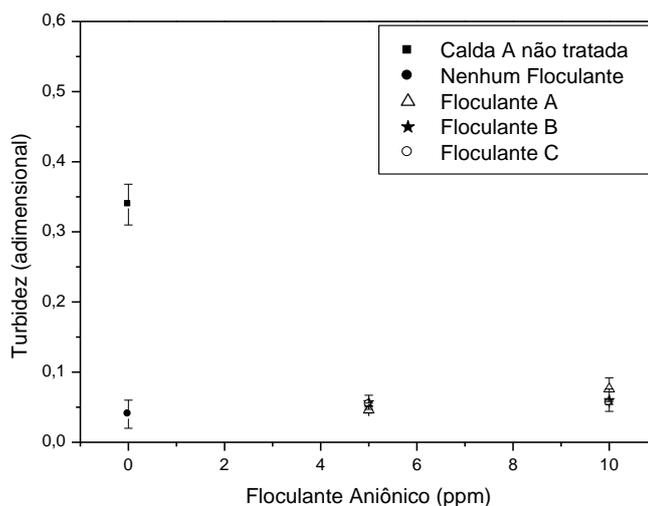
Figura 52– Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Turbidez:

A Figura 53 apresenta os resultados experimentais de turbidez para a Calda A não tratada e clarificada pelo processo FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico.

Figura 53– Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



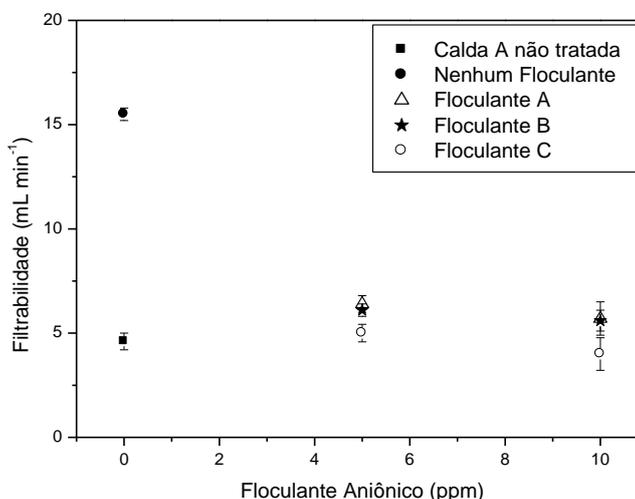
Observa-se, de modo geral, uma redução considerável na turbidez da calda clarificada, quando comparada com a calda não tratada (Tabela 30 e Figura 53). Apesar dos tratamentos

para a Calda A não diferirem estatisticamente, verifica-se que o melhor resultado foi obtido na dosagem de 5 ppm do Floculante A (Flonex[®] 9051 SI), com $-86,5\%$ ($4,6 \times 10^{-2}$ de turbidez) de eficiência da clarificação (Tabela 30). Desta forma, o Floculante A, com maior peso molecular (19×10^6 à 20×10^6) e maior grau de hidrólise (32%) com relação aos outros floculantes avaliados proporcionou a maior remoção de turbidez da calda após a clarificação. Os outros floculantes avaliados (Floculantes B e C) nas duas dosagens (5 e 10 ppm) também proporcionaram reduções consideráveis na turbidez da calda clarificada.

Filtrabilidade:

Os resultados experimentais para a filtrabilidade da calda não tratada e calda clarificada pelo processo FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico estão apresentadas na Figura 54. Apesar de não haver diferenças significativas nos tratamentos para a Calda A (Tabela 30), verifica-se pequenas variações na filtrabilidade da Calda A clarificada quando comparada com a calda não tratada e, quanto maior a dosagem, menor é a contribuição para a filtrabilidade (Figura 54). Observa-se que o floculante aniônico contribuiu para a redução da filtrabilidade quando compara-se ao experimento no qual não foi utilizado o floculante aniônico (0 ppm). Entre os tratamentos, verifica-se que a dosagem de 5 ppm do Floculante A (Flonex[®] 9051 SI) proporcionou maior filtrabilidade ($4,8 \text{ mL min}^{-1}$) comparado com os outros floculantes avaliados.

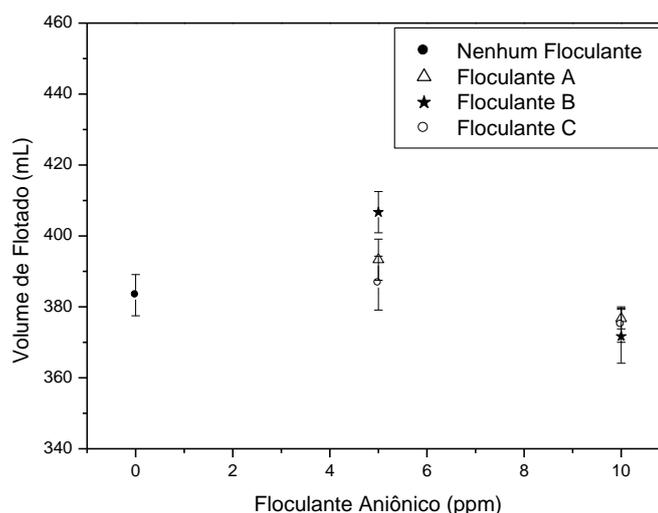
Figura 54– Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Volume de Flotado:

A Figura 55 apresenta os volumes dos flotados para os diversos tratamentos. A maior dosagem (10 ppm) do floculante avaliado proporcionou menores volumes de flotado de forma a auxiliar na compactação do flotado, porém, com consequência de baixa filtrabilidade (Figura 54) e menor remoção de turbidez (Figura 53) do produto clarificado, quando comparado à menor dosagem (5 ppm). Comparando os resultados para os três floculantes aniônicos avaliados na dosagem de 10 ppm, observa-se que o Floculante B (Praestol™[®] 2514), com o menor peso molecular (14×10^6 à 16×10^6), menor grau de hidrólise (12%) e baixa densidade de carga aniônica, proporcionou o menor volume de flotado (372 mL).

Figura 55– Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função do tipo e dosagem do floculante aniônico, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Segundo Chou (2000) e Rein (2013), na literatura, são relatados aspectos operacionais para clarificação e avanços tecnológicos, como por exemplo, a introdução do floculante aniônico de poliacrilamida, que levaram a uma diminuição no tempo de produção e com qualidade superior do açúcar produzido. Este fato é verificado no presente estudo, no qual o floculante aniônico proporcionou redução de aproximadamente 67% do tempo de flotação (1800 s), quando comparado com o tempo de flotação (2700 s) necessário para o tratamento auxiliar da clarificação da calda por FAD utilizando o surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio (Tópico 5.7).

Síntese do Tópico:

Observa-se que a dosagem de 5 ppm do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), que tem o maior peso molecular (19×10^6 à 20×10^6) e maior grau de hidrólise (32%) em relação aos outros floculantes avaliados (Floculantes B e C), proporcionou a maior remoção de turbidez (-86,5%), um dos menores acréscimos no teor de cinzas (32,6%) e principalmente aumento na taxa de filtrabilidade (26,5%) da calda após a clarificação por FAD, por resultar em flocos maiores e conseqüentemente, baixa densidade para a separação por FAD. Embora os resultados para cor ICUMSA não diferissem estatisticamente, verifica-se que nesta mesma dosagem (5 ppm) do Floculante Aniônico A, a calda clarificada (Calda A) apresentou valores satisfatórios de remoção (-73,8%) após a clarificação por FAD. Portanto, os resultados obtidos nesta etapa experimental sugerem a utilização da dosagem de 5 ppm do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI) para a próxima etapa experimental onde foi avaliado o desempenho de três diferentes dosagens para auxiliar na clarificação por FAD da Calda B, contendo maior conteúdo de impurezas, maior cor e turbidez.

Os resultados sugerem que a escolha do floculante de poliacrilamida seja feita com base no peso molecular e no grau de hidrólise, e deve ser feita em função da viscosidade e dos sólidos solúveis da solução de sacarose a ser tratada. No caso da calda de açúcar, geralmente a força iônica é efetivamente baixa devido à alta viscosidade do meio e, as poliacrilamidas mais ativas têm baixos teores de monômeros de acrilato de sódio (cargas negativas).

5.9 Influência da dosagem do floculante aniônico para auxiliar na clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio

As Tabelas 31 e 32 apresentam, respectivamente, a análise estatística para os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) e a eficiência da clarificação para a Calda B, com aplicação do melhor floculante aniônico (Floculante A, Flonex[®] 9051 SI), definido na etapa anterior (Tópico 5.8) em três diferentes dosagens (5, 10 e 15 ppm), nas melhores condições operacionais (525 ppm do surfactante catiônico e 600 ppm de H_3PO_4 , utilizando a concentração de 5°Be da solução de sacarato de cálcio para correção do pH à 7,3), determinadas nas etapas anteriores (Tópicos 5.3 à 5.6), conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.8 (Tabela 15). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa

(definida no Tópico 5.2). O tempo final do processo de separação de fases (clarificado e flotado) na FAD, determinado experimentalmente para esta etapa foi de 1800 s (30 min).

