

FREDERICO AUGUSTO DANTAS DE ARAÚJO

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO CALDO DA
CANA-DE-AÇÚCAR POR DE CANTAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em
ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade
Federal de Pernambuco, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de
Doutor em ENGENHARIA QUÍMICA

Área de concentração:
Processos Químicos e Biológicos

Linha de Pesquisa:
Processos Químicos Industriais

Orientadores:
Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Mohand Benachour

RECIFE
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A663i Araújo, Frederico Augusto Dantas de.
Intensificação do processo de purificação do caldo da cana-de-açúcar por decantação química e adsorção / Frederico Augusto Dantas de Araújo. - 2017. 233 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.
Prof. Dr. Mohand Benachour.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Caldo de cana-de-açúcar. 3. Características ácidas. 4. Intensificação. 5. Decantação alcalina. 6. Remoção de sais e pigmentos. 7. Eficiência. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). II. Benachour, Benachour. (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-394

FREDERICO AUGUSTO DANTAS DE ARAÚJO

***INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO CALDO CANA DE
AÇÚCAR POR DECANTAÇÃO QUÍMICA E ADSORÇÃO***

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 19 de outubro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Examinador interno)

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Examinadora interna)

Profa. Dra. Maria de Los Angeles Peres Fernandes Palha/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Augusto Knoelchermann/DEQ-UFPE
(Examinador externo)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter-me dado a oportunidade e saúde para vencer os momentos difíceis durante toda minha jornada do Doutorado.

Às minhas filhas, Bruna, Fernanda e Renata que juntas souberam suportar minhas angústias em horas difíceis.

Aos meus Orientadores Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu e Prof. Dr. Mohamad Benachour, que acreditaram nos propósitos desse trabalho, orientando-me com paciência e fluida sabedoria indispensável, meus amigos.

A Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento e o Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho e que aceitaram o convite para serem examinadores internos acreditando nos propósitos desse trabalho, meu amigo.

A Profa. Maria de Los Angeles P. F. Palha, Prof. Dr. Sebastião José de Melo e Prof. Dr. Augusto Knoechelmann que aceitara o convite para serem os examinadores externo acreditando nos propósitos desse trabalho, meu amigo.

Aos meus amigos Técnicos Gilvan da oficina de Hialotecnia e Manuel da oficina mecânica do Laboratório de Processos Catalíticos do Dep. de Eng. Química da UFPE.

A Universidade Federal de Pernambuco – UFPE pela seriedade como Instituição de ensino.

Ao Programa de Pós-Graduação e a UFPE Universidade Federal de Pernambuco.

Ao Consultor Dr. Marcos Cesar Clemente e Diretor Técnico da Usina Cucaú Dr. Marcos Henrique Cesar Cavalcante Clemente por permitir a realização da validação do modelo matemático que calcula as perdas de sacarose na fabricação.

Ao Gerente Industrial, Dr. Orlando Capeleiro, que colaborou sem medir esforços, autorizando acesso a todos os boletins e informações da fabricação do açúcar da Usina Cucaú para a conclusão de trabalho.

Ao Químico José Jean S. da Cruz da Usina Cucaú que deu todo o apoio que precisei durante a minha temporada e tirou minhas dúvidas sobre balanço de massa da fabricação.

Aquele que não é capaz de
governar a si mesmo, não será
capaz de governar os outros.
(Gandi)

RESUMO

Os resultados industriais de purificação do caldo de cana-de-açúcar têm deixado uma margem importante, a se suprir, no que diz respeito à qualidade final do açúcar. Observada a complexidade do meio em termos dos teores e diversidade de ácidos (ácido aconítico, ácido fosfórico, outros) adotou-se uma abordagem em que se fez o controle da acidez do meio em faixas nas quais estas substâncias e suas espécies químicas derivadas, presentes nas diferentes formas de sais ($\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3), possam precipitar durante a decantação. A intensificação da purificação e da clarificação do caldo, envolvendo desde a decantação e com repercussão em várias etapas até o armazenamento do açúcar, foi o motivo da presente pesquisa. Predições de condições operacionais referentes à decantação foram obtidas com base em balanços de massa das espécies ácidas e nos seus equilíbrios iônicos das múltiplas dissociações ($K_{\text{eq H}_3\text{PO}_4} = 5,15 \times 10^{-3}$; $6,15 \times 10^{-8}$; $4,80 \times 10^{-13}$; $K_{\text{eq H}_6\text{C}_6\text{O}_6} = 1,59 \times 10^{-3}$; $3,47 \times 10^{-5}$; $5,01 \times 10^{-7}$; $K_{\text{eq H}_2\text{CO}_3} = 4,40 \times 10^{-17}$; $5,60 \times 10^{-1}$). A operação da decantação em bancada (2,0 L) teve cinética avaliada com tempo mínimo de 540 s, nas condições de 80 – 85°C, pH médio de 8,5. O processo intensificado operou na decantação com aportes de CaCl_2 (120 mg.L⁻¹), H_3PO_4 (300 mg.L⁻¹) e de gás carbônico (CO_2) solubilizado sob pressão atmosférica, seguidos por filtração e remoção dos pigmentos por adsorção. Atendendo às predições o caldo foi decantado em pH alcalino (8,0 – 9,0) e nesta condição as impurezas ácido fosfórico, ácido aconítico e os sais de metais pesados foram removidos com eficiência promovendo uma melhor filtração da torta. O processo intensificado produziu um caldo de cana-de-açúcar de alta qualidade (elevado teor de sacarose assegurado, límpido, transparente, baixa dureza cálcica) o que qualificou este procedimento para substituir os processos convencionais destinados à fabricação do açúcar branco. O caldo de cana-de-açúcar final, em pH 8,3, submetido à adsorção apresentou cor ICUMSA de 800 – 1200 e reduzida perda por inversão.

Palavras-chave: Caldo de cana-de-açúcar. Características ácidas. Intensificação. Decantação alcalina. Remoção de sais e pigmentos. Eficiência.

ABSTRACT

The industrial results of the purification of the sugarcane juice have left an important margin to be satisfied with regard to the final quality of the sugar. The complexity of the medium in terms of the contents and diversity of acids (aconitic acid, phosphoric acid) was observed, and the acidity of the medium was controlled so that these substances and their derivative chemical species, present in the different forms of salts ($\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3), precipitated during decantation. The intensification of the purification and the clarification of the broth, involving from the decanting, and then with repercussion in several stages until the sugar storage, were the purpose of the present research. Predictions of decantation operating conditions were obtained based on mass balance of the acid species and their ionic equilibria of the multiple dissociations ($K_{\text{eq H}_3\text{PO}_4} = 5,15 \times 10^{-3}$; $6,15 \times 10^{-8}$; $4,80 \times 10^{-13}$; $K_{\text{eq H}_6\text{C}_6\text{O}_6} = 1,59 \times 10^{-3}$; $3,47 \times 10^{-5}$; $5,01 \times 10^{-7}$; $K_{\text{eq H}_2\text{CO}_3} = 4,40 \times 10^{-17}$; $5,60 \times 10^{-1}$). The operation of the settling (2.0 L) had kinetics evaluated with minimum time of 540 s, in the conditions of 80 - 85 ° C, average pH of 8.5. The intensified process was carried out in the decantation with CaCl_2 (120 mg.L^{-1}), H_3PO_4 (300 mg.L^{-1}) and carbon dioxide (CO_2) solubilized under atmospheric pressure, followed by filtration and removal of the pigments by adsorption. Considering the mass balance predictions and ionic equilibrium of dissociation the broth was decanted at alkaline pH (8.0-9.0) and in this condition the residuals of phosphoric acid and aconitic acid and the heavy metal salts were removed efficiently by promoting a better filter cake. The intensified process produced a high-quality sugarcane juice (high sucrose content, clear, transparent, low calcium hardness) which qualified this procedure to replace conventional processes for the manufacture of white sugar. The final sugar cane juice, at pH 8.3, submitted to adsorption presented ICUMSA color of 800 - 1200 and reduced loss by inversion.

Keywords: Sugar cane juice. Acidic characteristics. Intensification. Alkaline decantation. Removal of salts and pigments. Efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Regiões de maior incidência do cultivo da cana-de-açúcar no mundo.	27
Figura 2.2: Mostra as regiões de domínio da cultura da cana-de-açúcar no Brasil.	28
Figura 2.3: Sacarose, glicose e frutose por cento em função da maturação da cana-de-açúcar.....	31
Figura 2.4: Pol (%) em função do amadurecimento da cana-de-açúcar.....	31
Figura 2.5: Conjunto de duas navalhas, sentido de rotação e a a altura do colchão após a cana picada.....	35
Figura 2.6: Mostra o fluxograma do processo de extração do caldo da cana-de-de-açúcar.....	38
Figura 2.7: Mostra o terno de moenda e seus componentes.....	39
Figura 2.8: Mostra o ponto de aplicação da embebição no terno.....	40
Figura 2.9: Mostra o sistema de embebição simples tripla com cinco ternos de moenda.....	41
Figura 2.10: Mostra um sistema de embebição simples com quatro ternos de moenda.....	42
Figura 2.11: Mostra um sistema de embebição composta com 5 ternos de moenda.....	43
Figura 2.12: Mostra um sistema de embebição composta de duas águas com 5 ternos de moenda.....	43
Figura 2.13: Poder calórico PCS e PCI do bagaço de em função do percentual de humidade.....	45
Figura 2.14: Representa a estrutura da sacarose na forma cíclica β -Frutofuranosídeo-D de α -Glicopiranosídeo-D ou α -Glicopiranosídeo-D de β -Frutofuranosídeo-D.....	57
Figura 2.15: Representa rotação específica em função da concentração da solução de sacarose.....	57
Figura 2.16: Representa a estrutura da fórmula química plana do mono-sacarato de cálcio.....	58
Figura 2.17: Representa a estrutura da fórmula química plana do di-sacarato de cálcio.....	59

Figura 2.18: Representa a estrutura da fórmula química plana do tri-sacarato de cálcio.....	59
Figura 2.19: Mostra o perfil da curva de solubilidade da sacarose %(m/m) em água em função da temperatura da solução.....	60
Figura 2.20: Mostra o perfil da curva de solubilidade da sacarose %(m/m) em função da concentração de etanol em solução aquosa.....	61
Figura 2.21: Inversão da sacarose % em função do pH em determinada temperatura.....	64
Figura 2.22: Representação da D-Glicose, α -D-glicopiranosose e β -D-glicopiranosose.....	66
Figura 2.23: Representa concentração % da glicose em função da rotação específica.....	66
Figura 2.24: Representa a estrutura química plana isométrica da frutose.....	67
Figura 2.25: Representa a concentração % da frutose em função da rotação específica.....	67
Figura 2.26: Representa o perfil da degradação da D-glicose a 0,5% em solução com a sacarose a 10,0% em função do pH com a temperatura pré-estabelecida.....	75
Figura 2.27: Representa o perfil da degradação da D-frutose a 0,5% em solução com a sacarose a 10,0% em função pH com a temperatura pré-estabelecida.....	76
Figura 2.28: Representa o perfil do pH conforme a evolução da degradação dos redutores a 0,56% em solução com a sacarose a 14,42% em função do pH com temperatura pré-estabelecida.....	76
Figura 2.29: Representa a estrutura da fórmula química plana da flavona.....	80
Figura 2.30: Representa as estruturas do Flaveno e Flavano e seus derivados.....	80
Figura 2.31: Representa as estruturas nas formas isoméricas do α e γ Pirano.....	81
Figura 2.32: Representa a estrutura plana da fórmula química da α -pirona e γ -pirona.....	81
Figura 2.33: Representa a estrutura plana da fórmula química da cumarina e cromona.....	82
Figura 2.34: Representa a estrutura plana da fórmula química da xanteno e xantona.....	82
Figura 2.35: Mostra o efeito do pH sobre a influência na remoção % dos coloides em função do pH do no tratamento do caldo.....	91

Figura 2.36: Remoção do P_2O_5 em função do pH.....	93
Figura 2.37: Remoção do Al_2O_3 e Fe_2O_3 em função do pH.....	93
Figura 2.38: Remoção do SiO_2 em função do pH.....	93
Figura 2.39: Remoção das proteínas em função do pH.....	93
Figura 2.40: Remoção das gomas em função do pH.....	93
Figura 2.41: Remoção das ceras em função do pH.....	93
Figura 2.42: Representa o perfil do efeito do pH sobre o residual em P_2O_5 , CaO, inversão da sacarose e degradação dos açúcares redutores.....	94
Figura 2.43: Concentração do cátion Ca^{++} de vários fosfatos em função do pH.....	95
Figura 2.44: Concentração residual da dureza expressa em CaO ($mg.L^{-1}$) em função do pH do caldo tratado pelo processo da sulfitação nas usinas de açúcar.....	96
Figura 2.45: Representação esquemática do sistema de decantação com calagem composta.....	99
Figura 2.46: Representa a oxidação das estruturas eletrônicas do sulfito de cálcio para o sulfato de cálcio.....	102
Figura 2.47: Representa a reação de desidratação da l-arabinose com produção do furfural.....	104
Figura 2.48: Representa a reação de formação do 5-hidróximetil furfural.....	105
Figura 2.49: Representa a reação química de ozonólise da molécula de eteno produzindo cetona e aldeído.....	113
Figura 2.50: Reação química de ozonólise da molécula do benzeno produzindo aldeído.....	113
Figura 2.51: Mostra as zonas de separação e a posição do ponto de alimentação, orverflow e underflow.....	118
Figura 2.52: Mostra as cinco zonas de separação durante o processo de decantação.....	119
Figura 2.53: Mostra o comportamento da velocidade em função da zona de sedimentação durante a decantação.....	120
Figura 2.54: Mostra os principais itens do balanço do fluxo de massa do modelo de Mishle.....	121
Figura 2.55: Mostra os principais itens do balanço de massa do modelo de Coe Clevenger.....	124

Figura 2.56: Mostra a altura H_c , tempo crítico t_c , altura útil H_u , tempo útil e altura da linha de <i>underflow</i>	129
Figura 2.57: Ordem das determinações dos pontos de sedimentação pelo método gráfico Talmadge-Fitch.....	131
Figura 2.58: Mostra o ponto crítico de compactação (PC) na descontinuidade da curva.....	132
Figura 2.59: Mostra o traçado do ponto mínimo e a altura mínima de sedimentação.....	136
Figura 2.60: Mostra as alturas das regiões do sedimentador.....	137
Figura 2.61: Mostra as faixas de pH de precipitação de alguns metais.....	139
Figura 3.1: Perfis de concentrações das espécies dissociadas do ácido fosfórico em função do pH em meio aquoso.....	143
Figura 3.2: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido fosfórico em função do pH da solução em meio aquoso.....	144
Figura 3.3: Perfis de concentração das espécies dissociadas do ácido aconítico em função do pH em meio aquoso.....	146
Figura 3.4: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido aconítico em função do pH em meio aquoso.....	146
Figura 3.5: Perfis de concentrações das espécies dissociadas do ácido carbônico em função do pH em meio aquoso.....	148
Figura 3.6: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido carbônico em função do pH em meio aquoso.....	149
Figura 3.7: Inversão da sacarose. Perfis lineares de $\ln(k_h)$ em função de T^{-1}	157
Figura 4.1: Mostra o conjunto caldo decantado, bomba peristáltica, coluna de adsorção, aquecedores agitadores e bequer homogeneizador de amostragem.....	168
Figura 5.1: Perfis das frações molares das espécies precipitáveis em função do pH. Espécies dissociadas dos ácidos fosfórico, aconítico e carbônico. Condições: Quantidade de cal (CaO) de 1250 (mg.L^{-1}), temperatura de 85°C e pressão de 1 atm.....	179
Figura 5.2a: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 700 (mg.L^{-1}), 65 °C.....	183
Figura 5.2b: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 800 (mg.L^{-1}), 65 °C.....	183

Figura 5.2c: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 900 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 65 °C.....	183
Figura 5.2d: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 1000 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 65 °C.....	183
Figura 5.3: Variação da acidez em função da concentração de monosacarato de cálcio. Condições: Solução de sacarose, 15° Brix, 23 °C.....	186
Figura 5.4: Mostra a altura inicial do caldo no início da decantação.....	188
Figura 5.5: Evolução do nível da sedimentação do caldo na decantação.....	189
Figura 5.6: Evolução da concentração de sólidos no caldo no nível da sedimentação na decantação.....	190
Figura 5.7: Evolução da concentração de sólidos no caldo no nível da sedimentação na decantação. (A): Evolução completa, (B): Evolução pós tempo de impedimento. Determinação dos pontos crítico (PC), tempo de mínimo (ti), tempo crítico (tc), tempo de <i>underflow</i> (tu), tempo espessamento ou mínimo (te)..	191
Figura 5.8: Velocidade de decantação em função do tempo de operação.....	192
Figura 5.9: Concentração dos sólidos em função do tempo de operação.....	193
Figura 5.10: Equilíbrio de adsorção pigmento-carvão ativado. Experimental versus predição do modelo de Langmuir. Efeito da concentração de sólidos no caldo de cana-de-açúcar. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85°C, pH 6,6 - 7,8.....	202
Figura 5.11: Constante de equilíbrio de adsorção em função do grau Brix do caldo. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), 36 g de carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85°C, pH 6,6 - 7,8 ± 0,2.....	203
Figura 5.12: Curva de ruptura da adsorção pigmento-carvão ativado em coluna de leito fixo. Frações residuais de pigmentos. Condições: caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor ICUMSA 38954, vazão 20 cm^3/min , leito fixo 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), 55 °C, pH 6,8-7,8 ± 0,2.....	204
Figura 5.13: Curva de ruptura de pigmentos na saída da coluna de leito fixo de carvão ativado. Experimental versus modelo. Condições: caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor ICUMSA 38954, vazão 12 cm^3/min , leito fixo 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), 55 °C, pH 6,8-7,8 ± 0,2.....	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição centesimal média dos constituintes minerais da cana-de-açúcar sadia e madura.....	28
Tabela 2.2: Composição centesimal média dos constituintes orgânicos de uma cana-de-açúcar sadia e madura.....	29
Tabela 2.3: Parâmetros de maturação de uma cana-de-açúcar madura.....	33
Tabela 2.4: Índice de maturação da cana-de-açúcar função do estágio de amadurecimento.....	33
Tabela 2.5: Mostra os principais componentes sólidos do caldo da cana-de-açúcar madura e sadia.....	47
Tabela 2.6: Ácidos orgânicos não nitrogenados do caldo da cana-de-açúcar.....	50
Tabela 2.7: Composição de amidas e aminoácidos no caldo da cana-de-açúcar.....	55
Tabela 2.8: Constante de hidrólise K_h da sacarose.....	61
Tabela 2.9: Mostra as características do leite de cal em variadas concentrações.....	86
Tabela 2.10: Produto de solubilidade de alguns fosfatos de cálcio presentes no caldo da cana-de-açúcar.....	96
Tabela 2.11: Apresenta as percentagens das substâncias incrustantes nas caixas de evaporação.....	107
Tabela 2.12: Fração molar do $\text{CO}_2 \times 10^{-4}$ na solução aquosa em função da temperatura (85°C) e pressão ($101,325 \text{ kPa} \equiv 1 \text{ atm}$).....	109
Tabela 2.13: Dimensionamento do espessador.....	133
Tabela 2.14: Constantes de produtos de solubilidade K_{ps} de hidróxidos metálicos ($\text{M}^{+x}(\text{OH})_x$ em $(\text{mol.L}^{-1})^{(x+1)}$).....	140
Tabela 5.1: Concentrações molares das espécies derivadas do ácido fosfórico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).	174
Tabela 5.2: Concentrações molares das espécies derivadas do ácido aconítico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).	176
Tabela 5.3 Concentrações molares das espécies derivadas do ácido carbônico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).	178
Tabela 5.4, Concentrações residuais médias de P_2O_5 no caldo tratado pelo processo intensificado e analisado por método colorimétrico.....	187
Tabela 5.5, Predição de produção industrial de caldo decantado.....	196
Tabela 5.6: Variação dos teores de AR e sacarose no caldo <i>in natura</i> e no caldo tratado. Condições: Caldo de cana-de-açúcar tratado com CaCl_2 ($100 - 120 \text{ mg.L}^{-1}$), CaO (1250 mg.L^{-1}), P_2O_5 (300 mg.L^{-1}) na temperatura de 85°C	197

