

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir  
de 08/03/2021



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

Inácio Ramos Leite

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

São José do Rio Preto  
2019

Inácio Ramos Leite

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

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

Orientador: Prof. Dr. Roger Darros Barbosa

São José do Rio Preto - SP  
2019

## ERRATA

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

Folha	Linhas	Onde se lê	Leia-se
136	13 a 19	<p><b><u>AUTORES:</u></b>            Inácio Ramos Leite<sup>1</sup>            Roger Darros Barbosa<sup>1</sup>            Leandra Cristina Crema Cruz<sup>2</sup>  <sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista            “Júlio de Mesquita Filho”, Campus            São José do Rio Preto, São José            do Rio Preto, São Paulo, Brasil  <sup>2</sup>Universidade Federal do            Tocantins, Câmpus de Gurupi,            Gurupi, Tocantins, Brasil</p>	<p><b><u>AUTORES:</u></b>            Leandra Cristina Crema Cruz<sup>1</sup>            Inácio Ramos Leite<sup>2</sup>            Roger Darros Barbosa<sup>2</sup>  <sup>1</sup>Universidade Federal do            Tocantins, Câmpus de Gurupi,            Gurupi, Tocantins, Brasil  <sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista            “Júlio de Mesquita Filho”, Campus            São José do Rio Preto, São José            do Rio Preto, São Paulo, Brasil</p>
137	5 a 9	<p style="text-align: center;">I. R. LEITE<sup>1</sup>; R. DARROS-            BARBOSA<sup>1</sup>; L. C. CREMA-            CRUZ<sup>1,2</sup></p> <p><sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista,            Campus de São José do Rio Preto,            São Paulo, Brasil  <sup>2</sup>Universidade Federal do Tocantins,            Gurupi, Tocantins, Brasil</p>	<p style="text-align: center;">L. C. CREMA-CRUZ<sup>1,2</sup>; I. R.            LEITE<sup>2</sup>; R. DARROS-BARBOSA<sup>2</sup></p> <p><sup>1</sup>Universidade Federal do Tocantins,            Gurupi, Tocantins, Brasil  <sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista,            Campus de São José do Rio Preto,            São Paulo, Brasil</p>

L533a Leite, Inácio Ramos

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

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

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

Orientador: Roger Darros Barbosa

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Inácio Ramos Leite

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

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

Comissão Examinadora

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

Profa. Dra. Adriana Paula Fuzeto  
USP - Piracicaba

Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro  
UFU - Uberlândia

Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Aparecida Mauro  
UNESP – São José do Rio Preto

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

São José do Rio Preto  
08 de Março de 2019

*Dedico esta tese aos meus amores incondicionais...*

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

*minha vida.*

*Amo vocês!*

## **AGRADECIMENTOS**

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

*À Deus, por todos os dias de minha vida.*

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

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

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

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

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

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

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

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

*“Papai, você é o Hulk!”*

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

## RESUMO

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

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

## **ABSTRACT**

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

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

## LISTA DE FIGURAS

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

## LISTA DE TABELAS

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

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

## LISTA DE LETRAS GREGAS

$\rho$	Densidade do fluido	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_s$	Densidade do sólido	$\text{kg m}^{-3}$
$\mu$	Viscosidade dinâmica	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

## SUMÁRIO

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

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

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



## *CAPÍTULO 1*

---

### **1 INTRODUÇÃO**

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

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

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

caldo, atua como um forte agente redutor sobre substâncias corantes do caldo, reduzindo sua cor. Além disso, o SO<sub>2</sub> inibe a formação de compostos coloridos e aumenta a velocidade de sedimentação nos decantadores (RODRÍGUEZ, 2009). Na etapa de flotação, os fosfatos reagem com o cálcio presente no caldo, resultando na floculação de compostos e na diminuição da turbidez do xarope (ALBUQUERQUE, 2011).

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

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

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

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

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

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Chen, J. C. P.; Chou, C. C. Cane Sugar Handbook: A Manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12<sup>th</sup> ed. New York : J. Wiley, 1993. 1090. p.

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

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

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

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

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

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

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

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

GREENWOOD, J.; RAINEY, T.; DOHERTY, W. O. S. Light scattering study on the size and structure of calcium phosphate/hydroxyapatite flocs formed in sugar solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, n. 306, p. 66–71, 2007.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.

HOLMBERG, K. et al. **Handbook of Applied Colloid & Surface Chemistry**. New York: J. Wiley, 2002. v. 1.

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

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

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

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

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

MARSALEK, R. The influence of surfactants on the zeta potential of coals. *Energy Sources, Part A*, 2009. 31: 66–75.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ***CAPÍTULO 7***

---

### **7 CONCLUSÕES GERAIS DA TESE**

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

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

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

As dosagens de extrato de tanino de Acácia Negra aplicadas nos tratamentos conduzidos no presente estudo foram significativamente menores do que as dosagens de agentes de clarificação tradicionais, como o SO<sub>2</sub>, condição que pode viabilizar a sua utilização. Contudo, sendo o extrato de tanino um agente de custo unitário mais elevado do que outros insumos tradicionais disponíveis no mercado, uma análise econômica aprofundada deve ser realizada, levando em consideração os possíveis ganhos de qualidade, produtividade e mercado, além da redução de custos com a

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