Tabela 31– Parâmetros físico-químicos da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄) e sacarato de cálcio.

Variável	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
	Valor p			
Dosagem do Floculante Aniônico A	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

Tabela 32– Eficiência média (ε) da clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) por FAD para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄) e sacarato de cálcio.

Dosagem do Floculante Aniônico A (ppm)	Eficiência \pm DP (%)			
	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
5	33,6 ^b \pm 0,4	-59,1 ^b \pm 0,3	-62,5 ^a \pm 0,1	69,7 ^a \pm 0,3
10	34,7 ^b \pm 0,0	-60,7 ^a \pm 0,2	-59,6 ^{ab} \pm 0,1	67,8 ^a \pm 1,9
15	36,2 ^a \pm 0,7	-59,9 ^{ab} \pm 0,1	-56,4 ^b \pm 1,4	68,7 ^a \pm 3,5

^{ab}Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com a Calda B não tratada, e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

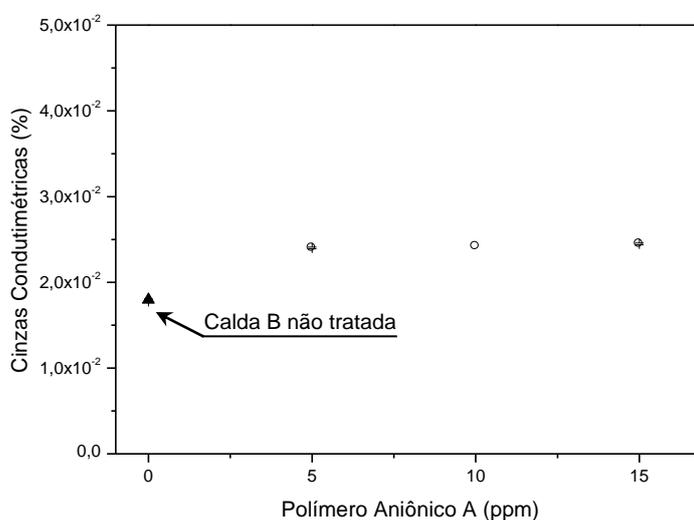
Verifica-se pela Tabela 31, que a dosagem do Floculante Aniônico A apresentou efeitos significativos ($p < 0,05$) entre as diferentes dosagens ao nível de 95% de probabilidade para todos os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade). Na sequência, cada parâmetro físico-químico é analisado e avaliado em separado.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 56 apresenta os resultados experimentais de cinzas condutimétricas para a Calda B clarificada e não tratada em função da dosagem do Floculante Aniônico A. Observa-

se pequeno aumento nas cinzas condutimétricas em todos os tratamentos quando comparadas com a calda não tratada (Tabela 32 e Figura 56). Observa-se também que quanto maior a dosagem do floculante aniônico, maiores os valores das cinzas nas caldas clarificadas. Os menores teores de cinzas condutimétricas para a Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificada foram alcançados nas dosagens de 5 e 10 ppm, respectivamente, com acréscimo de 33,6% ($2,40 \times 10^{-2}\%$ de cinzas) e 34,7% ($2,42 \times 10^{-2}\%$ de cinzas) após a clarificação por FAD.

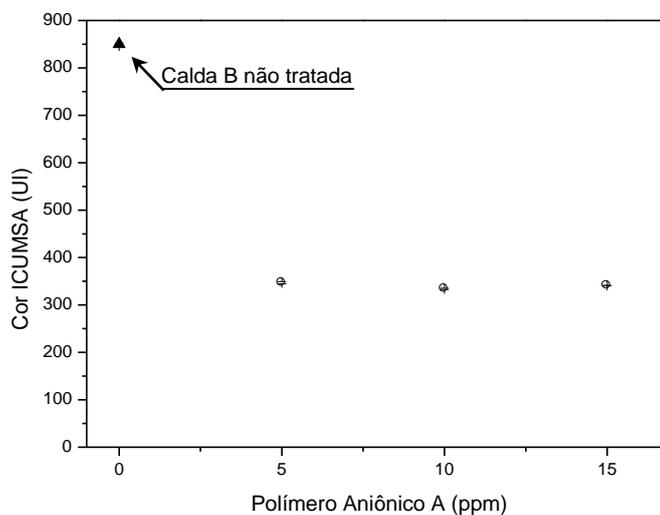
Figura 56– Cinzas condutimétricas da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.



Cor ICUMSA:

Os resultados experimentais de cor ICUMSA para a Calda B em função da dosagem do Floculante Aniônico A estão apresentadas na Figura 57. Observa-se uma grande redução de cor, em todas as dosagens do floculante aniônico utilizadas para auxiliar na clarificação da calda por FAD, proporcionando caldas mais clarificadas (Tabela 32 e Figura 57). Os melhores resultados de redução de cor da Calda B, foram obtidas nas dosagens de 10 ppm (–60,7% de eficiência, 334 UI) e 15 ppm (–59,9% de eficiência, 341 UI) do Floculante Aniônico A, quando comparada com a calda não tratada (850 UI), sem diferenças significativas entre essas dosagens (10 e 15 ppm) (Tabela 32). Estes resultados estão similares aos citados por Baikon (1967) e Rein (2013), que mencionam 50 a 70% de eficiência da clarificação para cor.

Figura 57– Cor ICUMSA da Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄) e sacarato de cálcio.



Turbidez:

A Figura 58 apresenta os resultados experimentais de turbidez para a Calda B clarificada e não tratada em função da dosagem do Floculante Aniônico A. Observa-se uma redução considerável na turbidez da calda após a clarificação, quando comparada com a calda não tratada (Tabela 32 e Figura 58). Observa-se também que a turbidez aumenta com o aumento na dosagem do floculante aniônico. Os melhores resultados foram obtidos nas dosagens de 5 e 10 ppm do Floculante Aniônico A, respectivamente, com $-62,5\%$ ($2,0 \times 10^{-1}$ de turbidez) e $-59,6\%$ ($2,1 \times 10^{-1}$ de turbidez) de eficiência da clarificação, sem diferenças significativas entre essas dosagens (5 e 10 ppm) (Tabela 32).

Filtrabilidade:

A Figura 59 apresenta os resultados experimentais de filtrabilidade para a Calda B clarificada e não tratada, em função da dosagem do Floculante Aniônico A. Observa-se pequenas variações na filtrabilidade em função da dosagem do floculante aniônico (5, 10 e 15 ppm), porém, sem diferenças significativas (Tabela 32 e Figura 59). Comparando os resultados obtidos na etapa anterior de clarificação com tratamento da Calda A (surfactante catiônico + H₃PO₄ + sacarato de cálcio + floculante aniônico) (Tabela 30), pode-se observar que o floculante aniônico proporcionou melhores desempenhos para a filtrabilidade da Calda B após a clarificação por FAD. Neste caso, verifica-se grande redução de materiais insolúveis

na Calda B após a clarificação, pois segundo Hugot (1977b) e Rein (2007, 2013), são os responsáveis por reduzem a filtrabilidade da calda após a clarificação.

Figura 58– Turbidez da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

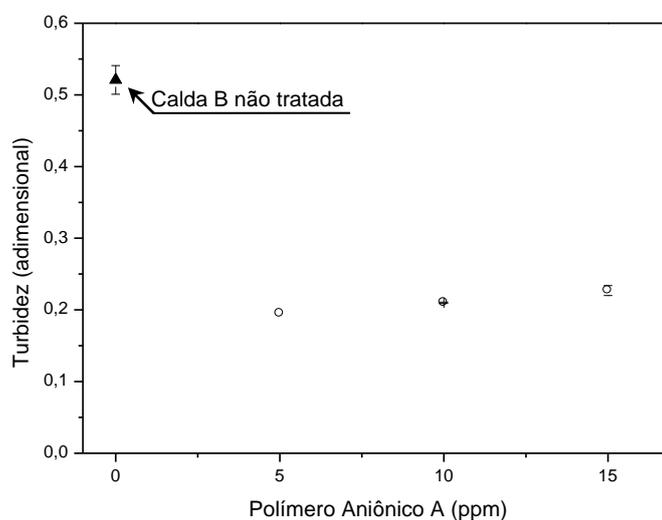
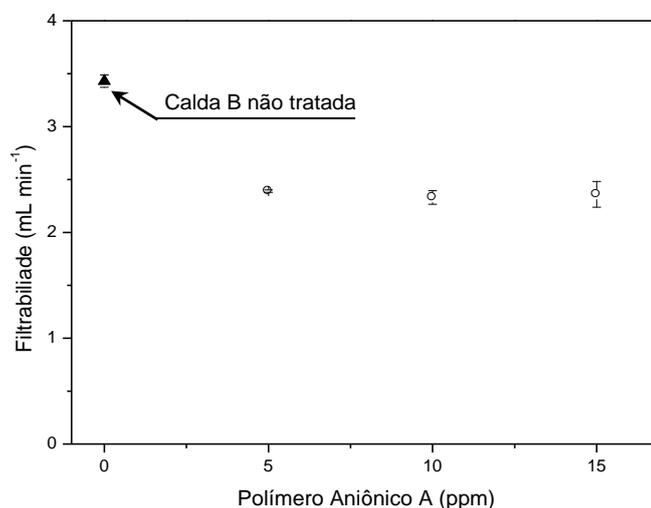


Figura 59– Filtrabilidade da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) clarificada por FAD em função da dosagem do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4) e sacarato de cálcio.