Tabela 5.7: Perdas de sacarose no caldo de cana-de-açúcar. Predições pelo método proposto e pelo método indicado por HUGOT (1950, 1969, 1974, 1986). Condições: caldo aquecido por 1 hora a 95°C em pH variados.....	198
Tabela 5.8a: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 18° Brix, Cor ₀ ICUMSA 62240), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).....	201
Tabela 5.8b: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 16° Brix, Cor ₀ ICUMSA 61769), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).....	201
Tabela 5.8c: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 14° Brix, Cor ₀ ICUMSA 61001), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).....	201
Tabela 5.8d. Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 12° Brix, Cor ₀ ICUMSA 59786), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).....	201
Tabela 5.9. Constantes de equilíbrio de adsorção pigmento-carvão ativado. Efeito da concentração de sólidos no caldo de cana-de-açúcar. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2...	202
Tabela 5.10: Constantes de equilíbrios de adsorção caldo-carvão ativado. Efeito da temperatura. Condições: coluna a 55°C (vazão 20 cm ³ .min ⁻¹ , leito fixo 36 g de carvão Carbomafra 140-S), batelada a 85°C; caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor ₀ ICUMSA 38954, 55 °C, pH 6,8-7,4 ± 0,2.....	203

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A1	Apêndice A1.	-
A2	Apêndice A2.	-
ARL	Açúcar redutor livre	%
Brix	Sólidos totais solúveis em uma solução de açúcar.	%
Pol	Teor de sacarose em uma solução.	%
Pza	Pureza da solução de sacarose.	%
D	Densidade.	kg.L ⁻¹
C	Concentração.	mg.L ⁻¹
C _A	Concentração analítica do ácido aconítico.	molar (mol.L ⁻¹)
C _P	Concentração analítica do ácido fosfórico.	molar (mol.L ⁻¹)
C _C	Concentração analítica do ácido carbônico.	molar (mol.L ⁻¹)
Ppm	Parte por milhão.	mg. L ⁻¹ ou 10 ⁻⁴ %
Kh	Constante de hidrólise da sacarose.	s ⁻¹
K _{a1}	Primeira constante de dissociação do ácido.	-
K _{a2}	Segunda constante de dissociação do ácido.	-
K _{a3}	Terceira constante de dissociação do ácido.	-
α ₀	Fração molar não dissociada do ácido.	-
α ₁	Fração molar do primeiro grau de dissociação do ácido.	-
α ₂	Fração molar do segundo grau de dissociação do ácido.	-
α ₃	Fração molar do terceiro grau de dissociação do ácido.	-
n̄	Número de hidrogênios dissociados.	-
K _P	Constante do produto de solubilidade.	(mols.L ⁻¹) ^(x+y)
pH	Potencial hidrogênio iônico.	-
R	Constante universal dos gases: 8,314472	Joule.mol ⁻¹ .°K ⁻¹
E _a	Energia de ativação.	Joule.mol ⁻¹
Γ _{Sac}	Conversão da inversão da sacarose.	mols.L ⁻¹
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.	-
FST	Fluxo de sólidos totais.	ton. m ⁻² .h ⁻¹
M _s	Massa do adsorvato.	g
ε	Porosidade do leito fixo da coluna.	m ³ .m ⁻³
k _{ad}	Constante cinética de adsorção.	L.g ⁻¹ .s ⁻¹
K _{eqp}	Constante de equilíbrio de adsorção.	-
M _s	Massa de adsorvente sólido (carvão ativado).	g
ρ _s	Densidade do adsorvente na coluna de adsorção.	kg.L ⁻¹
A	Seção transversal da coluna cilíndrica de adsorção.	m ²
A	Fator de frequência	s ⁻¹
t _{sat}	Tempo de saturação da coluna de adsorção.	Min
U	Velocidade de escoamento.	cm.min ⁻¹
U _c	Velocidade de propagação da saturação da coluna de adsorção.	cm.min ⁻¹
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar.	-
V _L	Volume da fase líquida.	L
VHP	Very High Pol.	-
VVHP	Very Very High Pol.	-
TCH	Tonelada de cana por hora.	ton cana.h ⁻¹

SUMÁRIO

1	INTRUDUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	CANA-DE-AÇÚCAR.....	26
2.1.1	Composição da cana-de-açúcar	28
2.2	LIMPEZA DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	34
2.3	PPREPARAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	34
2.4	EXTRAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	35
2.4.1	Tandem de moenda	36
2.4.1.1	Terno de moenda.....	39
2.4.2	Embebição	39
2.4.2.1	Enbebição simples, simples dupla e simples tripla.....	41
2.4.2.2	Embebição composta.....	42
2.5	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	44
2.6	CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	46
2.6.1	Composição do caldo da cana-de-açúcar	46
2.6.1.1	Acidez do caldo da cana-de-açúcar.....	48
2.6.1.2	Composição dos ácidos orgânicos presentes no caldo da cana-de-açúcar...	49
2.6.1.2.1	<i>Características químicas dos ácidos orgânicos presentes no caldo da cana-de-açúcar</i>	50
2.6.1.2.1.1	<u>Ácido oxálico</u>	50
2.6.1.2.1.2	<u>Ácido cítrico</u>	50
2.6.1.2.1.3	<u>Ácido tartárico</u>	51
2.6.1.2.1.4	<u>Ácido málico</u>	51
2.6.1.2.1.5	<u>Ácido aconítico</u>	51
2.6.1.2.1.6	<u>Ácido succínico</u>	52
2.6.1.2.1.7	<u>Ácido glicólico</u>	52
2.6.1.2.1.8	<u>Ácido láctico</u>	53
2.6.1.2.1.9	<u>Ácido acético</u>	53
2.6.1.3	Sais de cálcio insolúveis dos ácidos orgânicos produzidos na caleação do caldo da cana-de-açúcar.....	53
2.6.1.4	Compostos nitrogenados do caldo da cana-de-açúcar.....	54

2.6.1.5	Açúcares presente no caldo da cana-de-açúcar de interesse à indústria açucareira.....	55
2.6.1.5.1	<i>Sacarose</i>	56
2.6.1.5.2	<i>Açúcares redutores do caldo da cana-de-açúcar</i>	64
2.6.1.5.2.1	<u>D-Glicose</u>	65
2.6.1.5.2.2	<u>D-Frutose</u>	66
2.6.1.6	Constituintes naturais que intensificam a opacidade do caldo da cana-de-açúcar.....	67
2.6.1.6.1	<i>Ceras ou cerídeos</i>	68
2.6.1.6.2	<i>Gomas</i>	68
2.6.1.6.3	<i>Gomas Dextrana</i>	69
2.6.1.6.4	<i>Gomas Levan</i>	69
2.6.1.6.5	<i>Gomas Cellulan</i>	70
2.6.1.6.6	<i>Goma Mannan</i>	70
2.6.1.6.7.	<i>Goma Xantana</i>	70
2.6.1.6.8	<i>Pseudo Goma Chitina</i>	71
2.6.1.6.9	<i>Amido</i>	71
2.6.1.6.10	<i>Pectinas</i>	73
2.6.1.6.11	<i>Lipídeos</i>	73
2.6.1.7	Constituintes naturais que intensificam a cor do caldo da cana-de-açúcar...	73
2.6.1.7.1	<i>Fosfatídeos ou Fosfolipídeos</i>	74
2.6.1.7.2	<i>Taninos</i>	74
2.6.1.7.3	<i>Polifenóis</i>	74
2.6.1.7.4	<i>Temperatura e pH</i>	75
2.6.1.8	Corantes e pigmentos naturais presentes no caldo da cana-de-açúcar.....	76
2.6.1.8.1	<i>Antocianinas</i>	77
2.6.1.8.2	<i>Sacaretina de Stenwald</i>	78
2.6.1.8.3	<i>Clorofila</i>	78
2.6.1.8.4	<i>Flavona</i>	79
2.6.1.8.5	<i>Piranos</i>	81
2.6.1.8.6	<i>Carotenos</i>	82
2.6.1.8.7	<i>Fitoxantofila</i>	83
2.6.1.8.8	<i>Amino-compostos presentes no caldo da cana-de-açúcar</i>	83

2.6.1.8.9	<i>Asparagina</i>	84
2.6.1.8.10	<i>Tirosina</i>	84
2.6.1.8.11	<i>Glutamina</i>	85
2.6.1.9	Substâncias usadas para tratar o caldo da cana-de-açúcar.....	85
2.6.1.9.1	<i>Óxido de cálcio</i>	85
2.6.1.9.1.1	<u>Reação de hidratação da cal ou CaO</u>	85
2.6.1.9.1.2	<u>Ácido fosfórico</u>	87
2.7	TRATAMENTO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	87
2.7.1	Substâncias produzidas durante o tratamento do caldo da cana-de-açúcar	97
2.7.2	Defecação do caldo da cana-de-açúcar	97
2.7.2.1	Defecação com calagem a frio.....	98
2.7.2.2	Defecação com calagem a quente.....	98
2.7.2.3	Defecação com calagem fracionada e aquecimento duplo.....	98
2.7.2.4	Defecação com calagem composta.....	98
2.7.2.5	Reação do caldo decantado.....	100
2.8	PROCESSO DE TRATAMENTO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR USADOS PELAS USINAS.....	100
2.8.1	Sulfitação	101
2.8.1.1	Reações que ocorrem no caldo quente sulfitado.....	103
2.8.2	Carbonatação	105
2.8.3	Produto de solubilidade e Solubilidade dos sais produzidos pelo processo da sulfitação e carbonatação	106
2.8.4	Tecnologias de processos alternativos disponíveis	107
2.8.4.1	Bicarbonatação.....	108
2.8.4.2	Oxidantes POA (Processos Oxidativos Avançados).....	110
2.8.4.3	Peróxido de hidrogênio.....	110
2.8.4.4	Ozônio.....	111
2.8.4.5	Micro e ultrafiltração.....	114
2.8.4.6	Radiação Ultravioleta, beta, gama e elétrons acelerados.....	114
2.9	DECANTAÇÃO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	116
2.9.1	Métodos de decantação	120
2.9.1.1	Modelo de Mishler.....	121

2.9.1.2	Modelo de Coe Clevenger.....	124
2.9.1.3	Modelo de Kynch.....	128
2.9.1.4	Modelo de Talmadge-Fitch.....	129
2.9.1.5	Método de Roberts.....	132
2.9.1.6	Regra dos 3 pés.....	136
2.9.2	Precipitação de cátions metálicos.....	138
3	FUNDAMENTOS.....	141
3.1.	EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	141
3.2	EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO.....	142
3.3	EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO ACONÍTICO.....	144
3.4	EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO CARBÔNICO.....	147
3.5	DUREZA TOTAL DE UMA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO PH.....	149
3.6	REMOÇÃO DA DUREZA RESIDUAL (CA ⁺⁺) EM FUNÇÃO DO PH.....	149
3.7	CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE FOSFATO PRODUZIDA.....	150
3.8	CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE ACONITATO PRODUZIDA.....	151
3.9	CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DO CO ₂ EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONSTANTE DE HENRY.....	152
3.10	3.10 CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE CARBONATO PRODUZIDA.....	153
3.11	CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA RESIDUAL TOTAL EM FUNÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS PRODUZIDAS.....	154
3.12	CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE METAIS PESADOS EM FUNÇÃO DO PH CALDO DECANTADO.....	154
3.13	HIDRÓLISE ÁCIDA (INVERSÃO) DA SACAROSE.....	155
3.14	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE PIGMENTOS COM CARVÃO ATIVADO.....	157
3.15	DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE PIGMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO.....	157
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	159

4.1	MATERIAS.....	160
4.1.1	Procedimento das marchas analíticas.....	161
4.2	METODOLOGIA OPERACIONAL.....	165
4.2.1	Procedimentos operacionais.....	166
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	170
5.1	RESULTADOS PRELIMINARES.....	170
5.1.1	Prevenção de formação de bases fortes no caldo de cana-de-açúcar.....	171
5.2	DECANTAÇÃO E FLOCULAÇÃO DE CALDOS.....	171
5.3	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO.....	172
5.3.1	Avaliação do efeito pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença do ácido fosfórico.....	173
5.4	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO ACONÍTICO.....	174
5.4.1	Avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença de ácido aconítico.....	175
5.5	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO CARBÔNICO.....	176
5.5.1	Avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença de ácido carbônico.....	177
5.6	INFLUÊNCIA DO PH NA COMPOSIÇÃO IÔNICA DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	178
5.7	DUREZA CÁLCICA DO CALDO DECANTADO.....	180
5.7.1	Dureza cálcica removida e residual.....	181
5.7.2	Remoção adicional da dureza cálcica com dióxido de carbono.....	184
5.7.3	Efeito da alcalinidade do caldo promovida pelo monosacarato de cálcio.....	185
5.8	TEOR RESIDUAL DE FÓSFORO NO CALDO DECANTADO.....	186
5.9	CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE METAIS PESADOS NO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	187
5.10	TRATAMENTO DO CALDO <i>IN NATURA</i> DA CANA-DE-AÇÚCAR....	187
5.10.1	Clarificação do caldo de cana-de-açúcar.....	188

5.10.2	Determinação da área da secção transversal clarificador.....	193
5.11	INVERSÃO DA SACAROSE DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	197
5.12	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM CARVÃO ATIVADO.....	198
5.13	MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	199
5.13.1	Aplicação do modelo de equilíbrio e avaliação paramétrica.....	200
5.14	AVALIAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	203
5.14.1	Avaliação experimental em coluna de bancada.....	203
5.15	MODELAGEM DA ADSORÇÃO DOS PIGMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	206
5.15.1	Adsorção em leito fixo com escoamento pistonado.....	207
5.15.2	Adsorção em leito fixo com escoamento em dispersão axial.....	208
5.16	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	209
6	CONCLUSÕES.....	211
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	213
	REFERÊNCIAS.....	214
	APÊNDICE A - TABELAS.....	226

1 INTRODUÇÃO

A sacarose, denominado **açúcar**, conhecido desde a antiguidade e proveniente geralmente da cana-de-açúcar no Brasil, teve suas origens, identificação e uso no norte da Índia. Suas mais antigas citações encontram-se em certas lendas Budistas do século IV A.C, tendo sido difundida como cultura agrícola, inicialmente na China. As mais antigas evidências sobre o açúcar em estado sólido começaram a surgir, aproximadamente, nos anos 500 D.C. Na Pérsia, o açúcar era conhecido com o nome de *Kandi-sefid*, que deu origem ao açúcar Candy conhecido por toda a indústria açucareira atual. A fabricação do açúcar em escala industrial destinado ao comércio foi desenvolvida pela primeira vez no Egito, no início do século IX, quando então foi considerado o produto de maior importância comercial para o consumo interno e exportação (SPENCER, 1932).

Após o reconhecimento do valor comercial do açúcar em vários países (século XI) como a Arábia Saudita, países do continente africano em extensão do Norte até o Sul, países do sul da Europa, na China, e se estendendo desde Java (Indonésia) até as Filipinas, o açúcar chegou na França espalhando-se por toda a Europa. Nos países da América Central, o açúcar foi trazido por Colombo em 1494, chegando às ilhas de Santo Domingo e Cuba, onde cresceu em produção e tecnologia, tornando esta, a região de maior produção de açúcar do mundo na época.

Nos países tropicais do continente americano, o açúcar não teve inicialmente grande importância; porém, por volta de 1600 as usinas de açúcar cru de cana-de-açúcar eram as maiores do mundo (SPENCER, 1932).

No Brasil, os primeiros engenhos de açúcar estão datados desde 1600. A cana de açúcar foi trazida da Ilha da Madeira para São Vicente, Espírito Santo, Ilhéus na Bahia, Itamaracá em Pernambuco, chegando ao Brasil como opção experimental da modificação da moenda de dois cilindros horizontais por três cilindros verticais. Na Luisiana nos Estados Unidos da América, o cultivo da cana está datado de 1750.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e vem crescendo na produção de açúcar. Esta chegou à marca em milhões de toneladas de açúcar produzido nas safras de 2000/2001: 16198 milhões de toneladas, até agora, 2015/2016: 33928 milhões de toneladas (UNICA, 2015).

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente à família das gramíneas (*Saccharum officinarum*) que se adaptou com facilidade no Brasil, devido ao clima, tornando o Brasil seu grande produtor mundial. As safras recordes no Brasil demonstram a importância da cultura, destacando-se como uma das principais geradoras de renda e empregos (SILVA, 2012).

O processo de produção de açúcar segue basicamente onze etapas, as quais podem ser citadas como: plantio da cana-de-açúcar; colheita da cana-de-açúcar; pesagem; extração do caldo (moagem da cana-de-açúcar); tratamento do caldo de cana-de-açúcar; evaporação; cozimento; cristalização; centrifugação; secagem e estocagem (ARQUED, 1955; HONIG, 1974; SPENCER, 1932; HUGOT 1986; CASTRO, 2007).

O controle do processo, focado principalmente no tratamento do caldo, é feito com base nas características químicas desta solução de sacarose expressas pelas grandezas Brix, Pol, Pureza, ARL (açúcares redutores livres), P_2O_5 presente, dureza cálcica e coloração (COR ICUMSA).