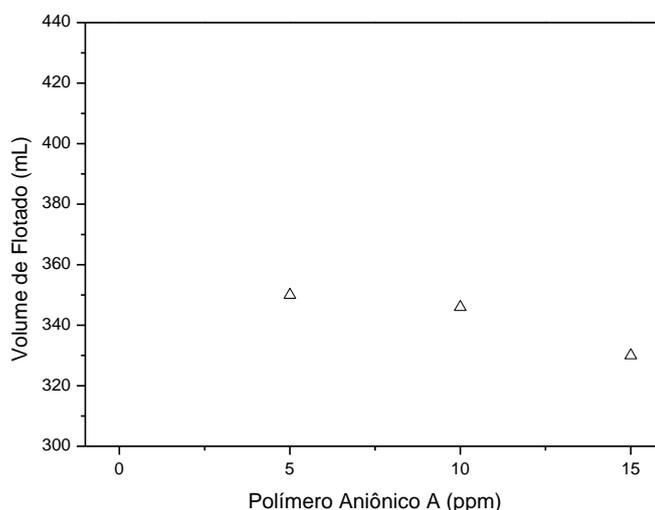


Volume de Flotado:

O volume de flotado para a Calda B em função da dosagem do Floculante Aniônico A foi quantificado ao término do processo de separação de fases (1800 s) pelo processo FAD

(Figura 60). Observa-se uma tendência de redução no volume de flotado com aumento na dosagem do flocculante aniônico com a maior dosagem (15 ppm), resultando menor volume de flotado (330 mL) (Figura 60). Com base na analogia de Bennett (1975), o flocculante de poliácridamida se comporta como se fosse uma rede frouxa de várias subunidades entrelaçadas, unindo os flocos primários (precipitados de fosfato de cálcio) para formarem os flocos secundários entre 10 e 1.000 vezes maiores em tamanho do que os flocos primários. Neste caso, a maior dosagem avaliada do flocculante (15 ppm) proporcionou uma leve redução no volume de flotado por proporcionar mais união entre os flocos primários.

Figura 60– Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) por FAD em função da dosagem do Flocculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI), com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄) e sacarato de cálcio.



Síntese do Tópico:

Os melhores resultados para cor ICUMSA da Calda B clarificada, foram obtidas nas dosagens de 10 ppm (–60,7% de eficiência, 334 UI) e 15 ppm (–59,9% de eficiência, 341 UI), quando comparada com a calda não tratada (850 UI), sendo que ambas as dosagens (10 e 15 ppm) não diferiram entre si. Embora não tenha demonstrado diferenças significativas para as dosagens de 5 e 10 ppm do Flocculante A (Flonex[®] 9051 SI) para os resultados de cinzas condutimétricas e turbidez da Calda B clarificada, os menores teores de cinzas (acréscimo de 33,6% e 34,7%, respectivamente) e maiores remoção de turbidez (–62,5% e –59,6% de eficiência, respectivamente) foram alcançados nestas dosagens. Para os resultados de filtrabilidade, as diferentes dosagens avaliadas do Flocculante A (5, 10 e 15 ppm) não

diferiram estatisticamente. Neste contexto, verifica-se que a dosagem de 10 ppm do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI) proporcionou melhores resultados para a clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) pelo processo FAD.

Comparando os resultados obtidos para a Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Cristal Bruto VHP) em relação à influência do Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051 SI) (Tabelas 30 e 32), verifica-se que a menor dosagem avaliada (5 ppm) proporcionou maior remoção de cor ICUMSA e turbidez para a Calda A, enquanto para a Calda B, foi necessário uma dosagem superior à esta (10 ppm) para proporcionar melhores resultados para ambos parâmetros físico-químicos. Verifica-se que apenas os resultados de filtrabilidade da Calda B foram favorecidos pela aplicação da maior dosagem do Floculante Aniônico A, proporcionando um aumento considerável na filtrabilidade quando comparado com os resultados de filtrabilidade da Calda A. Os resultados do conteúdo de cinzas condutimétricas para ambas as caldas clarificadas foram bem próximos.

Neste contexto, verifica-se que a dosagem do floculante aniônico depende da composição e, principalmente do teor de impurezas presentes no açúcar cristal utilizado como matéria prima. Esses resultados revelam que a clarificação por FAD foi facilitada devido ao menor conteúdo de impurezas (ou maior pureza em sacarose) presentes na matéria prima para o preparo da calda de açúcar (Calda A), em relação aos resultados obtidos para a Calda B, operando com o mesmo tempo de flotação (1800 s). Neste contexto, verifica-se que caldas com níveis mais baixos de cor e turbidez podem ser favorecidas quando utilizam-se dosagens mais baixas do floculante aniônico para auxiliar na clarificação por FAD. Por outro lado, caldas com índices altos de cor e turbidez são mais difíceis de clarificar, necessitando de dosagens superiores (≥ 10 ppm) do floculante aniônico para obtenção de resultados satisfatórios com relação à cor e turbidez da calda após a clarificação por FAD. Neste sentido, observa-se que o refino seria facilitado operando com açúcar cristal com menor conteúdo de impurezas (ou maior pureza em sacarose), baixa coloração e turbidez, proporcionando maior desempenho industrial e redução considerável nos custos de processamento.

5.10 Influência dos agentes auxiliares de clarificação no potencial *zeta*, condutividade elétrica e tamanho de partículas nas melhores condições operacionais para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial)

A Tabela 33 apresenta os resultados obtidos nesta etapa experimental onde foi avaliado em separado e de forma combinada os efeitos de cada agente clarificante sob as melhores

condições operacionais (150 ppm do surfactante catiônico e 600 ppm de H_3PO_4 , utilizando a concentração de 5°Be da solução de sacarato de cálcio para correção do pH à 7,3) para auxiliar na clarificação da Calda A por FAD, determinadas experimentalmente nas etapas anteriores, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.9 (Tabela 16).

Tabela 33– Potencial *zeta*, tamanho de partículas e condutividade elétrica da Calda A nas melhores condições de tratamentos pelos agentes clarificantes para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) antes de submetê-la ao processo FAD.

Ensaio	Tópico Definido	Tratamento Químico	Potencial Zeta (mV)	Tamanho de Partículas (μm)	Condutividade Elétrica ($mS\ cm^{-1}$)
1	/	Calda A não tratada	-17,1	0,176	$7,6 \times 10^{-2}$
2	5.5 e 5.6	Calda A + 150 ppm de Surfactante Catiônico	+2,4	0,268	$1,1 \times 10^{-2}$
3	5.3	Calda A + 600 ppm de H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio até pH 7,3	-17,6	0,589	$9,1 \times 10^{-3}$
4	5.7	Calda A + 150 ppm de Surfactante Catiônico + 600 ppm de H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio a 5,0 °Be até pH 7,3	+5,1	0,735	$1,2 \times 10^{-2}$
5	5.8	Calda A + 150 ppm de Surfactante Catiônico + 600 ppm de H_3PO_4 + Sacarato de Cálcio até pH 7,3 + 5 ppm do Floculante Aniônico A (Flonex® 9051 SI)	+3,5	1,663	$1,0 \times 10^{-2}$

Verifica-se que os efeitos dos diversos agentes clarificantes, antes de submeter ao processo FAD, exercem grande influência no potencial *zeta*, tamanho de partículas e condutividade elétrica da Calda A (Tabela 33). Os principais fatores que controlam as dispersões de partículas são a força iônica da solução, o pH, a carga superficial das partículas e o revestimento da superfície pela adsorção de íons com cargas opostas (JIANG et al., 2009). Além disso, o ponto isoelétrico pode ser atingido pela adição de substâncias catiônicas e/ou aniônicas, ou até pela mudança no pH do meio (CHOU, 2000). As medidas experimentais demonstram que os agentes clarificantes proporcionaram cargas elétricas (positivas e/ou negativas) suficientes para mudar a força iônica da solução e das cargas superficiais das partículas presentes na calda de açúcar, proporcionando a desestabilização da solução, e conseqüentemente, coagulação e posterior floculação entre partículas coaguladas.

Este princípio constitui um dos principais objetivos do processo de clarificação da calda de açúcar pelo processo FAD.

Observa-se que houve inversão de carga para as condições dos Ensaios 2 (com surfactante catiônico), 4 (com surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio) e 5 (com surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio + floculante aniônico), com potencial *zeta* próximo do ponto isoelétrico (Tabela 33). Verificou-se que a modificação do pH do meio, representado pelo Ensaio 3 (simples adição de H_3PO_4 + sacarato de cálcio) não alterou consideravelmente o potencial *zeta* da calda, porém aumentou substancialmente o tamanho das partículas e da condutividade elétrica da solução. Possivelmente ocorreu a formação do principal precipitado formados na clarificação (fosfato de cálcio).

Observa-se também pela Tabela 33 que o tamanho máximo das partículas foi obtido no Ensaio 5 (de 0,176 para 1,663 μm), devido a adição do floculante aniônico, com a possível formação de “pontes” adicionais. Nesta situação, o floculante aniônico participa do segundo estágio da clarificação, com o agrupamento (floculação secundária) dos flocos formados pelos outros agentes químicos (floculação primária) (CASTRO, ANDRADE (2007); COPERSUCAR, [199-?]). Além disso, verifica-se que o tamanho máximo das partículas ocorreu em potencial levemente positivo (+3,5 mV) (Ensaio 5), próximo à faixa de valores (+3 a 0 mV) citada pelos dados da Copersucar ([199-?]), para máxima instabilidade de suspensões coloidais.

Observa-se que em todos os ensaios apresentados na Tabela 33, a condutividade elétrica aumenta com o aumento do potencial *zeta*. Neste caso, ocorre o aumento da concentração de íons presente na calda devido a adição dos agentes clarificantes, que se encontram eletricamente carregados.

Síntese do Tópico:

Os dados obtidos mostram que houve aumento significativo (aprox. 950%) no tamanho das partículas, de 0,176 para 1,663 μm (em potencial *zeta* de +3,5 mV). Sítios carregados positivamente das partículas hidrofóbicas, coaguladas pelo surfactante catiônico formaram “pontes” com o floculante aniônico e com os flocos primários de fosfato de cálcio, demonstrando o aumento significativo no tamanho dos flocos secundários em relação aos flocos primários de fosfato de cálcio (CHOU, 2000).

Comparando os resultados para o diâmetro máximo obtido pelas partículas (1,663 μm) sob as melhores condições de tratamentos pelos agentes clarificantes com os diâmetros das microbolhas geradas no flotor sem adição dos agentes clarificantes (diâmetros entre 45 e 85 μm na faixa de pressões avaliadas), verifica-se uma tendência positiva para o mecanismo de “captura” das partículas coaguladas e floculadas por microbolhas e, conseqüentemente na separação do meio líquido. Verifica-se que nos experimentos onde foi avaliada a clarificação da Calda A (Tabela 30) sob as mesmas condições operacionais para a FAD (dosagens dos agentes clarificantes, pressão e temperatura) proporcionou a maior remoção de turbidez (-86,5%), aumento na taxa de filtrabilidade (26,5%) e ótima remoção de cor (-73,8%) da calda após a clarificação.

Neste contexto, pode-se inferir que cada tratamento, aplicado individualmente para auxiliar na clarificação da Calda A proporcionou dados importantes para o entendimento dos processos de coagulação e floculação pela mudança superficial das partículas presentes no meio. Verifica-se que o tratamento completo, aplicando todos agentes clarificantes (Tabela 33, Ensaio 5) promoveu excelente coagulação e floculação de partículas, ocasionados pela redução do potencial *zeta*, tornando-o próximo do ponto de maior instabilidade (+3,5 mV), favorecendo a obtenção do tamanho máximo das partículas (1,663 μm).

5.11 Influência da temperatura na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) por FAD, nas melhores condições operacionais

As Tabelas 34 e 35 apresentam, respectivamente, os resultados das análises estatísticas para as respostas dos parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) e da eficiência da clarificação da Calda A por FAD em função da temperatura (25 a 85°C), mantendo-se fixas as demais condições operacionais (150 ppm do surfactante catiônico, 600 ppm de H_3PO_4 , concentração de 5°Be da solução de sacarato de cálcio para correção do pH a 7,3 e 5 ppm do Floculante Aniônico A, Flonex[®] 9051 SI), determinadas nas etapas anteriores, conforme delineamento proposto no tópico 4.2.4.6.10 (Tabela 18). A pressão utilizada para o processo FAD foi de 895 kPa (definida no Tópico 5.2).

Devido à aplicação de temperaturas mais elevadas (acima de 40°C) que os experimentos anteriores onde foram avaliados diferentes agentes clarificantes para auxiliar na clarificação da Calda A, nesta etapa experimental, o tempo de 1800 s (30 min), determinado experimentalmente, poderia ser reduzido, pois o aquecimento promove a expansão das

microbolhas, proporcionando rápida ascensão até a superfície do líquido. Porém, não foi possível manter a temperatura da calda tratada constante após a transferência ao flutador e posteriormente no funil de separação. Neste caso, houve pequenas quedas nas temperaturas referentes aos experimentos, com cerca de 2 à 11°C, conforme apresentado em detalhes no delineamento (tópico 4.2.4.6.10).

Tabela 34– Efeitos da temperatura nas respostas dos parâmetros físico-químicos da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).

Variável	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
	Valor p			
Temperatura	0,000*	0,001*	0,001*	0,001*

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

Tabela 35– Eficiência média (ϵ) da clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) para os parâmetros físico-químicos de cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).

Temperatura (°C)	Eficiência \pm DP (%)			
	Cinzas	Cor ICUMSA	Turbidez	Filtrabilidade
25	63,4 ^a \pm 1,3	-70,8 ^c \pm 0,9	-82,0 ^b \pm 0,4	21,2 ^c \pm 0,8
40	32,6 ^b \pm 2,2	-73,8 ^{ab} \pm 1,5	-86,5 ^a \pm 1,3	26,5 ^{bc} \pm 0,4
55	37,9 ^b \pm 2,6	-72,4 ^{bc} \pm 0,9	-83,4 ^b \pm 0,6	31,2 ^b \pm 2,4
70	32,6 ^b \pm 0,0	-75,2 ^a \pm 0,3	-81,6 ^b \pm 0,8	41,8 ^a \pm 6,3
85	37,9 ^b \pm 2,6	-75,6 ^a \pm 0,8	-82,5 ^b \pm 1,4	29,9 ^{bc} \pm 3,3

^{abc}Eficiência média seguida de mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Eficiência média seguida de sinal negativo (-) para os parâmetros de cinzas, cor e turbidez indica uma redução no parâmetro analisado, quando comparada com a Calda A não tratada, e sem qualquer sinal indica que houve aumento no parâmetro analisado. Para a filtrabilidade, deve-se observar que quanto maior a taxa de filtrabilidade, melhor a clarificação da calda de açúcar pela FAD, contrariamente aos demais parâmetros que espera-se que sejam reduzidos após a clarificação.

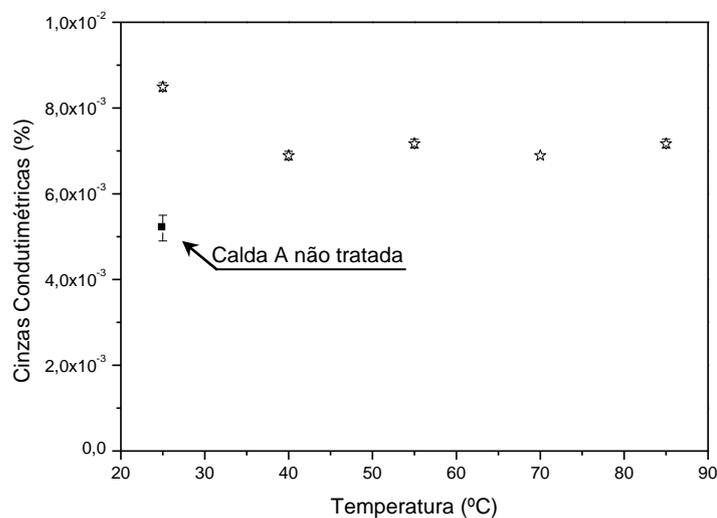
A análise estatística (ANOVA) dos efeitos da temperatura nas respostas de todos os parâmetros físico-químicos (cinzas, cor, turbidez e filtrabilidade) na clarificação da Calda A demonstrou haver diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes tratamentos (Tabela 34). A análise de resíduos mostrou haver distribuição normal, e os desvios obtidos para a

Calda A foram significativamente pequenos (Tabela 35). Na sequência, cada parâmetro físico-químico é analisado e avaliado em separado.