Atualmente, no Brasil, são fabricados pelas usinas de açúcar cinco tipos de açúcar, sendo três do tipo escuro, chamados de VHP (*Very High Pol*), VVP (*Very Very High Pol*) e Demerara, e dois tipos branco chamados de Cristal e Refinado (CALDAS, 2012). O açúcar VHP é um açúcar bruto produzido sem a utilização da etapa da sulfitação, o que permite sua transformação em diferentes tipos de açúcar para o consumo direto, principalmente o açúcar refinado. O açúcar cristal de consumo direto é produzido por quase todas as usinas do Brasil e a maioria ainda permanece usando o anidrido sulfuroso (SO_2) produzido pela queima incompleta do enxofre, como o principal purificante do caldo, processo conhecido como sulfitação.

Neste contexto vários estudos e diversos trabalhos investigativos têm sido desenvolvidos em busca de tecnologias alternativas na substituição do enxofre (ARAÚJO, 2007). Devido as exigências, principalmente do mercado externo, em não aceitar açúcar produzido com o uso de enxofre, este produto é comercializado apenas no Brasil e em alguns países da América do Sul. Desta forma, a indústria de açúcar nacional tem como desafio a produção de açúcar cristal branco sem o uso do enxofre. Nesta direção vários estudos vêm sendo feitos, buscando como alternativa introduzir o dióxido de carbono (CO_2) em substituição ao enxofre como SO_2 . Este processo é conhecido por carbonatação, tendo como destaque a atividade de formar o carbonato de cálcio insolúvel e remover as impurezas do meio sacarídico com dióxido de carbono (HAMERSKI, 2009).

Na intenção de produzir um açúcar branco com melhor qualidade, tem-se buscado utilizar substâncias com propriedades físicas e químicas que promovam melhoramentos no tratamento do caldo da cana-de-açúcar. Algumas substâncias, tais como o cloreto de cálcio e o dióxido de carbono têm influência neutralizante sobre a formação de substâncias de cor em meio alcalino, intensificada pelo aquecimento, se apresentando com potencial para tais fins.

De um modo geral, foca-se em procedimentos de purificação e clarificação que forneçam como diferencial a não utilização de substâncias de difícil remoção do produto final,

caldo decantado. Promove-se assim, a concepção de um processo de tratamento que produza um caldo da cana-de-açúcar de elevada qualidade e reduzida coloração.

O processo de purificação do caldo da cana-de-açúcar para a produção do açúcar branco tem como principal característica o controle das dosagens dos compostos químicos CaCl_2 , CaO , P_2O_5 e CO_2 , de forma a produzir-se um açúcar de cor branca e de melhor qualidade. Destaque é indicado pelo uso dos compostos químicos controlado que são removidos evitando-se residuais no açúcar a ser consumido.

O caldo da cana-de-açúcar apresenta composição complexa e variada, principalmente referente às substâncias orgânicas e inorgânicas contidas em sua composição bruta, tornando-o originalmente impróprio para a fabricação do açúcar.

No presente trabalho coloca-se o desenvolvimento de etapas de melhoramento da qualidade do caldo, através de procedimentos de operação de decantação complementares e intensificadoras da sua purificação e clarificação.

O detalhamento dos citados objetivos inclui as seguintes ações: intensificar a operação de decantação via remoção adicional de sólidos parcialmente solúveis e precipitáveis, remover as espécies de pigmentos naturais promotoras de coloração, diminuir as perdas por inversão da sacarose, reduzir a dureza cálcica.

A realização dos objetivos caracteriza o conjunto de técnicas e métodos como um processo inovador. A presente concepção no âmbito da Tese, quando introduzida na indústria de açúcar, poderá oferecer possibilidades de redução de parte das operações unitárias pós-decantação, atualmente executadas no processo tradicional, significando diminuição dos custos energéticos e de equipamentos, podendo promover aumento de produção com maior qualidade do açúcar refinado.

No presente trabalho, o desenvolvimento de um processo de purificação química do caldo da cana-de-açúcar seguido da descoloração com remoção dos pigmentos por adsorção com carvão ativado visa produzir açúcar branco de melhor qualidade.

Destaca-se neste trabalho de tese a garantia da obtenção de um caldo de baixa Cor ICUMSA sem a incorporação e a produção por reações químicas de uma nova substância no caldo, evitando sua permanência até a última etapa do processo de fabricação do açúcar, como residual no mel final. Desta forma, garante-se o real aumento da pureza do caldo da cana-de-açúcar tratado descolorado que possa ser processado diretamente na produção do açúcar refinado na indústria açucareira.

Projeta-se a possibilidade de obter-se um caldo decantado, purificado e descolorado com qualidade aceitável que possa ser processado diretamente na produção do açúcar refinado na indústria açucareira.

O processo se identifica como inovador destacando vantagens operacionais no tratamento do caldo da cana-de-açúcar o uso da temperatura mais baixa, correspondente a 85°C – 95°C, o que é inferior à faixa de 104 - 110°C normalmente usadas na etapa da decantação pelas usinas de açúcar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No contexto de consolidação da tecnologia de fabricação do açúcar, considerando-se a prática de técnicas, métodos e processos, diferentes contribuições fizeram a evolução até o cenário atual, que converge para otimizações e intensificação do processo açucareiro. Desses, fazem parte os aproveitamentos dos subprodutos e rejeitos de efluentes, bem como soluções energéticas. Fundamentos com bases científicas, metodologias e procedimentos foram objeto de sistematização da tecnologia do açúcar. Compõem esse universo as obras e os textos dos autores Arqued (1955), Baikow (1966, 1982), Honig (1974), Hugot (1950, 1969, 1974 e 1986), Payne (1968), Spencer (1932), Castro (2007) e outros consagrados como pioneiros da indústria açucareiras, os especialistas referidos têm aplicações de suas abordagens em diferentes processos em operação no Brasil, constituindo referências obrigatórias neste domínio.

O processo de fabricação do açúcar cristal usando-se como matéria-prima a cana-de-açúcar é composto pelas seguintes etapas: colheita, transporte, pesagem, amostragem global para determinação da sacarose, ARL, fibra e água, picagem, moagem, clarificação do caldo da cana-de-açúcar, evaporação do caldo tratado purificado, cozimento (evaporação a vácuo até formação dos cristais), crescimento dos cristais com esgotamento do licor mãe nos cristalizadores, separação dos cristais por centrifugação, secagem e ensacamento. Ao final da etapa da extração do caldo da cana-de-açúcar pelo esmagamento do último terno, tem-se o bagaço da cana-de-açúcar.

2.1 CANA-DE-AÇÚCAR

É uma gramínea pertencente ao gênero *saccharum*, usada como principal matéria-prima na fabricação de açúcar. Seu cultivo é praticado desde a antiguidade. Embora as variedades pertençam à espécie *officinarum*, existem quatro espécies adicionais: *S. berberie*; *S. sinense*; *S. spontaneum* e *S. robustum* (CALDAS, 2012; CREMA, 2012).

É uma planta alógama, originária do Sudeste Asiático, na região da Nova Guiné e leste da Indonésia. Considerada uma planta semi-perene de grande porte, formadora de rizomas e touceiras, que apresenta ciclo médio de quatro anos, desde o plantio até a renovação das áreas plantadas (SANTOS, 2012).

A Cultura da cana-de-açúcar ao redor do mundo ocupa ampla faixa de latitude desde o paralelo 36,7 N a 31 S, conforme Figura 2.1, e altitude que varia desde o nível do mar até 1000 m; a cana-de-açúcar é encontrada em 79 países, ocupando uma área superior a 12 milhões de hectares (CALDAS, 2012). A Figura 2.2 mostra regiões de maior incidência para o cultivo da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar não é uma cultura muito exigente para o seu desenvolvimento. Porém, durante o seu período de brotação exige temperatura máxima de 32°C e mínima de 21°C. Quanto ao seu período de crescimento, desenvolve mais rápido em temperaturas entre 30 e 34°C. Tendo mais exigência para solo mais apropriado, como alta fertilidade, profundo, argiloso, alta capacidade de retenção de água e pH entre 6,0 a 6,5. Solos como o massapé são adequados para a cultura da cana-de-açúcar. Desta forma, a deficiência hídrica dos solos é a principal causa do baixo rendimento corpóreo da cana-de-açúcar, o que apresenta baixa produtividade em toneladas por hectare (PEREIRA, 2009).

No mundo a distribuição do cultivo da cana-de-açúcar também é localizada, ocupa com domínio especificamente as zonas entre os trópicos Câncer (36,7 N) e Capricórnio (31,0 S). A Figura 2.1 mostra as regiões de domínio da cultura da cana-de-açúcar no mundo.



Figura 2.1: Regiões de maior incidência para o cultivo da cana-de-açúcar no mundo.
Fonte: CALDAS, 2012.

No Brasil tem-se a distribuição de cultivares que ocupa com domínio especificamente as regiões Nordeste, Sudeste, Sul e Centro Oeste. A Figura 2.2 mostra as regiões de domínio da cultura da cana-de-açúcar.

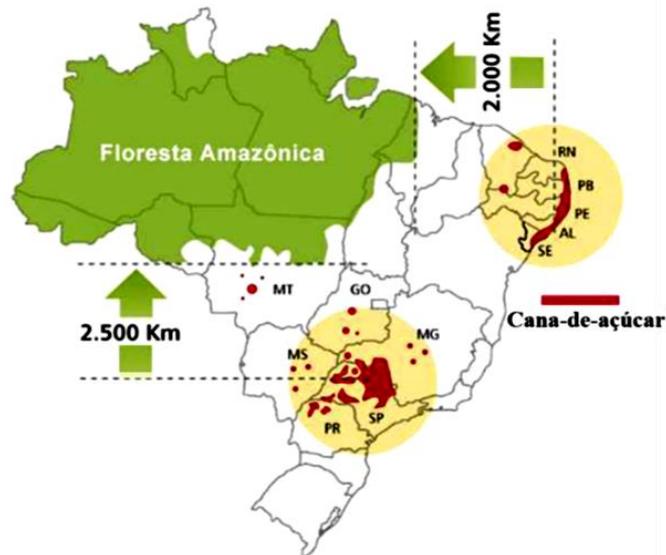


Figura 2.2: Mostra as regiões de domínio da cultura da cana-de-açúcar no Brasil.
Fonte: FAVERO, 2011.

2.1.1 Composição da cana-de-açúcar

A composição da cana-de-açúcar é muito variável, podendo ser diferente dentro de uma mesma região. Fatores edafo-climáticos são decisivos na composição da cana-de-açúcar. Assim, têm influência condições climáticas, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, o tipo de cultivo empregado, variedade da cana-de-açúcar, maturação e a idade da cana, irrigação adequada e muitos outros fatores (SANTOS, 2008; SANTOS, 2009).

A Tabela 2.1 e 2.2 mostram a composição média dos constituintes minerais e orgânicos presentes na cana-de-açúcar. Destes constituintes, o que tem influência benéfica para o tratamento do caldo da cana-de-açúcar é o fósforo (CASTRO, 2012; LEME JÚNIOR, 1965).

Tabela 2.1: Composição centesimal média dos constituintes minerais da cana-de-açúcar sadia e madura.

Substâncias	%	
Água	74,50	
SiO ₂	0,25	
K₂O₂	0,12	→ 0,13
Na₂O	0,01	
CaO	0,02	
MgO	0,01	
Cinzas	0,50	
Fe ₂ O ₃	Traços	
P₂O₅	0,07	
SO ₃	0,20	
Cl ⁻	Traços	

Fonte: CASTRO (2007), LEME JÚNIOR (1965).

Tabela 2.2: Composição centesimal média dos constituintes orgânicos de uma cana-de-açúcar sadia e madura.

	Celulose	5,50
Fibra	Pentosana (Xilana)	2,00
	Goma da cana (Arabana)	0,50
	Lignina	2,00
	Sacarose	12,50
Açúcares	Glicose ou Dextrose	0,90
	Frutose ou Levulose	0,60
	Albiminoídes	0,12
	Amidas (Asparagina)	0,07
Corpos nitrogenados	Aminoácidos (Ácido aspártico)	0,20
	Ácido nítrico	0,01
	Amoníaco	Traços
	Substâncias Xânticas	Traços
	Graxas e ceras	0,20
	Pectinas	0,20
	Ácido málico (livre)	0,08
	Ácido succínico (combinado)	0,12

Fonte: ARQUED, 1955; CALDAS, 2012; SPENCER, 1932 e CASTRO, 2012.

Várias são as substâncias inorgânicas constituintes do caldo *in natura* da cana-de-açúcar que favorecem e aumentam a eficiência da decantação dos quais tem como principal constituinte o P_2O_5 (CASTRO, 2007).

O P_2O_5 fornecido para as plantas está presente nos fertilizantes sob diferentes formas químicas. A cana-de-açúcar apresenta melhor produtividade em toneladas por hectare quando adubadas com os fosfatos inorgânicos (P^{+5}) solúveis, o que significa retorno econômico superior aos fosfatos de baixa solubilidade. Um dos maiores entraves para a produção agrícola no mundo é a baixa disponibilidade do fósforo (P^{+5}) (fosfatos inorgânicos) no solo, o qual se encontra em concentrações da ordem de 2 μ molar, enquanto que nos tecidos vegetais é de 10 μ molar (SANTOS, 2012).

A presença do fósforo é necessária para a síntese de compostos fosforilados e a falta deste macronutriente causa distúrbios imediatos no metabolismo e desenvolvimento das plantas, reduzindo o desenvolvimento do sistema radicular e o perfilhamento (SANTOS, 2012).

Além dos benefícios relacionados à produtividade no campo, também é essencial no processo do tratamento do caldo da cana-de-açúcar nas usinas produtoras de açúcar.

A cana-de-açúcar, quando está verde apresenta os valores próximos entre os teores de glicose e frutose; o que não ocorre quando a cana-de-açúcar está madura, estando o teor de frutose muito baixo e as vezes apresentando traços (HUGOT, 1950; 1986 e SPENCER, 1932).

O aumento do teor de sacarose durante o período de maturação é caracterizado pelo decréscimo dos não açúcares monossacarídeos, o que faz aumentar a pureza em sacarose na cana-de-açúcar (ARQUED, 1955; SPENCER, 1932).

Todas as substâncias da cana-de-açúcar que não sejam a sacarose, glicose e frutose são consideradas não açúcares para a indústrias açucareiras.

A fibra aumenta com a maturação da cana-de-açúcar, o que beneficia a indústria com o seu aproveitamento nas caldeiras para a produção de energia.

A cana-de-açúcar, mesmo teoricamente, tendo completado o seu tempo para maturação, alguns testes devem ser realizados para determinar a sua maturidade antes do corte.

Várias são as substâncias (glicose, frutose, clorofila, amido, pigmentos, goma, cera, ácidos orgânicos, água) que aumentam e diminuem suas concentrações com a maturação, tendo influência direta no Brix do caldo da cana-de-açúcar. Dessa forma, a cana-de-açúcar não deve ser destinada à fabricação de açúcar enquanto não estiver plenamente madura. Caso contrário, provocará baixo rendimento na produção agrícola (kg sacarose por hectare) e industrial na produção de açúcar cristal (kg de sacarose por tonelada de cana). Porém, mesmo que a cana-de-açúcar apresente altos teores em glicose e frutose, esses açúcares por não serem cristalizados durante a fabricação da sacarose como açúcar cristal, sairão como mel final e serão aproveitados como matéria-prima na fabricação do etanol.

Os componentes da cana-de-açúcar são alterados metabolicamente conforme o seu amadurecimento, o teor de sacarose aumenta, enquanto a glicose e frutose diminui, substâncias nitrogenadas, substâncias inorgânicas e fibra. Destacando-se o açúcar de maior interesse cristalizável a sacarose e para a proporção do aumento da fibra, beneficiando a indústria com a produção de energia pela queima do bagaço nas caldeiras (CAPUTO *et al.*, 2008; CASTRO, 2007).

A Figura 2.3 mostra uma situação típica dos teores de açúcares em função da maturação da cana-de-açúcar (SPENCER, 1932).

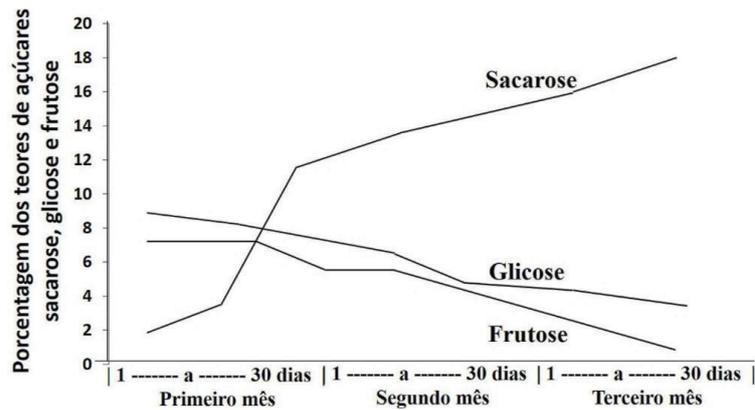


Figura 2.3: Sacarose, glicose e frutose por cento em função da maturação da cana-de-açúcar. Fonte: SPENCER, 1932.

A época mais exata indicada para o corte da cana-de-açúcar, no período de amadurecimento máximo, também pode ser identificado pela determinação da Pol(%). Este período é designado de PUI (Período Útil de Industrialização). Na Figura 2.3, apresentam-se curvas de maturação típicas para algumas variedades de cana (CASTRO, 2013).

A aplicação dessa metodologia evita-se o erro de cortar um lote de cana com baixo teor de sacarose, o que prejudica a qualidade da cana-de-açúcar e o rendimento industrial.

A Figura 2.4, representa o estado de amadurecimento da cana-de-açúcar por genéticas, representado pela Pol% em função do mês.

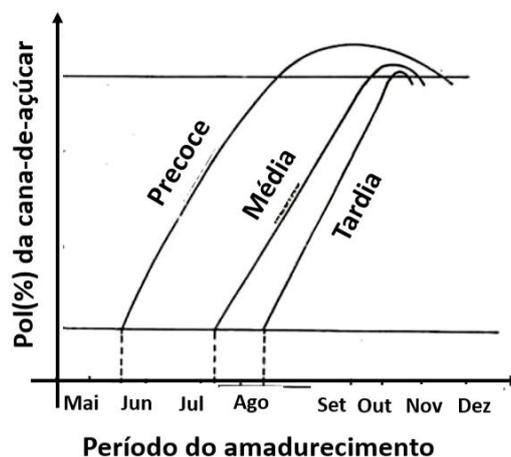


Figura 2.4: Pol (%) em função do amadurecimento da cana-de-açúcar. Fonte: CASTRO, 2013).