Cinzas Condutimétricas:

A Figura 61 apresenta os resultados experimentais para cinzas condutimétricas para a Calda A clarificada e não tratada em função da temperatura. Observa-se os resultados para o teor de cinzas condutimétricas da Calda A após a clarificação que apenas a menor temperatura (25°C) difere estatisticamente das outras temperaturas avaliadas (40 a 85°C) (Tabela 35). A razão desta diferença no teor de cinzas da calda clarificada foi ocasionada pela baixa temperatura de operação para a FAD (25°C), proporcionando maior acréscimo no teor de cinzas após a clarificação (Figura 61). Observa-se que os menores teores de cinzas da calda clarificada foram alcançados nas temperaturas de 40 e 70°C, com acréscimo de 32,6% ($6,9 \times 10^{-3}\%$ de cinzas) para ambas as temperaturas.

Figura 61– Cinzas condutimétricas da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).



Segundo Albuquerque, F. (2009), a remoção de cinzas poderá ser favorecida em temperaturas mais elevadas, pois o aquecimento auxilia na precipitação de quantidades significativas de alguns compostos iônicos responsáveis pelo incremento de cinzas após a clarificação, devido à menor solubilidade em temperaturas elevadas. Porém, na faixa de temperatura empregada, tal remoção não foi observada. Verifica-se que a velocidade de

floculação e flotação entre partículas (coaguladas e floculadas) e microbolhas foram prejudicadas devido à baixa temperatura (25°C) de operação e principalmente pela alta viscosidade da calda (65°Brix), proporcionando considerável aumento no teor de cinzas condutimétricas na calda após a clarificação (Tabela 35 e Figura 61). Este fato foi verificado experimentalmente, no qual observou-se pequenas quantidades de partículas coaguladas e floculadas no clarificado após o término do tempo no processo de separação de fases (1800 s). Portanto, verifica-se que o tempo de 1800 s (30 min) foi insuficiente para a flotação de todas as partículas coaguladas e floculadas pelos agentes clarificantes. Desta forma, espera-se uma perda de eficiência quando o processo FAD é conduzido em temperaturas muito baixas ($\leq 25^{\circ}\text{C}$).

Cor ICUMSA:

Os resultados experimentais de cor ICUMSA das caldas não tratadas e caldas clarificadas em função da temperatura então apresentados na Figura 62. Observa-se boa remoção de cor ($> 70\%$) em todas as temperaturas avaliadas para auxiliar na clarificação por FAD, com os melhores resultados nas temperaturas de 40°C (-73,8% de eficiência, 63 UI), 70°C (-75,2% de eficiência, 60 UI) e 85°C (-75,6% de eficiência, 59 UI), quando comparadas com a calda não tratada (241 UI), sendo que ambas as temperaturas (40, 70 e 85°C) não diferiram entre si (Tabela 35 e Figura 62). Observam-se pequenas variações na remoção de cor quando compara-se a faixa de temperatura entre 40 a 85°C. Neste caso, verifica que o uso de temperaturas mais baixas no processo FAD poderia proporcionar excelentes resultados para a redução de cor da calda de açúcar após a clarificação por FAD. Em contraposição, Rein (2007, 2013) recomenda 85°C para o aquecimento da calda de açúcar antes dos processos de fosfatação e caleagem.

Turbidez:

A Figura 63 apresenta os resultados experimentais de turbidez para a Calda A clarificada e não tratada em função da temperatura. Observa-se grande redução ($> 81\%$ de eficiência da clarificação) na turbidez da Calda A clarificada, quando comparada com a calda não tratada, com a maior remoção na temperatura de 40°C (Tabela 35 e Figura 63). Desta forma, verifica-se que o uso de temperaturas mais baixas no processo FAD proporciona maior remoção de coloides e por consequência, caldas mais límpidas com baixa turbidez após a

clarificação. Em estudo anterior (CREMA, 2012), os resultados obtidos mostraram que na faixa de temperatura avaliada (26, 40 e 55°C), a temperatura de 40°C proporciona remoção de 100% de turbidez, quando a calda de açúcar é tratada apenas com o surfactante catiônico. Neste mesmo estudo, conclui-se que a temperatura de 40°C foi a melhor temperatura para auxiliar na clarificação da calda de açúcar por FAD.

Figura 62– Cor ICUMSA da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).

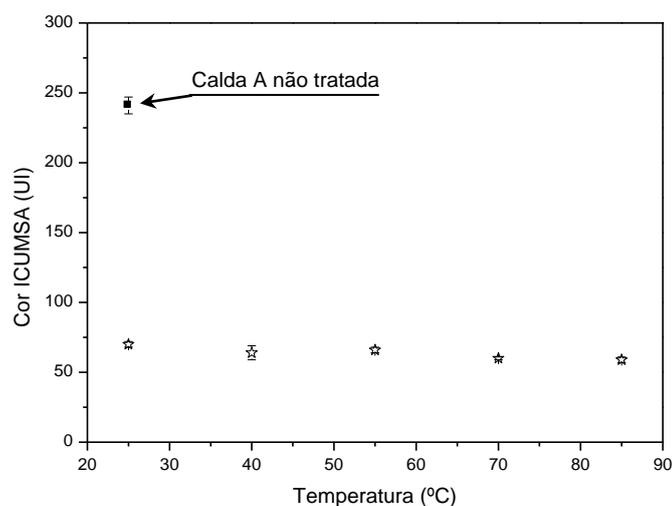
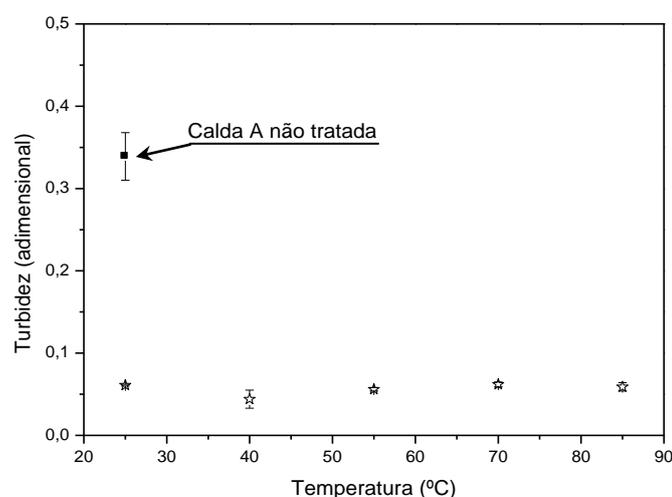


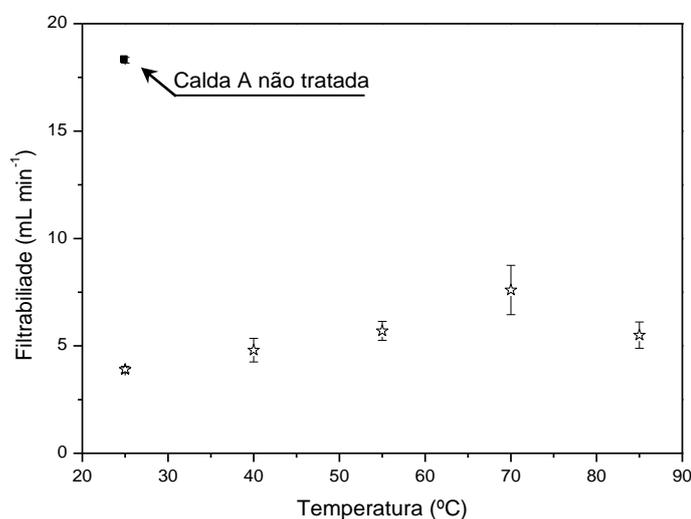
Figura 63– Turbidez da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).