Os ácidos trans-aconítico (principal ácido metabólico da cana-de-açúcar), málico, malônico, succínico constituem e comprovam que o ácido aconítico compõe a maior parte dos ácidos encontrados no caldo da cana-de-açúcar madura e sadia. O ácido trans-aconítico constituiu cerca de 84% do total dos ácidos orgânicos seguido pelo ácido málico com 14%. Os

outros ácidos constituintes do caldo da cana-de-açúcar encontrados em teores inferiores a 1%. Os teores dos ácidos succínico, málico e trans-aconítico diminuíram com a maturidade da planta enquanto os de malônico aumentaram. Não foram encontradas diferenças significativas entre as variedades estudadas em relação aos teores de ácido trans-aconítico (GUTIERREZ *et al.*, 1989; REECE, 2003; ZAPATA, 2007; RAMPAZO, 2011).

Diversos fatores podem influenciar na quantidade dos ácidos orgânicos nos vegetais, como a variedade do vegetal e a deficiência de elementos minerais (GUTIERREZ, 1989; RAMPAZO, 2011). Porém, a cana-de-açúcar madura apresenta redução no teor de ácido trans-aconítico que está na concentração de 84% do total dos ácidos no caldo; enquanto que, no período da fertilização potássica provocou aumento na concentração do ácido trans-aconítico no caldo de cana (GUTIERREZ, 1989).

Estudos realizados mostram que existe uma relação direta entre a fibra, a glicose, a frutose e a sacarose durante o estado de amadurecimento da cana-de-açúcar.

A sacarose é o açúcar de maior interesse para a indústria açucareira, tendo sua importância primordial à produção do açúcar cristal, destinado ao consumo dos mercados interno e externo.

As usinas de açúcar bem orientadas nos campos e nas fábricas têm sempre seus canaviais divididos em lotes com canas de maturação precoce e as de maturação tardia, a fim de que possam elas ser moída no seu período ótimo de maturação (CASTRO, 2012).

O produtor deve escolher para o plantio as variedades de cana-de-açúcar que melhor se adapte ao solo, maturação média, alto teor em sacarose, média exigência em fertilidade do solo, período de safra e condições edafo-climáticas da região, como também outras características que influenciam diretamente no tratamento do caldo da cana-de-açúcar. A colheita deve ser feita quando o caldo da cana-de-açúcar apresentar valores dos sólidos totais igual ou maior 18° Brix e após cortada deve ser moída o mais rápido possível (SANTOS, 2009).

A determinação do estágio de maturidade da cana-de-açúcar indicada pelo teor de sacarose diretamente no campo é feita de forma prática com refratômetro (grau Brix) e polarímetro (Pol%) portátil de bolso, o que garante identificar se a cana-de-açúcar pertencente a um determinado lote está madura e pronta para ser processada na indústria do açúcar. A vantagem do uso da refratometria e polarimetria é a necessidade de pouco volume da amostra, bastando algumas gotas do caldo da cana-de-açúcar para a determinação do Brix e da Pol.

A Tabela 2.3 mostra os parâmetros de uma cana-de-açúcar madura sadia que deve apresentar para ser processada na usina.

Tabela 2.3: Parâmetros de maturação de uma cana-de-açúcar madura.

Brix mínimo	18,0%
Pol mínima	14,4%
Pureza mínima	80,0%
Redutores máximo	1,00%

Fonte: RIBEIRO, 2008.

A maturação da cana-de-açúcar ocorre no sentido dos colmos inferiores para os superiores. A cana-de-açúcar quando está em amadurecimento apresenta valores distintos de Brix, os quais são crescentes com a altura dos correspondentes colmos do vegetal. Os valores dos Brix de cada colmo vão se aproximando com a evolução da maturação (CASTRO, 2012; RIBEIRO, 2008). Desta forma, o critério mais racional de estimar a maturação da cana-de-açúcar é pela determinação do Índice de Maturação (IM) com o refratômetro de campo, fornecido pela relação entre o Brix dos colmos da parte inferior (da metade para baixo) da cana-de-açúcar e o Brix dos colmos da parte superior (da metade para cima) da cana-de-açúcar (CARVALHO, 2007; RIBEIRO, 2008). O Índice de Maturação da cana-de-açúcar (IM) é determinado conforme a relação:

$$IM = \frac{\text{Brix do colmo da base da cana-de-açúcar}}{\text{Brix do colmo superior da cana-de-açúcar}}$$

A Tabela 2.4 mostra a maturação da cana de açúcar em função da sua idade.

Tabela 2.4: Índice de maturação da cana-de-açúcar função do estágio de amadurecimento.

Índice de Maturação	Estágio de amadurecimento
IM < 0,60	Verde
0,60 < IM < 0,85	Amadurecendo
0,85 < IM < 1,00	Madura
> 1,00	Declínio da sacarose

Fonte: CARVALHO, 2007; NOBREGA 2009; CALDAS, 2012.

Na prática do laboratório industrial, quando o caldo extraído pela moenda de primeira pressão for neutralizado com 2 mL de NaOH a 0,1 N, a cana-de-açúcar é considerada nova; valores maiores, é considerada velha ou passada do período de maturidade (CASTRO, 2007).

2.2 LIMPEZA DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar antes de passar no conjunto de navalhas rotativas, normalmente é lavada com água para remover parte da terra, palha, folhas, ponteiros, material orgânico em decomposição, raízes, outros vegetais, pedras, metais e outras impurezas carregadas mecanicamente junto com a cana para a indústria (CASTRO, 2007; CALDAS, 2012).

Essas impurezas são prejudiciais a qualidade da cana-de-açúcar e só poderão ser eliminadas através de procedimentos que envolvem os cuidados durante o carregamento, pré-limpeza a seco por ventilação, lavagem com água. As pedras e os pedaços grande de metais são retirados manualmente; enquanto que pedaços pequenos de metais são retirados pelo eletroímã depois da cana picada (CASTRO, 2007; CALDAS, 2012).

As perdas contabilizadas como material estranho que foi pesado junto com a cana representa em média de 2% em sacarose e a perda de açúcar durante a lavagem está na ordem máxima de 1% (CASTRO, 2007).

2.3 PREPARAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Na indústria açucareira da produção do açúcar, o caldo da cana-de-açúcar antes de ser extraído pela moagem, a cana-de-açúcar deve ser preparada ou desintegrada o máximo possível para que a extração do caldo tenha rendimento maior ou igual a 93%.

A preparação da cana-de-açúcar visa destruir a resistência da parede dura da cana (casca e nós), abrir a fibra, romper o maior número possível de células que armazenam o caldo, uniformizar toda cana-de-açúcar preparada sem perder o caldo. Nesse contexto, primeiro a cana-de-açúcar passa pelo conjunto de navalhas que tem a função de cortar (picar) a cana-de-açúcar em pedaços pequenos e no sentido do fluxo passa pelo desfibrador que tem a função de desintegrar os pedaços picados. Desta forma, é melhor a alimentação dos ternos, extração de caldo, embebição, extração de sacarose e maior eficiência da moenda.

A Figura 2.5 mostra o efeito sobre a altura do colchão da cana-de-açúcar após picada pelo conjunto de duas navalhas.

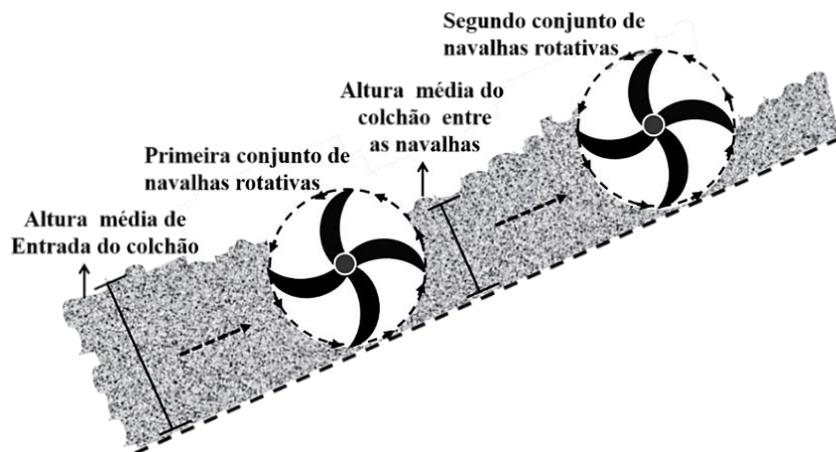


Figura 2.5: Conjunto de duas navalhas, sentido de rotação e a altura do colchão após a cana picada.
Fonte: HUGOT, 1950.

A picagem da cana-de-açúcar não é uma etapa dispensável. Tem importância primordial no rendimento da extração do caldo da cana-de-açúcar.

As canas-de-açúcar inteiras arrumadas possíveis que estejam apresentam espaços vazios entre os gravetos, o que faz apresentar uma densidade média de 125 a 150 kg/m³; ao contrário, a cana-de-açúcar depois de picada em pedaços pequenos apresenta uma densidade média de 250 a 300 kg/m³ (HUGOT, 1950; 1969). Desta forma, o rendimento da moagem aumenta em 20% e a extração da sacarose em 0,33 a 0,75% (CASTRO, 2007). Logo, as funções das navalhas também são compactar e homogeneizar a cana picada, tendo como efeito o aumento do rendimento na capacidade das navalhas, desfibrador e esmagadores (HUGOT, 1950; 1969).

2.4 EXTRAÇÃO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR

A primeira etapa que ocorre dentro do processo industrial açucareiro é a extração do caldo da cana-de-açúcar.

A extração do caldo de cana consiste no processo físico de separação envolvendo a fibra (bagaço), que constitui em média de 85 a 90% em massa cana-de-açúcar e a parte líquida que representa de 15 a 10% da cana-de-açúcar (MEZARROBA, 2010). Teor que não é fixo e pode variar em torno de 12 a 18% na prática, o que dependendo do tipo da genética cana-de-açúcar.

A composição da cana-de-açúcar picada pode ser variada, principalmente, em relação aos teores de sílica e matéria orgânica. A sílica é proveniente do solo e a matéria orgânica, além da fibra e o açúcar, pode ter adicionais provenientes da palha que está incorporada de forma

irregular na carga da cana-de-açúcar para agregar peso. Este procedimento gera problemas de ordem tecnológica na etapa da purificação do caldo da cana-de-açúcar, como os aumentos da cor, da viscosidade, do amido, do teor de cinzas, do lodo e dos flocos no açúcar refinado.

A industrialização da cana-de-açúcar em estágio de deterioração baixa a eficiência de extração do caldo, aumenta a viscosidade do caldo dificultando a clarificação com consequente diminuição no rendimento industrial (FIGUEIREDO, 2008).

As folhas presentes na cana picada e moídas, quando verdes da cana-de-açúcar causam aumento médio na cor do caldo de 0,73% e no volume de lodo decantado de 3,6%, para cada 1% de folha; quando folha seca, provoca aumento na cor do caldo clarificado de 1,89%, e no volume do lodo de 8,7%, para cada 1% de folha. Valores que comprovam maior efeito apenas sobre o volume de lodo e especialmente em relação à folha seca (BOVI, 2001). Folhas secas não trazem açúcares para a indústria, mas adsorvem os açúcares junto com o bagaço para a caldeira (FIGUEIREDO, 2008).

A extração do caldo da cana-de-açúcar pode ser feita por dois processos conhecidos pela indústria açucareira, o processo de extração por moagem com pressão entre rolos e o outro por difusão. No Brasil, o processo usado é a moagem com pressão entre rolos acompanhada de embebição do bagaço e deve ter rendimento médio próximo de 95% de extração; o processo por difusão não é muito usado no Brasil. Na difusão o açúcar que está dissolvido no caldo dentro da cana é extraído pelas operações de osmose e lixiviação (MERHEB, 2009). Antes da etapa da extração do caldo da cana-de-açúcar em ambos processos, a cana-de-açúcar deve ser preparada para a extração ter o máximo rendimento.

2.4.1 Tandem de moenda

A moagem é a operação que tem como função específica a extração do caldo da cana-de-açúcar por pressão entre pares de rolos de cada terno da moenda. O Tandem de moenda é formado pelo conjunto de navalha, desfibrador e normalmente de quatro (4) a seis (6) ternos de moenda. A extração do caldo de cana tem duas etapas anteriores ao esmagamento da fibra que compõe a preparação da cana-de-açúcar para extração do caldo da cana-de-açúcar. A preparação é feita pelo conjunto de navalhas que tem a função de cortar os gravetos da cana-de-açúcar em pedaços com comprimento médios de 8 cm, sendo o de menor tamanho logo após

a regulagem e maior tamanho ao final do sexto dia moagem com possibilidade, se necessário, de uma nova regulagem. Continuando o fluxo da cana-de-açúcar picada, entra no desfibrador, que tem a função de abrir o máximo das fibras para que a extração do caldo seja mais completa.

A extração do caldo da cana-de-açúcar consiste no processo físico de separação do bagaço que contém em média 44% de fibra e sobre o bagaço em média 14 a 18% sobre a cana. A cana-de-açúcar, após preparada (desintegrada ou desfibrada), entra no primeiro terno, onde ocorre a extração do caldo sem embebição, produzindo o caldo primário. Na sequência, passa-se pelo segundo terno até o último terno, sendo do segundo ao último terno com embebição. O caldo do bagaço do último terno é usado na embebição por ser muito diluído.

Figura 2.6, representa um fluxograma geral do processo de embebição de extração do caldo da cana-de-de-açúcar.

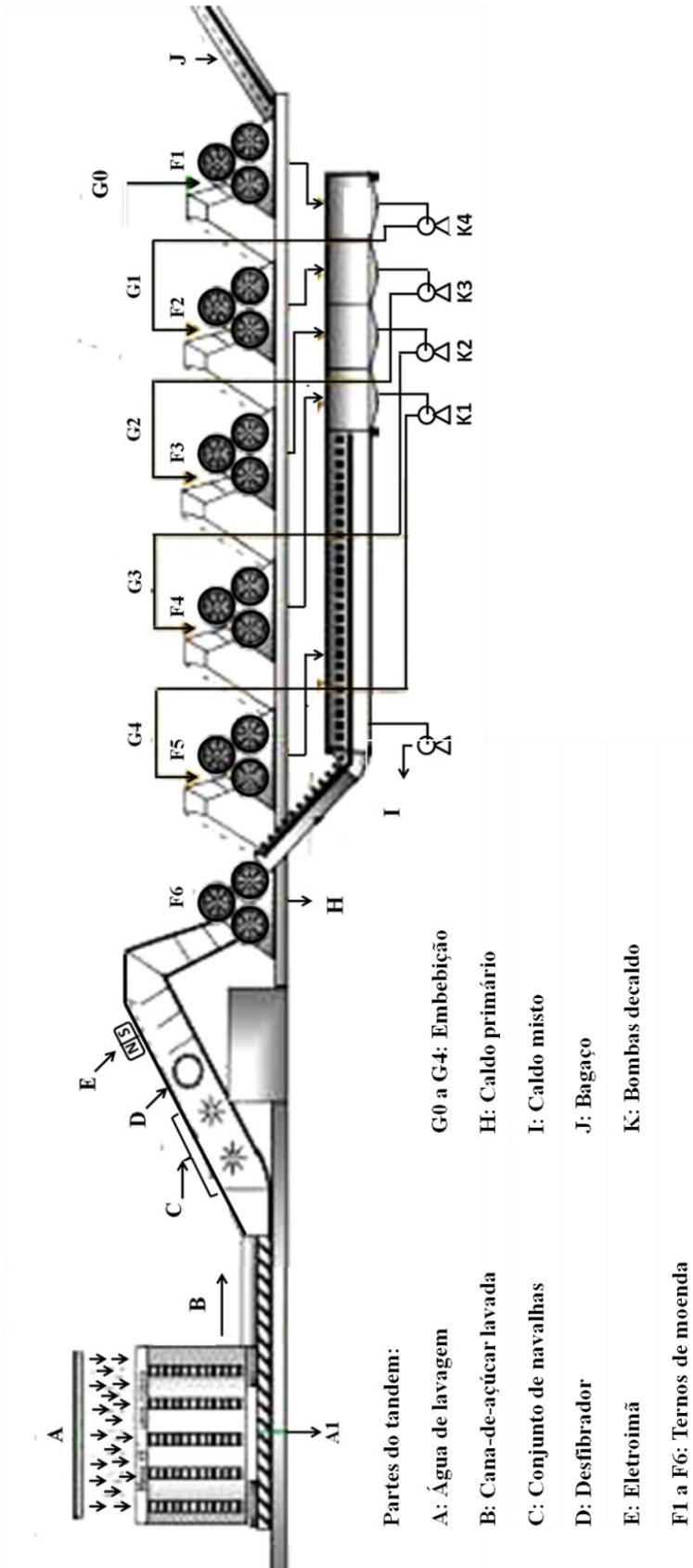


Figura 2.6: Mostra o fluxograma do processo de extração do caldo da cana-de-açúcar. Fonte: Adaptado de HAMERSKI, 2009.

2.4.1.1 Terno de moenda

Cada terno tem como função esmagar o bagaço da cana-de-açúcar para extrair o caldo em duas etapas sucessivas no mesmo terno. É constituído essencialmente de três rolos esmagadores, montados de forma que o centro da circunferência de cada rolo está ligado entre si por uma reta imaginária formando um triângulo. O primeiro esmagamento é pelo cilindro inferior da entrada do terno com o cilindro superior e segundo pelo cilindro inferior de saída com o cilindro superior. A fibra ao sair da primeira prensa passa para a segunda prensa através da bagaceira ou virola. Um conjunto de ternos compõe uma moenda.

A Figura 2.7, mostra o conjunto dos três rolos, pente, virola, posição dos rolos e a camisa de resfriamento.

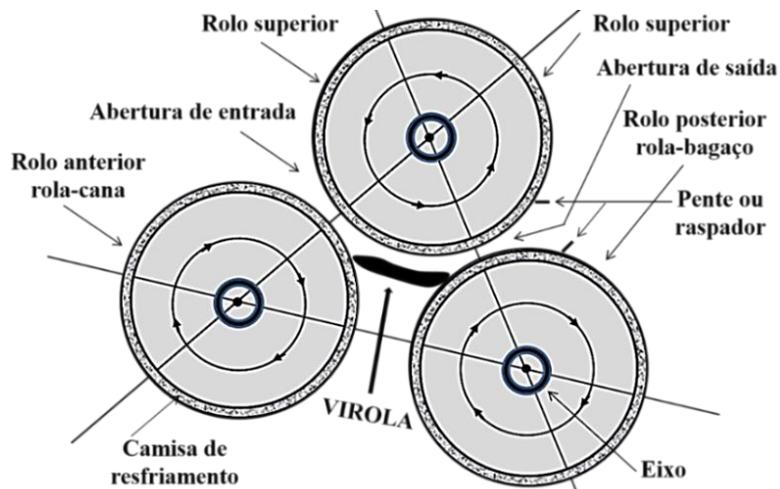


Figura 2.7: Mostra o terno de moenda e seus componentes.
Fonte: HUGOT, 1950; LEME JÚNIOR, 1965.

2.4.2 Embebição

Embebição é uma técnica usada para aumentar a eficiência na extração da sacarose contida no bagaço da cana-de-açúcar, que pode ser simples ou composta aumentando o rendimento de extração da sacarose. No Brasil usa-se a técnica da embebição simples e composta. A extração da sacarose contida no bagaço não é completa mesmo nas melhores condições técnicas aplicadas de embebição. A vazão da água de embebição deve ser regulada de forma que a perda de sacarose seja menor que 2,2% como residual no bagaço, o que na prática apresenta valores em torno de 1,2 - 2,2% e o caldo residual apresenta uma Pol menor do que 2,6%. O bagaço assim obtido no último terno da moenda deve ter umidade em torno de

46 - 52%, o que fica indicado para ser aproveitado na geração de energia nas caldeiras. A água de embebição é proveniente do condensado da última caixa de evaporação por ser uma água de boa qualidade e encontra-se na temperatura média de 70 a 75°C, o que justifica ser usada para este objetivo.

O melhor sistema de embebição escolhido na extração da sacarose está relacionado conforme as características técnicas do tandem de moenda, número de ternos, capacidade de moagem, velocidade de moagem e pressão dos rolos.

O ponto de aplicação da embebição deve ser exatamente quando o bagaço é liberado da compressão entre os rolos na saída do terno, aumentando a absorção pelo bagaço de um caldo de menor Brix, proveniente do terno posterior que auxilia a extração máxima por diluição da sacarose (HUGOT, 1950).

Na água de embebição também é dosado produtos químicos antissépticos para diminuir a atividade bacteriológica de vários microrganismos, principalmente o *Leuconostoc mesenteroides* que produz a dextrana. Produtos que deixam o pH alcalino da água de embebição devem ser evitados para não solubilizarem o amido contido no bagaço.

A Figura 2.8 mostra um fluxo de forma geral de uma extração do caldo de cana com embebição composta.

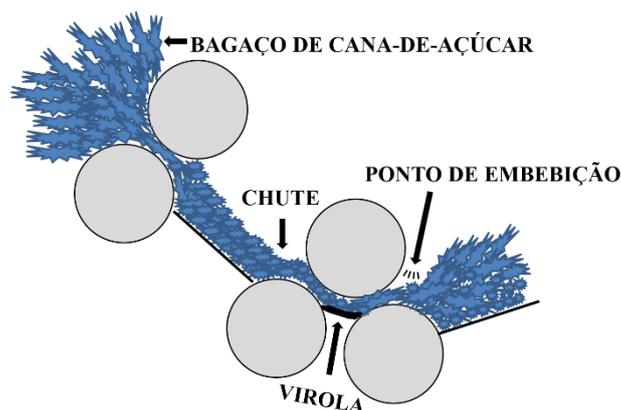


Figura 2.8: Mostra o ponto de aplicação da embebição no terno.
Fonte: HUGOT, 1950.

A quantidade de água que deve ser usado na embebição é um parâmetro decisivo para o bom rendimento do sistema de evaporação do caldo, pois o sistema de evaporação pode ser um limitante na eficiência da embebição do bagaço.

A umidade residual do bagaço obtido na prática encontra-se em valores entre 48 a 52%, valores que dependem da regulagem da pressão de cada terno e principalmente da proporção da embebição do bagaço no penúltimo terno da moenda.

2.4.2.1 Embebição simples, simples dupla e simples tripla

O sistema de embebição simples usa unicamente a água de condensado em um ou mais ponto de aplicação e o caldo de cana diluído extraído não retorna para outro ponto de possível aplicação da água (LEME JÚNIOR, 1965). A embebição simples é quando existir um único ponto de aplicação da água sobre o bagaço na saída de um dos ternos da moenda; quando a água de embebição for aplicada em dois ternos é chamada de dupla embebição e quando embeber três ternos é tripla embebição (HUGOT, 1950).

As Figuras 2.9 e 2.10 mostram exemplos de extração do caldo da cana-de-açúcar em moenda com embebição simples tripla com cinco ternos e com simples tripla com quatro ternos de moenda, usando água condensada.

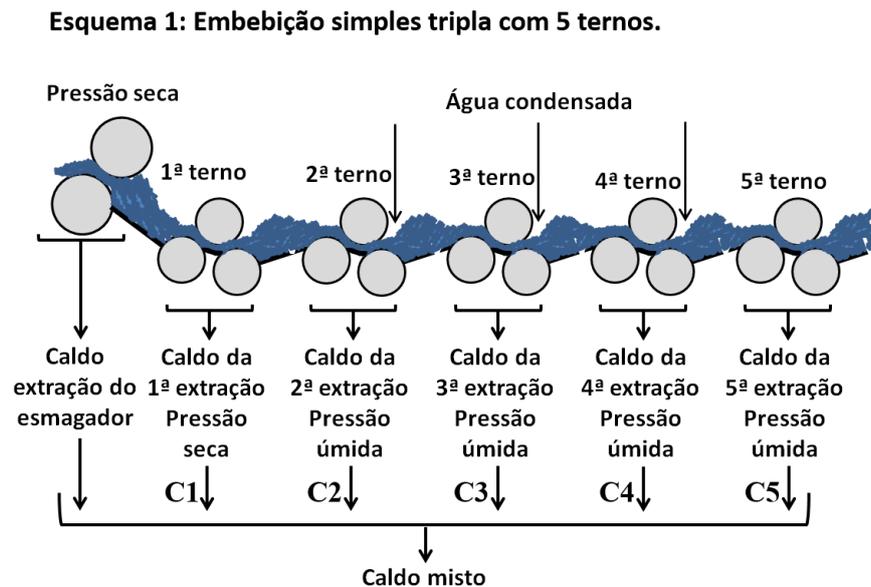


Figura 2.9: Mostra o sistema de embebição simples tripla com cinco ternos de moenda. Fonte: HUGOT, 1950; LEME JÚNIOR, 1965.

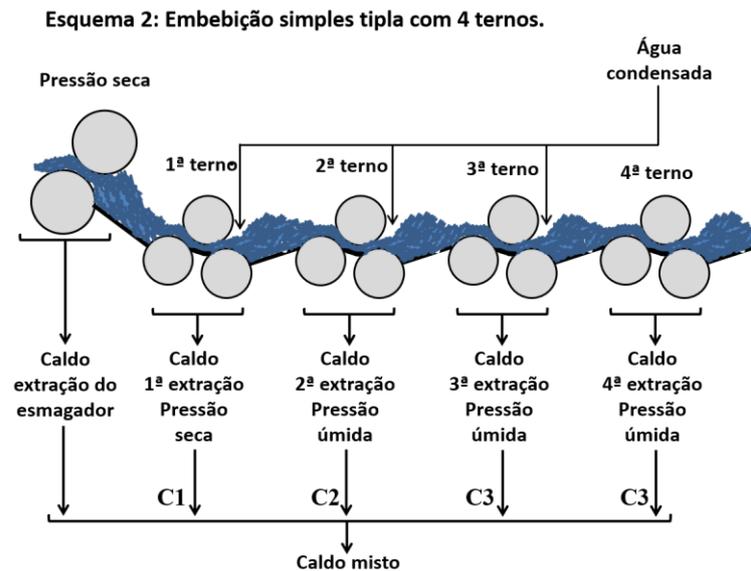


Figura 2.10: Mostra o sistema de embebição simples com quatro ternos de moenda.
Fonte: HUGOT, 1950.

2.4.2.2 Embebição composta

O caldo menos concentrado extraído de um terno é usado para embeber o bagaço do terno anterior. Considerando uma moenda com cinco ternos representados pelo esquema 3 de embebição como T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e T_5 para cada terno da moenda. A água de embebição a 70°C é jateada sobre o bagaço na saída do quarto terno T_4 . O caldo extraído no quinto terno C_5 é o mais diluído; esse caldo será usado na embebição da saída do terceiro terno C_3 . O caldo extraído no quarto terno C_4 será usado na embebição do bagaço da saída do segundo terno C_2 . O caldo de cana extraído pelo terceiro terno C_3 será usado na embebição do bagaço da saída do primeiro terno, sendo o caldo desse bagaço embebido extraído no segundo terno C_2 finalizando o fluxo da embebição composta na extração do caldo. O caldo extraído no primeiro terno não tem embebição, é o caldo de cana puro sem diluição e apresenta o maior Brix. A mistura de todos os caldos da extração de cada terno é chamada de caldo misto e apresenta o Brix médio da extração total do Tandem.

A Figura 2.11 apresenta um exemplo de uma extração do caldo da cana-de-açúcar em moenda usando embebição composta.

Esquema 3 : Embebição composta com 5 ternos.

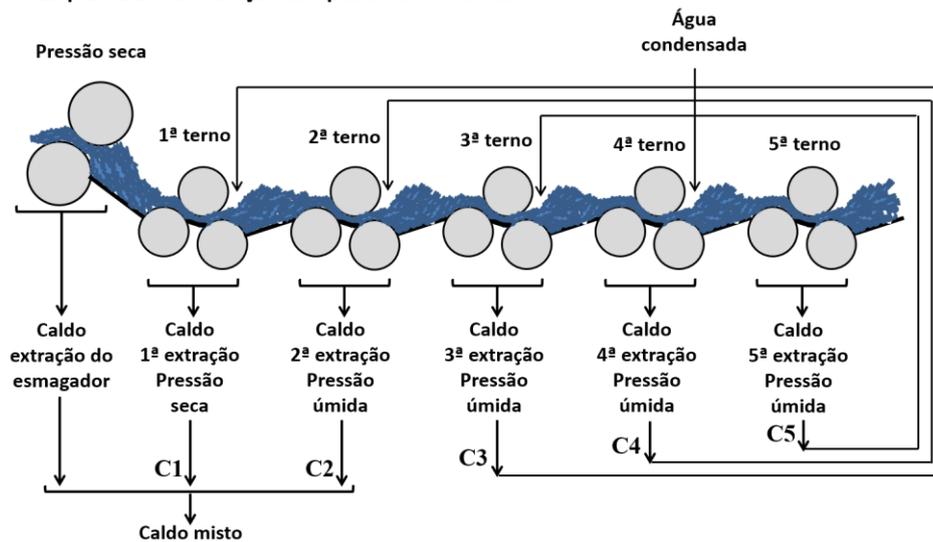


Figura 2.11: Mostra um sistema de embebição composta com 5 ternos de moenda.
Fonte: HUGOT, 1950; LEME JÚNIOR, 1965.

O sistema de embebição representado pelo esquema 4 da Figura 2.12 apresenta eficiência na extração semelhante ao esquema 3. Isto pode ser explicado pela maior vazão de água para que o teor de sacarose residual no bagaço do último terno seja próximo de 1,5%.

Esquema 4 : Embebição composta com 5 ternos.

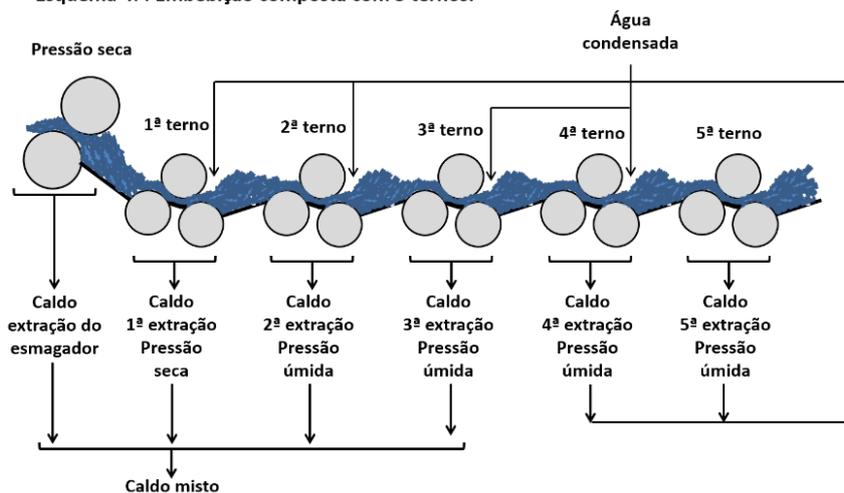


Figura 2.12: Mostra um sistema de embebição composta de duas águas com 5 ternos de moenda.
Fonte: HUGOT, 1950; LEME JÚNIOR, 1965.

Especialistas da área de fabricação de açúcar preferem a embebição composta porque dizem que é preciso menor volume de água para extrair o açúcar do bagaço.

O término da etapa da extração do caldo da cana-de-açúcar na moenda finaliza com a produção do bagaço com o mais baixo teor de sacarose.

2.5 BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

No processo da fabricação do açúcar são produzidos vários subprodutos que tem aplicação no próprio processo de produção que beneficia diretamente à indústria açucareira como o bagaço, torta, melaço e vinhoto. Estes subprodutos têm aplicação imediata e não geram passivo ambiental. O bagaço produzido é destinado à produção de energia, cogeração, torta de filtro (fertilizante no campo); O vinhoto é aplicado no campo como fonte de potássio e o melaço é usado como matéria-prima para produzir álcool.

A energia contida nos combustíveis pode ser quantificada pelo poder calorífico que é a quantidade de calor liberada pela combustão por unidade de massa do combustível que pode ser expressa normalmente em kcal.kg⁻¹.

O poder calorífico é representado de duas formas distintas como o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCI de um combustível é a energia total medida da liberação de calor devido à reação de combustão e subtraída da energia de vaporização da água de umidade do combustível. O PCS é avaliado como o valor da energia obtida como PCI, mais o calor de vaporização da água de umidade do combustível.

O poder calórico de um combustível sólido pode ser estimado teoricamente por várias relações matemática sugerida por diversos autores, sendo necessário conhecer a composição elementar da amostra em carbono (C %), hidrogênio (H %), enxofre (S %) e umidade (U %), (ARGUIMBAU, 1950; HILSDORF, 2004; HUDSON, 1961). Também, pode ser determinado o poder calorífico do bagaço conhecendo-se a fibra (%), açúcares redutores (ARL %), cinzas (%) e umidade (U %) (ARQUED, 1955). Muitos autores sugerem fórmulas que apresentam resultados próximos de valores práticos de combustão determinados com bomba calorimétrica.

$$PCS_{(kcal.kg^{-1})} = \frac{(8100.C + 30000.H - 2600.(O + S))}{100} \quad (2.1)$$

Fonte: ARGUIMBAU, 1950.

$$PCS_{(kcal.kg^{-1})} = \frac{(8070.C + 34550.(H - \frac{O}{8}) + 2248.S)}{100} \quad (2.2)$$

Fonte: HILSDORF, 2004.

$$PCS_{(\text{kcal.kg}^{-1})} = \frac{(8050.C + 34400.(H - \frac{O}{8}) + 2220.S)}{100} \quad (2.3)$$

Fonte: HUDSON, 1961.

$$PCI_{(\text{kcal.kg}^{-1})} = \frac{(4750.F + 3955.S + 3750.ART - 540.U)}{100} \quad (2.4)$$

Fonte: ARQUED, 1955; LEME JÚNIOR, 1965.

Neste contexto, para representar com mais realidade o poder calorífico inferior do combustível, deve ser subtraído as calorias necessárias para evaporar a água livre contida no combustível (GONSALVES, 2006), calculado através da relação matemática 2.5.

$$PCI = PCS - 54.H \quad (2.5)$$

Sendo, C%: Carbono por cento no bagaço; F%: Fibra por cento no bagaço; O%: oxigênio por cento no bagaço; S%: enxofre por cento no bagaço; ARL%: açúcares redutores livres por cento no bagaço; U%: umidade por cento no bagaço.

Considerando como exemplo prática, a amostra de um de bagaço que apresenta sua composição média em carbono C = 47%; hidrogênio H = 6,5%; oxigênio O = 45%; enxofre S = 4,5%; fibra F = 46,5%; ARL = 1,4% e a umidade U variando entre 44 a 54% apresenta o seu PCI = 2183 kcal.kg⁻¹ (ARQUED, 1955).

A Figura 2.13, apresenta o poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS) em kcal.kg⁻¹ de bagaço da cana-de-açúcar calculados em função da umidade (ARQUED, 1955).

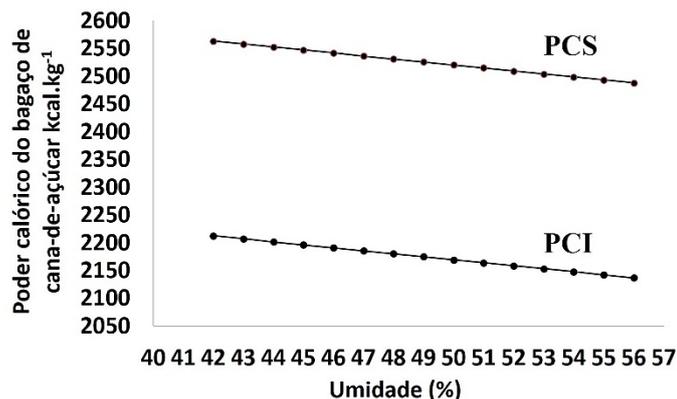


Figura 2.13: Poder calorífico PCS e PCI do bagaço de em função do percentual de umidade.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

2.6 CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O caldo de cana-de-açúcar é uma solução diluída complexa e impura de sacarose. As impurezas se encontram dissolvidas e em dispersão coloidal, formando um líquido opaco, de cor parda a verde escuro, espumoso, viscoso e de reação ácida. Sua composição muda dependendo da variedade genética, amadurecimento, sanidade, condições climáticas, solo, condições de armazenagem após a colheita e das condições operacionais na etapa de extração pelas moendas. Desta forma, o caldo torna-se um produto impróprio ao uso direto para a fabricação do açúcar.

2.6.1 Composição do caldo da cana-de-açúcar

Vários açúcares são constituintes do caldo de cana-de-açúcar; porém, só a sacarose, glicose e frutose são de importância para a indústria açucareira. A sacarose é o principal açúcar constituinte do caldo da cana-de-açúcar de interesse da indústria açucareira por ser cristalizável e ter seu nicho no comércio nacional e internacional. A glicose e a frutose também são açúcares de grande interesse da indústria; porém exclusiva como matéria-prima para a produção do álcool.

A cana-de-açúcar sob o ponto de vista tecnológico para a indústria açucareira é composta de fibra e caldo. O caldo extraído da cana-de-açúcar é a matéria prima da indústria açucareira e tem composição variável.

Sua composição média depende da sua condição vegetativa e época certa do seu amadurecimento, corresponde a água de 75 a 82% e os sólidos de 18 a 25%, divididos em açúcares com 15,5 a 24% e não açúcares 1,0 a 2,5% (DELGADO *et al.*, 1971).

A Tabela 2.5 mostra intervalos aproximados das concentrações dos principais componentes sólidos do caldo e da cana-de-açúcar madura e sadia (HAMERSKI 2009).