Filtrabilidade:

A Figura 64 apresenta os resultados experimentais de filtrabilidade para a Calda A clarificada e não tratada em função da temperatura. O melhor percentual alcançado para a filtrabilidade foi obtido na temperatura de 70°C (41,8% de eficiência da clarificação; 7,6 mL min⁻¹) (Tabela 35 e Figura 64). De modo geral, verifica-se que o aumento da temperatura (25 para 70°C) favorece no aumento na taxa de filtrabilidade da calda de açúcar após a clarificação por FAD, indicando considerável remoção de materiais insolúveis, responsáveis por reduzirem a filtrabilidade e principalmente dificultar o refino dos cristais de açúcar para produção de açúcar refinado (HUGOT, 1977b; REIN, 2007, 2013). Segundo os mesmos autores, a filtrabilidade também é influenciada pela presença de polissacarídeos (amidos, dextranas, gomas), sílica e outras matérias insolúveis, dissociados com cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) e resíduos de agentes auxiliares de filtração. Portanto, o aumento observado na filtrabilidade pela aplicação da temperatura proporciona maior remoção desses compostos insolúveis, presentes na calda de açúcar após a clarificação por FAD.

Figura 64— Filtrabilidade da Calda A (Açúcar Cristal Especial) clarificada por FAD em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H₃PO₄), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).

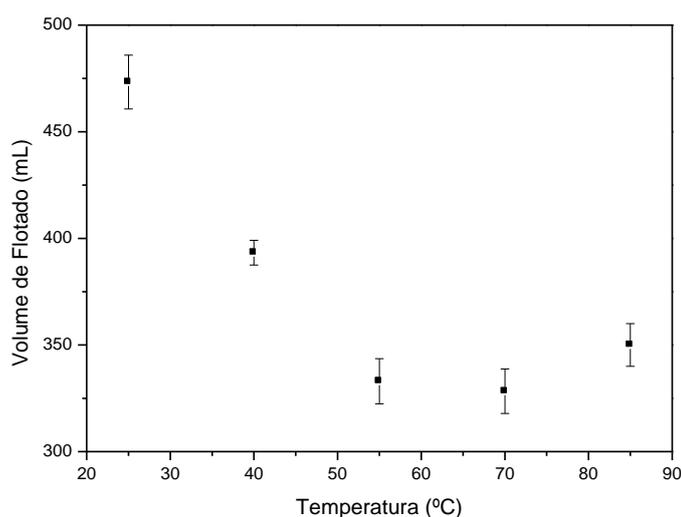


Volume de Flotado:

A Figura 65 apresenta os volumes dos flotados no processo FAD para a clarificação da Calda A em função da temperatura. Observa-se uma tendência de redução considerável no volume de flotado para a Calda A com o aumento da temperatura (25°C para 70°C) (Figura

65), demonstrando que a aplicação da temperatura auxilia na compactação do flotado. A menor temperatura investigada (25°C) proporcionou maior volume de flotado (485 mL). Enquanto a menor formação de flotado (328 mL) foi obtida na temperatura de 70°C, com pequeno aumento (350 mL) na maior temperatura investigada (85°C). Verifica-se também que a temperatura de 70°C proporcionou um dos melhores resultados para cor (Figura 62) e filtrabilidade (Figura 64) da calda após a clarificação, indicando que além de remoção de componentes corantes e materiais insolúveis, responsáveis pela coloração da calda não clarificada, proporcionou compactação do volume do flotado. O menor volume de flotado foi proporcionado pela temperatura de 70°C.

Figura 65– Volume de flotado no processo FAD para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) em função da temperatura, com adição do surfactante catiônico, ácido fosfórico (H_3PO_4), sacarato de cálcio e Floculante Aniônico A (Flonex[®] 9051).



Síntese do Tópico:

Atualmente, nas usinas sucroenergéticas e refinarias a utilização de elevadas temperaturas é muito frequente (aproximadamente 85°C, segundo Rein, 2013), que podem ocasionar formação de compostos de coloração escura e com massas moleculares variáveis e que são responsáveis por uma parcela da coloração no produto final (CHOU, 2000; CORTÉS, 2007; REIN, 2013). Além disso, o aumento da temperatura diminui a solubilidade do ar durante o processo de flotação, na qual espera-se uma perda de eficiência do processo FAD quando é conduzido em temperaturas muito elevadas. Mas, por outro lado, se a temperatura estiver abaixo da ideal, a dispersão dos agentes clarificantes pode ser influenciada

negativamente, retardando a coagulação e floculação de partículas, e conseqüentemente dificultar a separação do meio líquido (CREMA, 2012). Na faixa de temperatura empregada, verificou-se que a utilização de temperaturas abaixo de 85°C favoreceu o processo de clarificação da calda de açúcar (Calda A) por FAD.

Entre muitos fatores, a mudança na temperatura em conjunto com os agentes clarificantes (surfactante catiônico + H_3PO_4 + sacarato de cálcio + floculante aniônico) foi essencial para acelerar as reações químicas entre os constituintes presentes na calda de açúcar, aumentando a velocidade de coagulação e floculação entre partículas coloidais e principalmente diminuir a viscosidade da Calda A. Neste último caso, a temperatura contribuiu para o aumento da velocidade ascensional das partículas coloidais (coaguladas e floculadas) e das microbolhas no processo FAD. Neste contexto, pode-se verificar um comportamento favorável da temperatura de 70°C para a clarificação da Calda A por FAD em relação às demais temperaturas investigadas, proporcionando os melhores resultados para cor (-75,2%), filtrabilidade (41,8%) e menor formação de flotado (328 mL). Verificou-se também que temperaturas mais baixas (40°C) proporcionam menor acréscimo de cinzas condutimétricas (32,6%) e maior remoção de turbidez (-86,5%) da calda após a clarificação por FAD. Os resultados de cor ICUMSA da calda clarificada para as temperaturas de 40 e 70°C não diferiram estatisticamente.

Portanto, a investigação dos efeitos da temperatura foi a última etapa experimental para definir as melhores condições operacionais encontradas para o processo FAD para auxiliar a clarificação da Calda A. A temperatura de 40°C seria a opção para obter melhores resultados para cor e turbidez, no entanto a temperatura de 70°C pode ser a opção se o objetivo for obter calda com boa filtrabilidade além de baixa coloração. Nesta última, a remoção de sólidos suspensos muito finos, geralmente responsáveis pela turbidez, pode ser complementada por filtração a vácuo.

5.12 Síntese de todos os tratamentos investigados para auxiliar na clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto VHP) pelo processo FAD

A investigação da distribuição de tamanho das microbolhas formadas na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD e o monitoramento do grau de clarificação, baseado nos parâmetros físico-químicos (cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, turbidez e filtrabilidade) e medidas do potencial *zeta*, condutividade e tamanho de partículas foi de suma

importância para estabelecer e determinar as melhores dosagens dos agentes auxiliares de clarificação e as melhores condições operacionais, em termos de pressão e temperatura para o processo FAD. O menor volume de flotado foi proporcionado pela temperatura de 70°C. Além disso, a avaliação da clarificação da Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) sob as melhores condições operacionais determinadas para a Calda A, sugere diferentes condições para a clarificação, pelo uso de matérias primas com diferente cor, turbidez e presença de impurezas. Nas melhores condições operacionais de clarificação da Calda A pelo processo FAD foram investigadas a distribuição de tamanho dos aglomerados formados na calda.

Neste contexto, são apresentadas as melhores condições operacionais para a FAD para auxiliar na clarificação da Calda A e Calda B (Tabela 36), contribuindo para redução no tempo de separação de fases (Tabela 37).

Tabela 36– Condições operacionais determinadas experimentalmente para a clarificação da Calda A (Açúcar Cristal Especial) e Calda B (Açúcar Cristal Bruto *VHP*) pelo processo FAD.

Variável de Processo	Condição Operacional	
	Calda A (Açúcar Cristal Especial)	Calda B (Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>)
Pressão	895 kPa	<i>n/a</i>
Dosagem do H ₃ PO ₄	600 ppm	<i>n/a</i>
Concentração do Sacarato de Cálcio	5°Be	<i>n/a</i>
Dosagem do Surfactante Catiônico	150 ppm	525 ppm
Tipo do Flocculante Aniônico	Flocculante A	Flocculante A
Dosagem do Flocculante Aniônico A	5 ppm	10 ppm
Temperatura	40 e 70°C	<i>n/a</i>

n/a não avaliado.