Tabela 2.5: Mostra os principais componentes do caldo e da cana-de-açúcar madura e sadia.

Componentes do cana-de-açúcar		% (m/m)
	Água	73 – 76
Sólidos totais		24 – 27
	Sólidos solúveis	10 – 16
	Fibra (seca)	11 – 16
Componentes do caldo		% (m/m) em sólidos solúveis
Açúcares		75 – 92
	Sacarose	70 – 88
	Glicose	2 – 4
	Frutose	2 – 4
Sais		3,0 - 4,5
Ácidos orgânicos		1,5 - 5,5
	Ácidos carboxílicos	1,1 – 3
	Aminoácidos	0,5 - 2,5
Outros não açúcares orgânicos		
	Proteínas	0,5 - 0,6
	Amido	0,001 - 0,100
	Gomas	0,30 - 0,60
	Ceras e gorduras	0,05 - 0,15

Fonte: HAMERSKI, 2009.

Todos os componentes presentes no caldo, excluindo os açúcares sacarose, a glucose e a frutose apresentam-se como elementos indesejáveis durante a produção de açúcar (CREMA, 2012; SPENCER, 1932).

Os não açúcares insolúveis que não foram eliminados na etapa da decantação do caldo da cana-de-açúcar são responsáveis pela turbidez do caldo purificado. Também, os não açúcares solúveis prejudicam a etapa da cristalização e diminui o rendimento industrial (CASTRO, 2007; CREMA, 2012).

Os não açúcares são constituídos pelo bagacilho, amido, goma, albumina, proteína, aminoácidos (asparagina, a glutamina e a tirosina), pectina, coloides (polissacarídeos, como dextrana), ceras, graxas, peptídeos, pigmentos naturais (antocianina, carotenos, clorofila, hialantina, sacaretina), fenolatos, polifenóis, lignina, hemicelulose, sais inorgânicos (Cl^- , SO_2 , $(\text{PO}_4)^{-3}$, $(\text{NO}_3)^-$, Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , $(\text{SiO}_4)^{-2}$), sais orgânicos, ácidos orgânicos (aconítico, cítrico, málico, glicólico, mesacônico, tartárico, succínico, fumárico, siríngico, ácidos graxos).

Os sais alcalinos desses ácidos presentes no xarope conferem um efeito melassigênico retardando a velocidade de cristalização da sacarose nos cozimentos.

Os íons Na^+ , K^+ , Cl^- formam produtos solúveis e não precipitam permanecendo até o final do processo de fabricação os quais são encontrados em maiores concentrações no melaço. Substâncias orgânicas e inorgânicas que têm nas estruturas os cátions como o potássio (K^+) e o sódio (Na^+) são prejudiciais à qualidade do caldo da cana-de-açúcar, esses compostos em forma de sais em solução aquosa, quando em presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzem KOH e NaOH ,

respectivamente, aumentando a alcalinidade do caldo, degradando os açúcares redutores (glicose, frutose) e intensificando a cor do caldo decantado. Os principais íons inorgânicos presentes no caldo de cana são Ca^{+2} , P^{+5} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Si^{+4} , Al^{+3} e o ânion Cl^- (PAVÃO, 2012; THAI, 2013).

Os sais formados pelas espécies químicas Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- são solúveis e não precipitam permanecendo até o final do processo de fabricação os quais são encontrados em maiores concentrações no melaço.

Os compostos fosfatados possuem substancial importância no processo de fabricação de açúcar (HONIG, 1974), principalmente no tratamento do caldo da cana-de-açúcar. A presença do íon fosfato expressado em P_2O_5 no caldo exerce papel fundamental no processo de decantação. Caldos contendo teores de P_2O_5 abaixo de 200 mg.L^{-1} são chamados de caldos refratários de difícil floculação que não decantam por completo as impurezas (SANTOS, 2012; HONIG, 1974; HUGOT, 1986 SPENCER, 1932). No processo de clarificação o ácido fosfórico livre reage com a cal produzindo o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) insolúvel, que ao flocular e sedimentar arrastam as impurezas depositando no fundo do decantador. O teor de P_2O_5 no caldo pode variar de $200 - 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ de P_2O_5 . Porém quando menores que 150 mg.L^{-1} são considerados baixos, entre $150 - 500 \text{ mg.L}^{-1}$ são considerados normais, teores maiores do que 500 mg.L^{-1} são considerados altos e que proporciona uma boa decantação está entre 300 a 350 m.L^{-1} (HONIG, 1974; MARTINS, 2004).

A presença de amoníaco (NH_4OH) nas águas condensadas da evaporação é devida decomposição em meio alcalino de aminoácidos presentes no caldo de cana (ARAÚJO, 2007; ALBUQUERQUE, 2011).

A cana-de-açúcar quando, doentes, não maduras, atacadas por insetos (diatrea, castnias), cortadas de vários dias (acidez artificial e microbiana) e queimadas apresentam um caldo com alta acidez (UMEBARA, 2010). A decomposição da sacarose em açúcares redutores resulta em perdas no processo industrial e intensificam a cor escura do caldo.

2.6.1.1 Acidez do caldo da cana-de-açúcar

Os ácidos orgânicos não nitrogenados, embora presentes em pequena proporção no caldo da cana-de-açúcar, são responsáveis pelos valores do pH natural do caldo extraído de cana-de-açúcar madura e sadia, que variam entre 5,2 e 5,4. O pH do caldo da cana-de-açúcar é um indicador químico da qualidade da cana-de-açúcar que pode ser facilmente controlado

quimicamente, mas a presença do polissacarídeo dextrana, indica definitivamente uma cana-de-açúcar com estado impróprio à fabricação do açúcar (ALBUQUERQUE, 2011; FAVERO, 2011, 2014; HAMERSKI, 2009; 2014). O caldo *in natura* de cana-de-açúcar madura sadia pode apresentar pH entre 4,7 a 5,6 (HAMERSKI, 2009; PRADO, 2007), valores que na prática não estão fora da realidade, pois os fatores de origem solo, adubação, edafo-climáticos e genéticos têm influência sobre a composição da cana-de-açúcar. Como consequência, tem-se um caldo situado dentro dos limites de uma faixa de pH mais larga.

O baixo pH ácido do caldo da cana-de-açúcar *in natura* deve-se em parte à elevada concentração de ácido aconítico, que se encontra mais concentrado do que todos os outros ácidos combinados, com teores entre 0,6 a 2% na base seca com média de 1,1% e menos de 10% do aconitato solúvel é removido durante o tratamento do caldo (REECE, 2003).

Os valores das concentrações apresentados na Tabela 2.6 para os ácidos láctico e acético são aqueles que correspondem ao estado natural do caldo de cana-de-açúcar madura e sadia. Estes valores podem aumentar de três a quatro vezes em caldos submetidos a condições de calagem, devido à hidrólise dos grupos acetila da hemicelulose provenientes do bagaço presente no caldo, em condições alcalinas (FAVERO, 2011).

O ácido láctico é um metabólito de bactérias mesofílicas, como *Bacillus*, que é também um indicador da condição de higiene do processo. Os valores aceitáveis de ácido láctico são de aproximadamente 300 mg.L⁻¹ sobre a matéria seca, enquanto valores acima de 1500 mg.L⁻¹ sobre a matéria seca são relatados na literatura como caldos infectados (FAVERO, 2011).

2.6.1.2 Composição dos ácidos orgânicos presentes no caldo da cana-de-açúcar

Vários são os ácidos orgânicos que interferem sobre a eficiência da decantação das impurezas do caldo da cana-de-açúcar. Os ácidos citados na Tabela 2.6 têm influência na qualidade do caldo tratado, do xarope e da formação dos cristais durante o cozimento.

O ácido trans-aconítico é o mais importante das suas formas isoméricas, está na proporção de 84% de todos os outros ácidos presente no caldo da cana-de-açúcar (GUTIERREZ, 1989).

A Tabela 2.6, apresenta as composições médias dos ácidos orgânicos não nitrogenados presentes no caldo da cana-de-açúcar.

Tabela 2.6: Ácidos orgânicos não nitrogenados do caldo da cana-de-açúcar.

	Ácido	Concentração (mg.L ⁻¹ /matéria seca)
Natural	Oxálico	40-200
	Cítrico	900-1800
	Tartárico	10-180
	Málico	1200-1800
	Aconítico	5000-8000
	Succínico	100-200
Formado durante o processo	Glicólico	Traços-150
	Lático	250-670
	Acético	200-300

Fonte: FAVERO, 2011.

2.6.1.2.1 Características químicas dos ácidos orgânicos presentes no caldo da cana-de-açúcar

Os ácidos presentes no caldo da cana-de-açúcar influenciam no pH e determinam as condições reacionais da clarificação. Vários destes ácidos, após o caldo da cana-de-açúcar ser dosado com o leite de cal (Ca(OH)₂) são eliminados pela decantação como sais insolúveis de cálcio; enquanto outros sais são apenas neutralizados e continuam solúveis no caldo tratado.

2.6.1.2.1.1 Ácido oxálico

O ácido oxálico é um di-ácido encontrado no reino vegetal, animal e bacteriano fazendo parte do ciclo de Krebs, em estado de oxalato. Tem fórmula química molecular C₂H₂O₄ com massa molar igual a 90,036 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é etanodioico. A 10°C se dissolve em 15 partes de água, é muito solúvel em álcool e éter (CALVET, 1943). Suas constantes de ionização são K₁ = 2,4 x 10⁻² e k₂ = 5,4 x 10⁻⁵ à 25°C (VOGEL, 1979; 1981). Sendo, vários sais metálicos insolúveis que podem ser removidos por decantação.

2.6.1.2.1.2 Ácido cítrico

O ácido cítrico é um tri-ácido encontrado em abundância no reino vegetal, animal e bacteriano em estado livre e formando sais de potássio e cálcio. Tem fórmula química molecular C₆H₈O₇ com massa molar igual a 192,124 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) correspondente é metiloico-3-pentanol-3-dioico. Cristaliza com uma molécula de água, sua solubilidade em água é de 1,3333 x 10⁶ mg.L⁻¹ à 25°C, 2,0 x 10⁶ mg.L⁻¹ à 100°C, 6,67 x 10⁴ mg.L⁻¹ à 10°C, é muito solúvel em álcool e éter (CALVET, 1943; PUIG, 1939). Suas constantes de ionização são K₁ = 8,7 x 10⁻⁴, k₂ = 1,8 x 10⁻⁵ e k₃ = 4,0 x 10⁻⁶ à 25°C (ADOLPH, 1961; PILA, 1980).

2.6.1.2.1.3 Ácido tartárico

O ácido tartárico ou tártrico é um di-ácido encontrado em abundância no reino vegetal. Na vinhaça está livre e como sais de bitartarato de potássio e cálcio. Sua fórmula química molecular igual a $C_4H_6O_6$ com massa molar igual a 150,088 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é butano-diol-dioico. Sua solubilidade em água é $1,36 \times 10^6$ mg.L⁻¹ à 22°C, no álcool de 80% é $4,9 \times 10^6$ mg.L⁻¹ a 15°C (CALVET, 1943; PUIG, 1939). Suas constantes de ionização são $K_1 = 9,6 \times 10^{-4}$ e $k_2 = 2,9 \times 10^{-5}$ à 25°C (ADOLPH, 1961; VOGEL, 1979; 1981).

2.6.1.2.1.4 Ácido málico

O ácido málico é um di-ácido encontrado nos sucos dos frutos. Existe em três isômeros, porém o único importante é o normal butanol-dioico, tem fórmula química molecular $C_4H_5O_5$ com massa molar igual a 133,080 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é butano-2-ol-dioico. É muito solúvel em álcool e pouco solúvel em éter. Suas soluções aquosas são levogiras, que em presença de ácidos minerais o convertem em dextrógiro (CALVET, 1943; PUIG, 1939). Suas constantes de ionização são $K_1 = 4,0 \times 10^{-4}$ e $k_2 = 9,0 \times 10^{-6}$ (ADOLPH, 1961).

2.6.1.2.1.5 Ácido aconítico

O ácido aconítico é um tri-ácido insaturado com uma dupla ligação entre carbonos que existe nas formas cis e trans. Quando em solução, a forma trans sofre muita rotação passando à forma cis até atingir o equilíbrio (REECE, 2003; ZAPATA, 2007). Tem fórmula química molecular $C_6H_6O_6$ e massa molar igual a 174,108 u.m.a. Seu nome oficial (IUPAC) é metiloico-3-penteno-trioico. Pode ser obtido sinteticamente por desidratação do ácido cítrico pela ação do ácido sulfúrico concentrado e extraído com facilidade dos vegetais. É um sólido com tonalidade amarela que em condições ambientais funde a 186°C. É corrosivo, solúvel em água, álcool, éter. Sua solubilidade em água aumenta com a temperatura sendo $1,86 \times 10^5$ mg.L⁻¹ a 13°C para $1,107 \times 10^6$ mg.L⁻¹ a 90°C (CALVET 1943; REECE, 2003; ZAPATA, 2007). Suas constantes de ionização ácida são $K_1 = 1,585 \times 10^{-3}$, $k_2 = 3,46737 \times 10^{-5}$ e $k_3 = 5,01187 \times 10^{-7}$ foram calculadas a partir dos seus $KPs_1 = 2,8$; $KPs_2 = 4,46$; $KPs_3 = 6,3$ respectivamente (ZAPATA, 2007). Precipita na forma de dois sais, sendo o cis $Ca_3(H_3C_6O_6).3H_2O$ o mais solúvel apresentando solubilidade cerca de $1,5 \times 10^4$ - $1,7 \times 10^4$ mg/100g de água a 25° C; enquanto na forma de $CaMg(H_3C_6O_6)_2.6H_2O$ apresenta solubilidade de $1,3 \times 10^4$ - $1,5 \times 10^4$ mg/100g a 25°C

(HONIG, 1963). Desses dados aproximados, pode-se calcular seus produtos de solubilidade médios, para o $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{PS} = 5,020 \times 10^{-6}$ (mols/L⁻⁵) e $\text{CaMg}(\text{H}_3\text{C}_6\text{O})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{PS} = 3,055 \times 10^{-6}$ (mols/L⁻⁵).

O ácido aconítico atua de forma semelhante ao ácido cítrico no metabolismo da cana-de-açúcar. Esta semelhança da atividade metabólica na cana-de-açúcar pode ser devido a semelhança da estrutura química dos dois ácidos, que diferenciam somente por uma hidroxila presente no ácido cítrico no segundo carbonano (REECE, 2003; ZAPATA, 2007).

A solubilidade dos sais dos ácidos orgânicos são suficientemente altas e promovem quantidades elevadas que permanecem dissolvidos na solução e são acumulados no melaço, tornando o melaço uma possível fonte para a recuperação de ácido aconítico para fins comerciais (HONIG, 1963; REECE, 2003).

Os ácidos orgânicos contribuem para a formação de substâncias melasigênicas no processo de fabricação de açúcar. Reage com os açúcares formando substâncias que inibem a cristalização da sacarose (REECE, 2003).

O método usado no tratamento do caldo tem um efeito significativo na quantidade removida do ácido aconítico. O tratamento de clarificação com dupla carbonatação remove 78,8% da quantidade total de ácido aconítico, enquanto a decantação remove 73,8%, fosfatação por adição de superfosfato de cálcio remove 10,2%, fosfatação (ácido fosfórico e leite-de-cal) remove 18,7% e sulfitação remove 16,3% (REECE, 2003).

2.6.1.2.1.6 Ácido succínico

O ácido succínico é um di-ácido e tem fórmula química molecular é igual $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ com massa molar igual a 118,088 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é butano-dioico. É solúvel em água, álcool e pouco solúvel em éter. Suas constantes ácidas de ionização são $K_1 = 6,2 \times 10^{-5}$ e $k_2 = 2,3 \times 10^{-6}$ à 25°C (BORGES, 2011).

2.6.1.2.1.7 Ácido glicólico

O ácido glicólico é um mono-ácido que tem fórmula química molecular é $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$ com massa molar igual a 91,044 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é etanol-oico ou 2-ol-etanoico. Suas soluções aquosas têm consistências de xarope quando concentradas (CALVET, 1943; PUIG, 1939). Suas constantes de ionização são $K_1 = 1,52 \times 10^{-4}$ à 25°C (ADOLPH, 1961).

2.6.1.2.1.8 Ácido láctico

O ácido láctico é um mono-ácido que tem fórmula química molecular é $C_3H_6O_3$ com massa molar igual a 90,078 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) correspondente é α -hidróxi-propanoico. Pode ser produzido pela ação da cal sobre os açúcares redutores do caldo durante a clarificação ou pela ação de microrganismo como o *Oidium lactis* e *Bac. Lacticus* (SPENCER, 1932). Estudos mostram que o *Lactobacillus amylophilus* comparado a outras espécies de *Lactobacillus* citado na literatura pode fermentar diretamente amido produzindo ácido láctico L(+) por fermentação submersa. O *Lactobacillus amylophilus* mostrou eficiência amilolítica mais alta, o que pode levar à eliminação do amido pela sacarificação com alta eficiência na produtividade (CAPELLARI, 2010). Essa atividade do lactobacilo pode explicar altas polarização do caldo (aumento da concentração da glicose) com incompatíveis teores de sacarose. Também, característica esta do microrganismo, que pode ter aplicação na indústria do açúcar, na etapa do tratamento do caldo da cana-de-açúcar. Sua constante de ionização é $K_1 = 1,387 \times 10^{-4}$ à 25°C (ADOLPH, 1961).

2.6.1.2.1.9 Ácido acético

O ácido acético é um mono-ácido encontrado nos vegetais. Sua fórmula química molecular é $C_2H_4O_2$ com massa molar igual a 60,052 u.m.a. e seu nome oficial (IUPAC) é etanoico. Pode ser produzido por via química e fermentação microbiologia de líquidos açucarados pelos *Acetobacter* (CALVET, 1943; PUIG, 1939). Sua constante de ionização é $K_1 = 1,753 \times 10^{-5}$ à 25°C (ADOLPH, 1961; PILA, 1980).

2.6.1.3 Sais de cálcio insolúveis dos ácidos orgânicos produzidos na caleação do caldo da cana-de-açúcar

Os sais de cálcio oxalato, tartarato e aconitato formados pela caleação do caldo da cana-de-açúcar são poucos solúveis, o que faz aumentar o teor de sólidos totais insolúveis facilitando a decantação. A solubilidade desses sais deve ser menor em solução aquosa de substâncias orgânicas, comparadas exclusivamente com a solubilidade quando em solução aquosa. O oxalato de cálcio (CaC_2O_4) tem massa molar igual a 128,10 u.m.a., $kps = 2,6 \times 10^{-9}$ à 25°C e solubilidade igual a 0,0067g/L (0,0065g/L calculado) (OLIVEIRA *et al.*, 2003) e tartarato de

cálcio ($\text{CaC}_2\text{H}_2\text{O}_6$) tem massa molar igual a 188,152 u.m.a., $k_{ps}=7,7 \times 10^{-7}$ à 25°C e 0,00087g/L (calculado) (PAULINO, 2013).

O ácido orgânico natural de maior interesse na fabricação do açúcar da cana-de-açúcar é o ácido aconítico por intensificar cor ao açúcar. O que merece ser comentado como sal. O ácido aconítico forma sais complexos de cálcio e magnésio. As propriedades desses sais mostram que uma solução aquosa a 1% do sal de cálcio na forma hexa-hidratado, quando aquecida à 80°C , é transformada para a forma tri-hidratado menos solúvel. O sal de magnésio hexa-hidrato é menos solúvel do que qualquer outra forma de sal de cálcio e é formado mais rapidamente com o aquecimento. Substâncias amorfas precipitadas apresentam características semelhantes de tornarem-se menos solúvel em soluções aquosa aquecidas e o retorno gradual à forma hexa-hidratado mais solúvel. A solubilidade destes sais são menores em solução de açúcar do que em água. A solubilidade do aconitato de cálcio quando em soluções aquosas de concentrações igual a 1%_(m/m) passa para 0,2%_(m/m) quando adicionado açúcar até proporção igual a 50%_(m/m) a 27°C (REECE, 2003).

2.6.1.4 Compostos nitrogenados do caldo da cana-de-açúcar

O nitrogênio é encontrado no caldo de cana-de-açúcar, principalmente sob a forma de aminoácidos (30,5% do total de N) e amidas (24,1% do total de N), existindo menores quantidades de proteínas e outros compostos, como nitratos (17,8% do total de N). Dentre as proteínas, destacam-se a albumina (9,5% de N), nucleínas (6,3% de N) e albuminoses (5,3% de N). O comportamento desses componentes na clarificação é evidenciado por uma eliminação quase total das proteínas, o que praticamente não ocorre com os aminoácidos livres e as amidas (FAVERO, 2011). A Tabela 2.7 apresenta a composição em aminoácidos do caldo de cana-de-açúcar.

Tabela 2.7: Composição de amidas e aminoácidos no caldo da cana-de-açúcar.

Composto		Proteína % desidratada
Aminoácidos	Asparto	0,06
	Glutamato	0,08
	Alanina	0,05
	Valina	0,04
	Aminobutírico	0,03
	Treonina	0,04
	Isoleucina	0,03
	Glicina	0,04
	Outros	<0,03

Fonte: FAVERO, 2011.

As albuminas são constituintes nitrogenados do caldo mais facilmente eliminados, pois, pela simples ação do calor desnaturam, coagulam e precipitam. A permanência das proteínas no meio líquido, após a alcalinização, é prejudicial, pois tais compostos atuam como estabilizador dos coloides, fazendo com que a matéria orgânica permaneça em suspensão turvando o meio líquido (FAVERO, 2011; 2014).

2.6.1.5 Açúcares presente no caldo da cana-de-açúcar de interesse à indústria açucareira

A palavra açúcar tem sua origem primitiva no termo sânscrito *sharkara* que significa "grão", "areia grossa". Chegou à língua portuguesa provavelmente pelos árabes com a palavra *al zukkar* (TERENCIO, 2006).

Os açúcares sacarose, glicose e frutose quando em solução têm a propriedade de desviar o plano da luz polarizada. Quando o desvio é para a direita o é chamado de dextrogiro e para a esquerda é chamado de levogiro.

A solução pura de açúcar que apresenta o desvio da luz polarizada permite determinar a rotação específica do açúcar pela relação 2.8 seguinte (ARQUED, 1955):

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d} \quad (2.8)$$

Como a concentração é dado pela relação $c = p \cdot d$, conhecida a rotação específica da solução pura de açúcar, é possível calcular a sua concentração pela relação seguinte (ARQUED, 1955):

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} \quad \therefore$$

Ou:

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot [\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}} \quad (2.9)$$

Sendo, $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$: Rotação específica da sacarose; $66,5^\circ$; α : grau do ângulo do desvio da luz polarizada; l : comprimento do tubo polarimétrico, cm; c : concentração (%_{m/v}), g.cm⁻³; p : massa do açúcar, g; d : massa específica da solução do açúcar, (g.cm⁻³).

Os açúcares sacarose, glicose e frutose apresentam várias propriedades físicas e químicas de grande interesse para a indústria açucareira. Algumas propriedades tais como o desvio da luz polarizada, ação da temperatura, efeito do pH ácido e alcalino, são aplicadas como parâmetros de controle do processo de fabricação do açúcar.

A sacarose é o açúcar de maior interesse na indústria açucareira, o que exige do processo maior controle e rigidez dos parâmetros de fabricação, não permitindo grandes flutuações, garantindo desta forma um processo eficiente, com baixas perdas por inversão da sacarose.

Os açúcares glicose e frutose, quando em meio alcalino e aquecidos a temperatura próximas a 100°C, são decompostos produzindo substâncias de cor intensa e que podem interferir negativamente na morfologia final dos cristais de sacarose (LIMA, 2012).

É provável que os complexos formados pela reação dos açúcares redutores com os aminoácidos quando o meio é aquecido, sejam a causa da intensificação da cor do caldo da cana-de-açúcar durante o tratamento; pois, caldos tratados com resinas trocadoras de íons para a remoção de aminoácidos revelam menor cor do caldo (HONIG, 1974).

2.6.1.5.1 Sacarose

A sacarose é o açúcar mais importante dos dissacarídeos e consumido como alimento no mundo. Tem fórmula molecular igual a C₁₂H₂₂O₁₁ e massa molar aproximada de 342,2965 u.m.a. É composta quimicamente formado por uma molécula de D-glicose e D-frutose ligados pelo C1 da glicose e C2 da frutose. Não possui o grupo carbonila livre e por isso é simultaneamente glucosídeo e frutosídeo. Não reduz o reativo de Fehling. Seu nome químico IUPAC é β-Fructofuranosídeo-D de α-Glicopiranosídeo ou α-Glucopiranosídeo-D de β-Fructofuranosídeo-D (MORRISON, 1973; 2002). Desvia a luz polarizada da raia (D) do sódio para a direita, apresentando o seu valor do ângulo de rotação específica de $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +66,5^\circ$ (ARQUED, 1955). A Figura 2.14 representa sua estrutura cíclica piranosídica e furanosídica da sacarose.

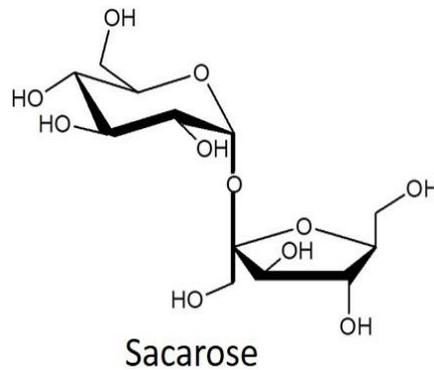


Figura 2.14: Representa a estrutura da sacarose na forma cíclica β -Frutofuranosídeo-D de α -Glicopiranosídeo-D ou α -Glicopiranosídeo-D de β -Frutofuranosídeo-D.

Fonte: BOYD, 1973

A Figura 2.15 mostra o perfil gráfico do comportamento da rotação específica em função da concentração da solução de sacarose.

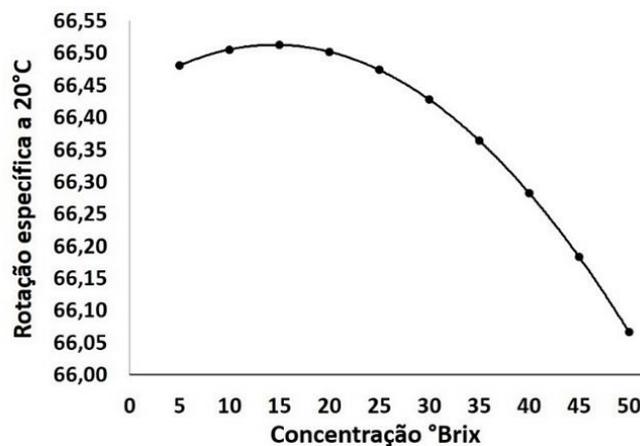


Figura 2.15: Representa rotação específica em função da concentração da solução de sacarose em condições ambiente.

Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

Tem ponto de fusão de 160°C , quando aquecida até 210°C , perde água transformando-se em caramelo, aquecida acima de 210°C decompõe-se em ácido oxálico e diversos produtos com formação de carbono. Sua densidade corresponde a de $1,606$ a $1,632\text{g/cm}^3$ a 15°C (CALVET, 1942). A frio, é insolúvel em éter e em álcool, porém em álcool quente forma solução de concentração máxima de 1,25%. A sacarose é facilmente hidrolisada em meio ácido ou simplesmente pela ação do calor em suas soluções diluídas produzindo quantidades equimolar de 1mol de glicose (dextrose) e 1mol de frutose (levulose), essa reação também é chamada de inversão (CALVET, 1942; SPENCER, 1932; ARQUED, 1955; HONIG, 1974).

A sacarose em meio alcalino reage com os cátions das bases formando sacaratos. Reage com o hidróxido de cálcio produzindo o mono-sacarato, o di-sacarato de cálcio e o tri-sacarato de cálcio, respectivamente a 1mol, dois mols e três mols de hidróxido de cálcio (SPENCER, 1932; ARQUED, 1955)

O mono-sacarato de cálcio ($C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$), o di-sacarato de cálcio ($C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$) e o tri-sacarato de cálcio ($C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO.4H_2O$) em solução aquosa é facilmente oxidado pela ação do oxigênio, bastando-se passar uma corrente de ar através da solução aquecida. O que é comprovado pela produção de sais de cálcio, perda de alcalinidade e aumento da cor da solução (ARQUEDE, 1955).

O mono-sacarato de cálcio é formado quando 1 mol de sacarose reage com 1 mol do $Ca(OH)_2$, ligando-se com o cátion $(CaOH)^+$ com os carbonos das posições 1.

A Figura 2.16 mostra a possível estrutura química plana do mono-sacarato de cálcio.

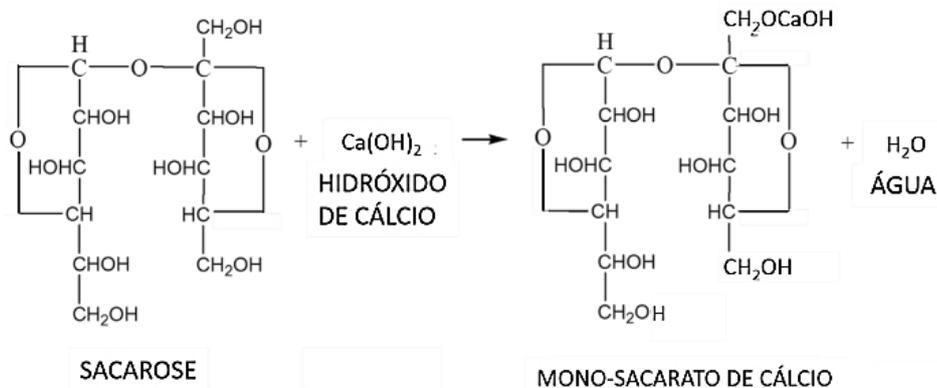


Figura 2.16: Representa a estrutura da fórmula química plana do mono-sacarato de cálcio.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

O di-sacarato de cálcio é formado quando 1 mol de sacarose reage com 2 mols do $Ca(OH)_2$, ligando-se com o cátion $(CaOH)^+$ com os carbonos das posições 1 e 2. A Figura 2.17 mostra a possível estrutura química plana do di-sacarato de cálcio.

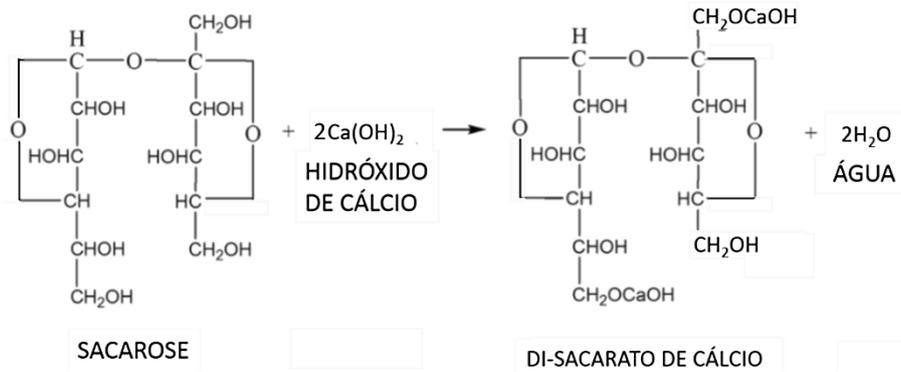


Figura 2.17: Representa a estrutura da fórmula química plana do di-sacarato de cálcio.
 Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

O tri-sacarato de cálcio é formado quando 1 mol de sacarose reage com 3 mols do Ca(OH)_2 , ligando-se com o cátion $(\text{CaOH})^+$ com os carbonos das posições 6, 1 e 6.

A Figura 2.18 mostra a possível estrutura química plana do tri-sacarato de cálcio.

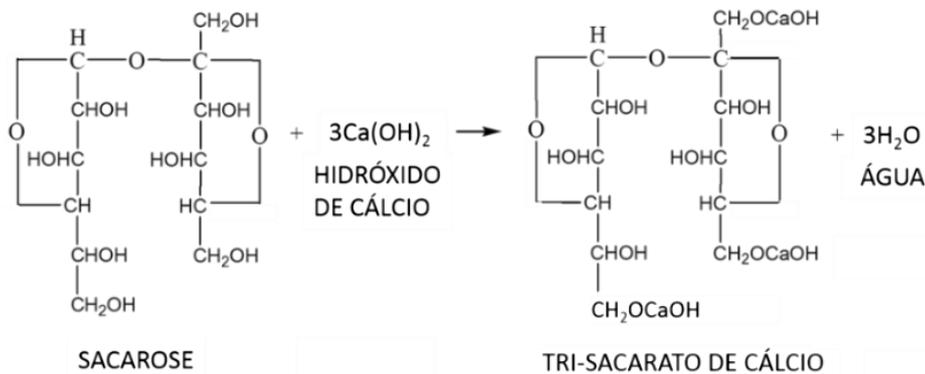


Figura 2.18: Representa a estrutura da fórmula química plana do tri-sacarato de cálcio.
 Fonte: CALVET, 1944; TERCENIO DOS SANTOS, 2006.

As soluções aquosas concentradas de sacarose tem consistência de xarope e sua composição pode ser expressa em função da temperatura.

A Figura 2.19 mostra os valores da solubilidade em %_(m/m) da sacarose em água determinada em função da temperatura.

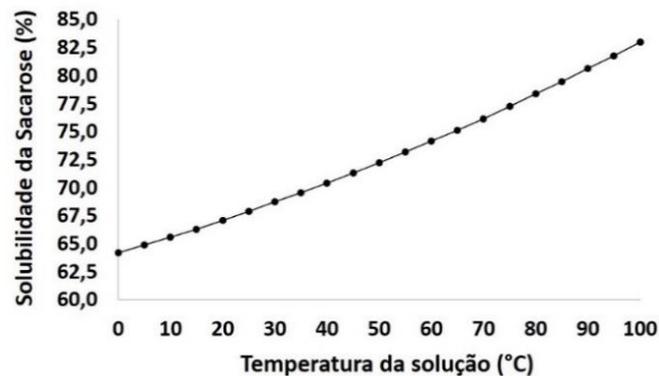


Figura 2.19: Mostra o perfil da curva de solubilidade da sacarose %(m/m) em água em função da temperatura da solução.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

As soluções aquosas saturadas de sacarose sua composição pode ser expressa em função da temperatura. Medidas realizadas (SPENCER, 1932) em termos do teor de sacarose em solução aquosa, permitiram estabelecer uma correlação entre a solubilidade do açúcar e a temperatura. O coeficiente de solubilidade da sacarose em solução de etanol apresenta característica definida que pode ser usada na indústria do açúcar (S, porcentagem em massa/massa) em função da temperatura foi expresso pela Equação 2.10:

$$S (\%_{(m/m)}) = 0,1877.T + 63,343 \quad (2.10)$$

Sendo, as variáveis das correlações identificadas como S: Quantidade de sacarose %(m/m) em solução aquosa; T: temperatura grau Celsius.

A sacarose apresenta solubilidade variável em solução aquosa contendo álcool etílico em diferentes concentrações na temperatura de 17,5°C.

Esta propriedade é de grande importância e pode ser aplicada na etapa da lavagem do açúcar na centrifugação. Tendo-se como benefício maior eficiência das centrífugas, na lavagem do açúcar, obtendo-se menor quantidade de açúcar diluído no mel.

A Figura 2.20 representada o perfil da curva de solubilidade da sacarose em solução etílica em função da concentração do etanol.

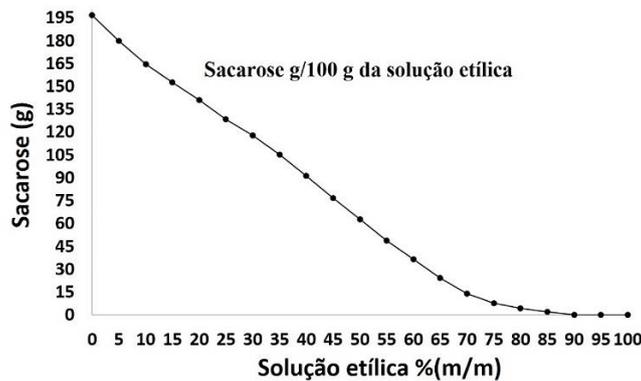
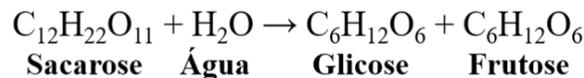


Figura 2.20: Mostra o perfil da curva de solubilidade da sacarose % (m/m) em função da concentração de etanol em solução aquosa.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

A hidrólise (inversão) da sacarose ocorre lentamente quando diluída em água e rapidamente quando em solução ácida e aquecida. A reação de hidrólise pode ser representada conforme a equação química:



A velocidade da reação de hidrólise da sacarose depende do tipo do ácido usado como catalisador.

A Tabela 2.8 apresenta várias constantes de hidrólise K_h , deduzidas experimentalmente para diferentes ácidos, que atuaram como catalisador durante uma hora de reação, na concentração de 0,5 molar em solução de sacarose a 50% (m/m) na temperatura de 25°C que foram comparados entre si sua força ácida na hidrólise da sacarose.

Tabela 2.8: Constante de hidrólise K_h da sacarose em função do tipo do ácido.