5.13 Tamanho dos aglomerados (microbolhas de ar + partículas coaguladas e flocculadas) formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD sob as melhores condições operacionais de clarificação

A distribuição de tamanho dos aglomerados formados na Calda A pelo processo FAD sob as melhores condições operacionais de clarificação (Tabela 36), a partir da técnica proposta neste trabalho, em função das três primeiras posições na coluna de separação de fases (0,045, 0,090 e 0,135 m) é apresentada na Figura 66, conforme delineamento proposto

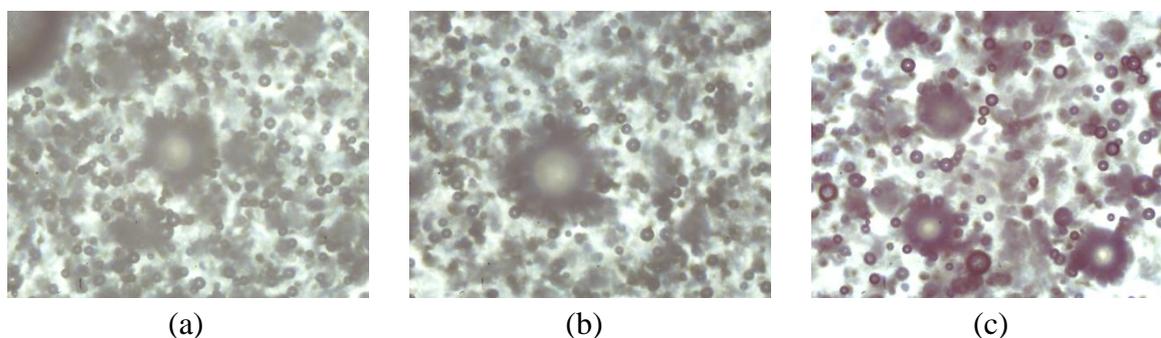
no tópico 4.2.4.6.11. Por razões operacionais e de dificuldades de manuseio do flotor metálico de aço inoxidável, optou-se por operar os ensaios FAD na temperatura mais baixa (40°C) (Tabela 36).

Tabela 37 – Tempos de separação de fases na FAD em função dos agentes clarificantes e caldas de açúcar determinados experimentalmente.

Tratamento	Matéria Prima	Calda	Tempo de Flotação (s)
H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio	Açúcar Cristal Especial	A	3600 s
	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B	<i>n/a</i>
Surfactante Catiônico	Açúcar Cristal Especial	A	7200 s
	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B	5400 s
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio	Açúcar Cristal Especial	A	2700 s
	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B	<i>n/a</i>
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio + Floculante Aniônico	Açúcar Cristal Especial	A	1800 s
	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B	1800 s
Surfactante Catiônico + H ₃ PO ₄ + Sacarato de Cálcio + Floculante Aniônico + temperatura	Açúcar Cristal Especial	A	1800 s
	Açúcar Cristal Bruto <i>VHP</i>	B	<i>n/a</i>

n/a não avaliado

Figura 66– Imagens dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C e pressão de 895 kPa, em função da posição na coluna de separação de fases: (a) 0,045 m; (b) 0,090 m; (c) 0,135 m.



A partir da análise quantitativa do tamanho dos aglomerados obtidos para as três primeiras posições na coluna de separação (Figura 66) foi calculado o diâmetro médio de *Feret* (d_F) (Equação 8). A distribuição de tamanho dos aglomerados (diâmetro médio e diâmetro médio de *Feret*), quantidade média e os dados estatísticos são apresentados na Tabela 38. Na Figura 67 é apresentado um histograma da distribuição de frequência relativa (%) do conjunto de dados obtidos experimentalmente.

Tabela 38– Diâmetros e quantidades médias dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases.

Posição na coluna (m)	Diâmetro \pm DP (μm)	Diâmetro de <i>Feret</i> \pm DP (μm)	Quantidade \pm DP (aglomerados mm^{-2})
0,045	26,6 ^a \pm 17,9	36,1 ^a \pm 28,0	27 \pm 28
0,090	29,3 ^a \pm 25,9	39,1 ^a \pm 41,3	22 \pm 28
0,135	39,8 ^a \pm 42,6	55,5 ^a \pm 66,7	18 \pm 28
0,180	n/a	n/a	n/a
0,225	n/a	n/a	n/a
Valor p	0,068 ^{ns}	0,088 ^{ns}	/

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

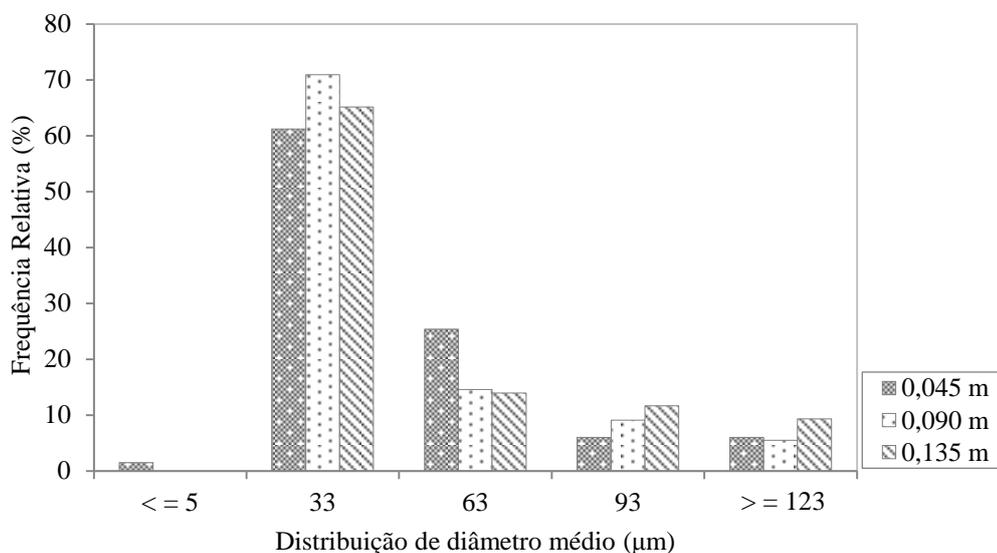
^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

n/a não avaliado.

^{ab}Diâmetro médio seguido da mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Não realizada análise estatística para a quantidade dos aglomerados por não possuir réplicas experimentais.

Figura 67– Distribuição de frequência relativa para os diâmetros médios dos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases.



A análise estatística (ANOVA) para os resultados da distribuição de tamanhos dos aglomerados formados no processo FAD (Tabela 38) indicou que as diferentes alturas da coluna de separação de fases não têm diferenças significativas ($p > 0,05$). Verificou-se também que a distribuição de frequência relativa para os diâmetros é assimétrica (Figura 67).

Embora os resultados não tenham efeitos significativos (Tabela 38), verifica-se pelo histograma (Figura 67) que a maior frequência relativa ocorreu para o diâmetro dos aglomerados de 33 μm , com 61% para a posição 0,045 m, 71% para a posição 0,090 m, e, 65% para a posição 0,135 m na coluna de separação. Verifica-se também uma tendência de aumento no diâmetro dos aglomerados com o aumento da altura na coluna de separação (acima de 93 μm , Figura 67) (6% para a posição 0,045 m; 9% para a posição 0,090 m; e, 12% para a posição 0,135 m). A maior frequência relativa para o diâmetro \Rightarrow 123 μm (9%) ocorreu na maior posição na coluna de separação (0,135 m). Este aumento indica formação de “pontes” entre as partículas coaguladas e floculadas e aglomeração entre as microbolhas inseridas no processo FAD na medida que aumenta a altura da coluna de separação de fases. Este aumento substancial nos aglomerados é favorável para o processo de flotação, pois, segundo Rein (2013), a velocidade de ascensão é proporcional ao diâmetro da partícula ao quadrado (Equação 7). Assim, é desejável obter grandes flocos de partículas aderidas às microbolhas, proporcionando baixa densidade e alta velocidade de ascensão até a superfície da calda de açúcar e posteriormente separação.

Comparando os resultados para o diâmetro máximo obtido pelas partículas (1,663 μm) (Tópico 5.10, Tabela 33, Ensaio 5), com o diâmetro máximo obtido pelos aglomerados formados (140 μm) (ou diâmetro máximo de *Feret* de 266 μm), nas mesmas condições operacionais para a FAD (dosagens dos agentes clarificantes), verifica-se uma tendência positiva para o mecanismo de formação de “pontes”, ou seja, o agrupamento dos flocos formados pelos agentes químicos (floculação primária), formando novas unidades de flocos (floculação secundária), proporcionada pela adição de floculantes aniônicos, que participam da floculação secundária na clarificação (CASTRO, ANDRADE, 2007; COPERSUCAR, [199-?]). Segundo Chou (2000) os flocos secundários poderão ser até 1.000 vezes maior que o tamanho do floco primário. Este fato foi verificado no presente estudo, no qual o floculante aniônico proporcionou aumento substancial nos diâmetros dos aglomerados. Vale ressaltar que havia aglomerados incompletos presentes nas bordas das imagens originais, obtidas experimentalmente, os quais possuíam área maior que a área máxima fotografada (2,48 mm^2) pelo sistema experimental.

A Tabela 39 apresenta o diâmetro médio das microbolhas associadas aos aglomerados em função da posição na coluna de separação de fases. Verifica-se pela análise estatística para os diâmetros médios das microbolhas associadas aos aglomerados que as diferentes alturas da coluna de separação de fases têm diferenças significativas ($p < 0,05$) e apenas a posição superior (0,135 m) difere das demais (Tabela 39).

Tabela 39– Diâmetros médios das microbolhas associadas aos aglomerados formados na Calda A (Açúcar Cristal Especial) pelo processo FAD a 40°C em função da posição na coluna de separação de fases.

Posição na coluna (m)	Diâmetro \pm DP (μm)	Quantidade \pm DP (microbolhas mm^{-2})
0,045	17,4 ^b \pm 3,9	62 \pm 3
0,090	18,3 ^b \pm 3,7	49 \pm 3
0,135	20,4 ^a \pm 6,3	43 \pm 5
0,180	n/a	n/a
0,225	n/a	n/a
Valor p	0,000*	n/a

*Efeito significativo ao nível de 5% de confiança.

^{ns}Efeito não significativo ao nível de 5% de confiança.

n/a não avaliado.

^{ab}Diâmetro médio seguido da mesma letra, na vertical, não difere estatisticamente pelo teste *Tukey*, ao nível de 5% de confiança.

Nota: Não foi realizada a análise estatística para a quantidade de microbolhas associadas aos aglomerados por não haver réplicas experimentais.

Observa-se uma tendência de aumento no diâmetro das microbolhas associadas aos aglomerados com o aumento da altura na coluna de separação (de 17,4 para 18,3 μm e para 20,4 μm). Verifica-se também uma redução na quantidade de microbolhas com o aumento da altura na coluna de separação (de 62 para 49 microbolhas mm^{-2} e para 43 microbolhas mm^{-2}) (Tabela 39), indicando coalescência e conseqüente crescimento das microbolhas.

Verifica-se que a distribuição de tamanho das microbolhas presentes nos aglomerados (média de 17,4 μm para a posição 0,045 m) (Tabela 39) é menor que as geradas no flotor sem adição dos agentes clarificantes (37,7 μm , 895 kPa) (Tabela 21 e Figura 28). Os tamanhos das bolhas, no instante da formação, crescem com a tensão superficial (PERRY, CHILTON, 1986). Porém, quando a concentração de surfactantes presentes no meio líquido tratado é aumentada, proporciona redução na tensão superficial e, conseqüentemente, há redução no tamanho das bolhas. Neste caso, as moléculas do surfactante “controlam” o tamanho das bolhas em sistemas de flotação por reduzirem a coalescência entre as mesmas,

produzindo bolhas menores, no entanto, a ação do surfactante não está relacionada apenas com a redução da tensão superficial (ENGLERT, 2008; REIS, 2015).

Segundo Rein (2007, 2013), as microbolhas formadas na FAD para auxiliar na clarificação do xarope (caldo concentrado), geralmente são bem uniformes, e são desejáveis as microbolhas menores ($< 30 \mu\text{m}$). Os resultados, obtidos no presente estudo mostram essa uniformidade na distribuição de tamanho das microbolhas com os diâmetros variando entre 17 e 21 μm (Tabela 39) para ambas as posições avaliadas.

Síntese do Tópico:

O diâmetro médio dos aglomerados formados no meio líquido (Calda A) aumenta consideravelmente com a altura da coluna de separação de fases. A maior frequência foi para os aglomerados de diâmetro 33 μm , aumentando com o aumento da altura da coluna de separação. Observa-se um aumento substancial no tamanho dos aglomerados (diâmetro máximo de 140 μm , quando compara-se com o diâmetro máximo obtido pelas partículas presentes na calda sem tratamento (1,663 μm). Neste caso, verifica-se que há agrupamento entre as partículas coaguladas e floculadas pelos agentes clarificantes, e juntamente com as microbolhas inseridas no processo FAD formam aglomerados maiores e menos densos que a calda de açúcar (Calda A). Este aumento substancial nos aglomerados é favorável ao processo de flotação, pois proporciona menor densidade dos aglomerados e principalmente aumento na velocidade terminal de ascensão. Portanto, os resultados obtidos mostram que o emprego dos agentes clarificantes possibilita um aumento substancial no tamanho dos aglomerados devido a formação de “pontes” entre as partículas (coaguladas e floculadas) pelos agentes clarificantes e microbolhas e, conseqüentemente, melhorar o desempenho da clarificação da calda de açúcar (Calda A) pelo processo FAD por proporcionar aglomerados menos densos que a calda líquida. Verifica-se também que o tamanho das microbolhas presentes nos aglomerados (17,4 μm , Tabela 39) é menor que as geradas no flotador sem adição dos agentes clarificantes (37,7 μm , Tabela 21), provavelmente devido à presença do surfactante catiônico, sugerindo o controle do tamanho das bolhas na flotação por reduzirem a coalescência entre as mesmas, proporcionadas pela redução da tensão superficial.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

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

Os agentes clarificantes (150 ppm do surfactante catiônico Flonex[®] 7080 SI, 600 ppm do H_3PO_4 , pH ajustado a 7,3, 5 ppm do floculante aniônico Flonex[®] 9051 SI) proporcionaram alteração no potencial *zeta* da calda de açúcar cristal especial (65°Brix) não tratada (de -17,1 mV) para +3,5 mV para a calda tratada, na condutividade elétrica (de $7,6 \times 10^{-2}$ para $1,0 \times 10^{-2}$ mS cm^{-1}) e no tamanho das partículas formadas (de 0,176 para 1,663 μm), refletindo em mudanças nas propriedades superficiais para promover a desestabilização das partículas e máxima coagulação e floculação de partículas nas dosagens ideais determinadas para a clarificação da calda de açúcar cristal especial por FAD.

As melhores condições operacionais do processo FAD para a clarificação da calda de açúcar cristal especial (65°Brix), pressão de 895 kPa no saturador e agitação mecânica de 300 s, 150 ppm do surfactante catiônico Flonex[®] 7080 SI, 600 ppm do H_3PO_4 , utilizando a solução de 5°Be do sacarato de cálcio para correção do pH a 7,3, 5 ppm do floculante aniônico Flonex[®] 9051 SI e tempo de separação de fases (clarificado e flotado) de 1800 s. Nestas condições operacionais, nas temperaturas de 40 e 70°C, respectivamente, proporcionaram clarificados com excelentes resultados de cor ICUMSA (73,8 e 75,2% de redução), turbidez

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

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

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

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

CAPÍTULO 7

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Propor uma modelagem matemática do processo de flotação com ar dissolvido (FAD) aplicado à clarificação da calda de açúcar que considere a distribuição de tamanho de microbolhas, partículas e aglomerados de partículas e microbolhas formados no meio líquido e as condições operacionais de concentração da calda, pressão do saturador, temperatura e agentes auxiliares de clarificação.
- ✓ Investigar o uso de outros agentes clarificantes, para auxiliar o processo FAD, com o propósito de aumentar a eficiência de remoção de partículas coloidais presentes na calda de açúcar, favorecendo a redução de cor, turbidez, cinzas, e principalmente aumento na taxa da filtrabilidade.
- ✓ Investigar o efeito da concentração (sólidos solúveis) de açúcar cristal da calda no processo FAD, com o propósito de avaliar a eficiência de remoção de partículas coloidais presentes, na cor, turbidez, cinzas e taxa da filtrabilidade.
- ✓ Estudar outros métodos de flotação como flotação com ar disperso e eletroflotação em comparação com o processo de flotação com ar dissolvido (FAD) na clarificação da calda de açúcar cristal.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. C. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

MATHUR, R. B. L. **Handbook of cane sugar technology**: New Delhi: Oxford & IBH, 1975. 498 p.

MEADE, G. P. **Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 9th ed. New York: J. Wiley, 1963. 845 p.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RUBIO, J.; MATIOLO, E. Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. In: PRÊMIO JOVEM CIENTISTA, 19., 2003, Porto Alegre. **Anais eletrônicos...** Porto Alegre: UFRGS, 2003. 27 p.

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

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

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4th ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992. 306 p.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

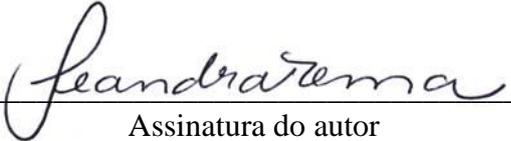
ZHANG, W. H.; JIANG, X.; LIU, Y. M. A method for recognizing overlapping elliptical bubbles in bubble image. **Pattern Recognition Letters**, v. 3, n. 33, p. 1543–1548, 2012.

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

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, 11/07/2017


Assinatura do autor