Ácidos	Constante de Hidrólise K_h	Ácidos	Constante de Hidrólise K_h
Clorídrico	100,00	Malônico	3,08
Nítrico	100,00	Cítrico	1,72
Sulfúrico	53,60	Fórmico	1,53
Oxálico	18,57	Málico	1,27
Sulfuroso	15,16	Lático	1,07
Fosfórico	6,21	Acético	0,40

Fonte: ARQUED, 1955 e SPENCER, 1932.

A concentração da sacarose em solução aquosa diminui com a evolução da reação da hidrólise produzindo uma mistura equimolar de glicose e frutose. A cinética de hidrólise corresponde a lei de reação de primeira ordem, conforme a equação diferencial:

$$\frac{-dC_{\text{Sac}(f)}}{dt} = k_h C_{\text{Sac}(i)} \quad \therefore$$

$$\int_{C_{\text{Sac}(i)}}^{C_{\text{Sac}(f)}} \frac{-dC_{\text{Sac}(f)}}{C_{\text{Sac}(i)}} = k_h \cdot t \quad \therefore$$

A constante de hidrólise k_h da sacarose é representada conforme a lei da cinética de primeira ordem pela relação seguinte 2.11:

$$k_h = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{\text{Sac}(i)}}{C_{\text{Sac}(f)}} \right) \quad (\text{tempo}^{-1}) \quad (2.11)$$

Ou:

$$k_h = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{\text{Sac}(i)}}{(C_{\text{Sac}(i)} - C_{\text{Sac}(f)})} \right) \quad (\text{tempo}^{-1}) \quad (2.12)$$

A concentração da sacarose pode ser determinada durante a diminuição da concentração de hidrólise representada conforme a relação matemática 2.13:

$$C_{\text{Sac}(f)} = C_{\text{Sac}(i)} \cdot e^{-k_h \cdot t} \quad (2.13)$$

Sendo, k_h : Constante de hidrólise da sacarose (tempo^{-1}); t : tempo decorrido da reação de hidrólise; $C_{\text{Sac}(i)}$: concentração inicial da sacarose no tempo t ; $C_{\text{Sac}(f)}$: concentração final da sacarose no tempo t ; $C_{\text{Sac}(h)}$: concentração da sacarose hidrolisada no tempo t .

A taxa de reação da velocidade ($\text{mol} \cdot \text{tempo}^{-1}$) de hidrólise da sacarose é inversamente proporcional ao pH da solução e diretamente a temperatura que varia com a concentração da sacarose no instante (t), temperatura da reação, natureza do ácido e pode ser estimada pela lei da cinética de primeira ordem conforme a equação diferencial, (ARQUED, 1955; BAIKOW, 1967; 1982; SPENCER, 1932 ;ZURITA, 2008):

$$\frac{dC_{\text{Sac}(f)}}{dt} = -K \cdot [C_{\text{Sac}(i)}]^S \cdot [H_2O]^a \cdot [H^+]^h \quad (2.14)$$

Vários autores que estudaram essa reação concordam que se trata da reação de pseudo primeira ordem, ou seja, o valor do expoente “h” da equação 2.14 é igual a 1.

Considerando-se a alta concentração da água, o número de mols é constante e o ácido usado como catalisador na reação também é constante o número de mols, logo a velocidade de reação pode ser representada conforme a relação matemática:

$$v = K_h \cdot (C_{\text{Sac}(i)} - C_{\text{Sac}(f)}) \quad (\text{mols. tempo}^{-1}) \quad (2.15)$$

A energia de ativação E_a de uma reação pode ser determinada pela equação de Arrhenius, conforme a equação exponencial:

$$k_h = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (2.16)$$

Sendo, A: fator de frequência (s^{-1}); E_a = energia de ativação em $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; R = constante universal dos gases = $8,314472 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T_1 e T_2 = temperatura ($^{\circ}K$); k_{h1} = constante cinética de hidrólise na temperatura T_1 ; ($\text{mols} \cdot t^{-1}$); k_{h2} = constante cinética de hidrólise calculada para a temperatura T_2 ; ($\text{mols} \cdot t^{-1}$).

A energia de ativação da reação da hidrólise da sacarose pode ser determinada se for conhecido duas constantes de hidrólise k_{h1} e k_{h2} em temperaturas distintas T_1 e T_2 , respectivamente, conforme a relação:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{K_{h2}}{K_{h1}}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (2.17)$$

Determinado a energia de ativação da reação da hidrólise da sacarose em condições experimentais conhecidas, podemos estimar uma nova constante cinética de hidrólise k_h correspondente a qualquer outra temperatura, conforme a relação:

$$K_{h2} = K_{h1} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)} \quad (2.18)$$

Vários estudos sobre a cinética da hidrólise referente a inversão da sacarose foram realizados para a aplicação na indústria açucareira, principalmente referente a fabricação do açúcar cristal. Experimentos realizados mostram a influência dos parâmetros temperatura e pH na cinética da hidrólise da sacarose em solução aquosa (HUGOT, 1950, 1969, 1974 e 1986; ZURITA, 2008).

Os valores dos percentuais de hidrólise da sacarose mostram o quanto é importância o controle do pH e da temperatura durante o processo de decantação do caldo.

A Figura 2.21 representa a relação da porcentagem de sacarose invertida em função do pH em determinada temperatura.

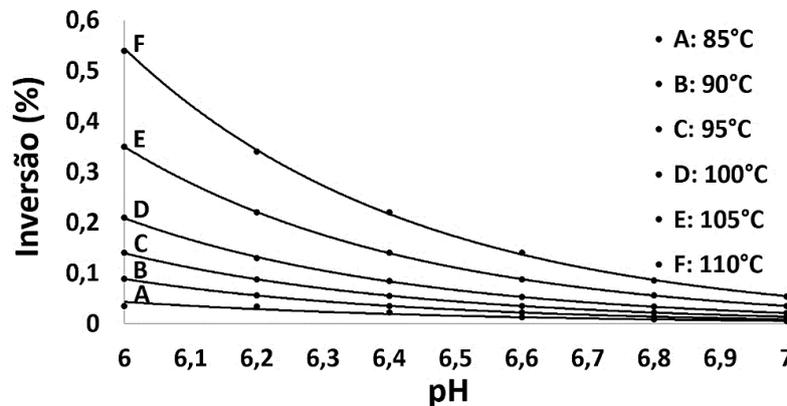


Figura 2.21: Inversão da sacarose % em função do pH em determinada temperatura.
Fonte: ARQUED, 1955; HONIG, 1974; HUGOT, 1950, 1969, 1974, 1986.

2.6.1.5.2 Açúcares redutores do caldo da cana-de-açúcar

Os açúcares redutores especificamente a glicose e a frutose são os principais monossacarídeos encontrados no caldo de cana-de-açúcar. A fórmula molecular de ambos açúcares é $C_6H_{12}O_6$, entretanto difere em sua conformação estrutural, onde a glicose possui um anel contendo 6 átomos de carbono chamado de piranose, enquanto a frutose só possui um anel contendo 5 átomos de carbono chamada de furanose (LIMA, 2012), esses açúcares são muito solúveis em água.

Esses açúcares monossacarídeos possuem a capacidade de reduzir o óxido de cúprico (CuO) a óxido cuproso (Cu_2O) do reativo de Fehling.

A principal influência desses açúcares redutores no processamento do caldo de cana-de-açúcar é devido aos efeitos dos produtos de sua decomposição, que formam compostos de cor

escuras intensas, complexos de condensação coloidal e substâncias melancigênicas, como o ácido aspártico reagem produzindo compostos de cor (reação de Maillard) que podem interferir negativamente na morfologia final dos cristais de sacarose (HONIG, 1953; LIMA, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Quando em solução aquosa alcalina e proporções diferentes, sofrem mutarrotação em sua estrutura produzindo uma mistura em equilíbrio em proporções aproximadamente iguais de D-glicose, D-frutose e D-manose (LEHNINGER, 1980). A composição destes açúcares influenciam nos resultados polarimétrico do teor de sacarose na fabricação alterando os rendimentos da indústria.

Essa ocorrência é muito comum durante o tratamento do caldo na etapa da caleação do caldo na produção do açúcar. A mistura dos três açúcares em equilíbrio corresponde a uma rotação específica polarimétrica positiva do caldo, o que deve influenciar o resultado da leitura da Pol (%) na determinação do teor de sacarose.

Reagem com o hidróxido de cálcio produzindo glicosato de cálcio e frutosato de cálcio. Em meio alcalino com pH maior do que 8,0 e temperatura acima de 100°C produzem substâncias de cor escura. São facilmente metabolizada pelos microrganismos e especialmente fermentada pelo *Saccharomyces cerevisiae* produzindo etanol (CALVET, 1943).

2.6.1.5.2.1 D-Glicose

A D-glicose é um monossacarídeo das hexoses pertencentes a classe das aldoses. Seu nome pela nomenclatura IUPAC é hexano-pentol-al ou hexanal-pent-ol (CALVET, 1943). Tem vários nomes químicos que depende de sua representação estrutural como D-glicose, α -D-glicopiranosose, β -D-glicopiranosose e dextrose. Cristaliza em duas formas isoméricas que apresentam distintos pontos de fusão igual a 146°C com rotação específica de $[\alpha]_D^{20^\circ C} = 112,2^\circ$ que corresponde a α -D-glicose e ponto de fusão igual a 150°C com rotação específica de $[\alpha]_D^{20^\circ C} = 18,7^\circ$ que corresponde a β -D-glicose (BOYD, 1973; LEHNINGER, 1980). Dependendo das condições de cristalização tem densidade igual a 1,38 g/cm⁻³ que corresponde a α -D-glicose e 1,54 g/cm⁻³ que corresponde a β -D-glicose (PUIG, 1940). Porém as duas formas não diferem em composição química, pois ambas dissolvida em água, sua rotação específica muda gradualmente com o tempo até estabilizar com o valor da rotação em 52,7° (LEHNINGER, 1980). O desvio do ângulo de polarização pode ser determinado matematicamente pela equação polinomial de segundo grau, que está em função da

porcentagem (%m/v) da glicose em solução $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = 52,5 + 0,018796 \cdot P + 0,0000517 \cdot P^2$ (ARQUED, 1955; TERCENIO, 2006). Tem e massa molar aproximada de 180,156 u.m.a.

A Figura 2.22 representa as fórmulas das estruturas químicas planas da D-glicose, α -D-glicopiranosose e β -D-glicopiranosose.

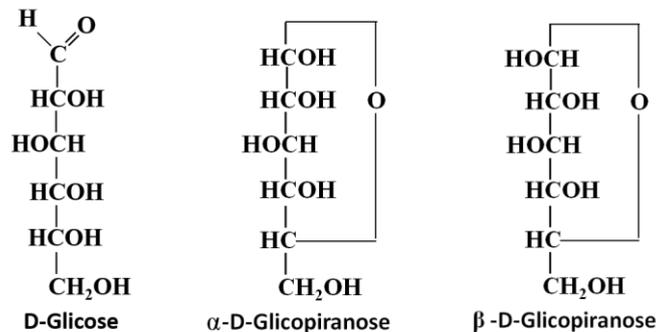


Figura 2.22: Representação da D-Glicose ou α -D-glicopiranosose ou β -D-glicopiranosose.
Fonte: CALVET, 1943 e LEHNINGER, 1980.

A Figura 2.23 mostra o perfil gráfico do comportamento concentração da solução de glicose em função da rotação específica.

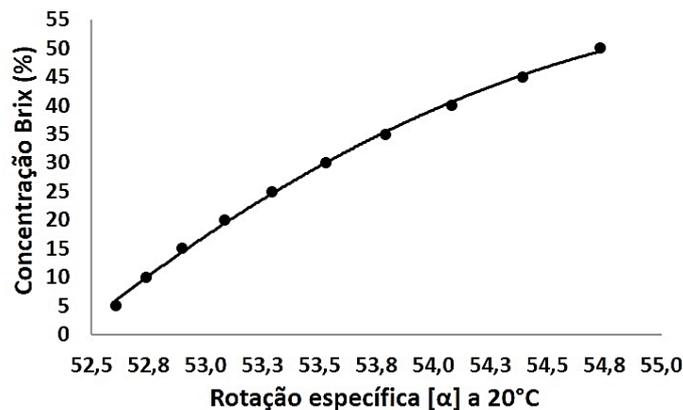


Figura 2.23: Representa concentração % da glicose em função da rotação específica.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

2.6.1.5.2.2 D-Frutose

A frutose é um monossacarídeo das hexoses pertencente a classe das cetoses. É encontrada no reino vegetal em estado livre e combinada formando a sacarose (BOYD, 1973). Seu nome pela nomenclatura IUPAC é hexano-pent-ol-2ona ou pent-ol-2-hexanona ou ol-2-ceto hexose, D-frutose, formas isoméricas β -D-furanose chamada de levulose e a α -D-furanose

(LEHNINGER, 1980). Tem um grupo cetona no C₂ e massa molar aproximada de 180,156 u.m.a. Desvia o plano da luz polarizada para a esquerda com valor do ângulo de rotação de $[\alpha]_d^{20} = -92,3^\circ$ (BOYD, 1973). O seu ponto de fusão é aproximadamente igual a 104°C e sua densidade é igual a 1,666 g/cm³ (PUIG, 1940).

A Figura 2.24 representa a fórmula química plana da α -D-Frutose e β -D-furanose.

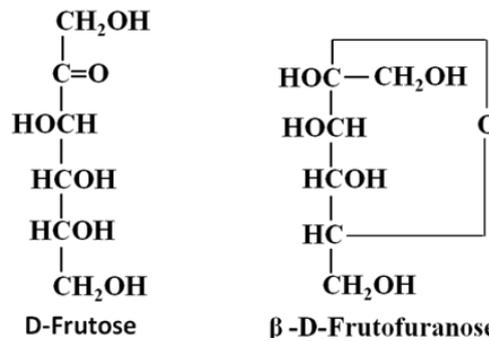


Figura 2.24: Representa a estrutura química plana isométrica da frutose.
Fonte: CALVET, 1943.

A Figura 2.25 mostra o perfil gráfico do comportamento concentração da solução de frutose em função da rotação específica $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$.

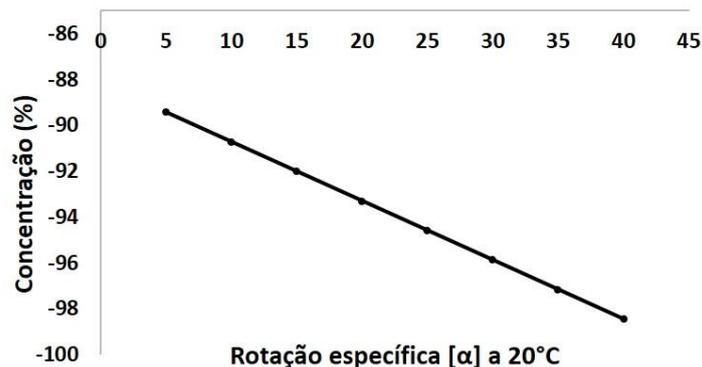


Figura 2.25: Representa a concentração % da frutose em função da rotação específica.
Fonte: Adaptado de ARQUED, 1955.

2.6.1.6 Constituintes naturais que intensificam a opacidade do caldo da cana-de-açúcar

Os principais constituintes responsáveis pela opacidade e cor do caldo de cana são o amido, a dextrana, as gomas, os sulfatos, os fosfatos, o cálcio, o magnésio, o ferro, o alumínio, os amino-ácidos, as hemicelulose, a lignina, as ceras, as graxas, as proteínas, os coloides, os fenolatos, os pigmentos insolúveis naturais (ARAÚJO, 2007; HONIG, 1974). Várias

substâncias que produzem a cor escura do caldo têm sua origem proveniente da própria cana, como também, serem produzidas durante os processos de tratamentos da clarificação do caldo da cana-de-açúcar e do xarope na fabricação do açúcar branco (BIRCH, 1979, ARMAS *et al*, 1999; JENKINS, 1966).

Na cana-de-açúcar, os compostos como as ceras, os lipídeos e os fosfatídeos estão presentes nas cascas e na região dos colmos em maiores quantidades, que são incorporados no caldo da cana-de-açúcar durante sua extração em menor ou maior quantidade dependendo da temperatura da água de embebição. Todos esses compostos estão em concentração máxima de 0,1% em relação ao teor de sólidos totais dissolvidos no caldo, que variam dependendo da velocidade e da pressão dos rolos dos ternos da moenda (HONIG, 1953 e FAVERO, 2011).

Os polissacarídeos amido e a dextrana contribui com resultados falsos aumentando o teor polarimétrico da sacarose como produto final, porque esses carboidratos apresentam leitura polarímetro duas ou três vezes maiores do que a da sacarose (MADALENO, 2010). Resultados falsos que prejudicam o balanço de massa da fabricação do açúcar.

2.6.1.6.1 *Ceras ou cerídeos*

As ceras são ésteres de ácidos graxos e álcoois monohidroxílicos superiores de cadeia longa e são estritamente relacionados com os triglicerídeos em estrutura e propriedades. São insolúveis em água, pouco solúveis em éter, solúveis em álcool quente, clorofórmio, sulfeto de carbono e outros solventes orgânicos. Protegem as folhas dos vegetais e são formadas de ésteres superiores dos ácidos graxos e álcoois contendo de 26 a 34 carbonos, o que lhe dá a propriedade de serem muito insolúveis na água (LEHNINGER, 1980).

2.6.1.6.2 *Gomas*

Vários podem ser os tipos de gomas como a goma dextrana, goma levan, goma cellulan, goma mannan e pseudo goma chitina (SPENCER, 1932). Apresentam características prejudiciais como aumento de viscosidade dos líquidos açucarados em todo o processo de fabricação do açúcar, dificulta a etapa da decantação no tratamento do caldo da cana-de-açúcar, dificulta a flotação do xarope, aumenta a polarização das soluções de açúcar e prejudica a formação da estrutura geométrica dos cristais de sacarose. Os maiores teores das gomas são detectados em canas-de-açúcar verdes que são impróprias para o corte. O teor de gomas também pode aumentar após a colheita da cana-de-açúcar, decorrente do desenvolvimento de bactérias

durante o período de estocagem e ataque de insetos (SPENCER, 1932; CASTRO, 2013). A presença das gomas no caldo dificulta a decantação, retarda a cristalização e deixa os méis mais viscosos.

2.6.1.6.3 Gomas Dextrana

A dextrana é um polissacarídeo de glicose obtido a partir da sacarose de que pode ser representado pelo monômero de fórmula química $[C_6H_{10}O_5]_n$, com n que pode variar correspondendo 1.500 a milhões de Da (dalts) e apresenta rotação específica de $[\alpha]_D^{20^\circ C} = +200^\circ$. Possui dois grupos de ligações entre as unidades manoméricas pelos tipos $\alpha(1,6)$ com mais de 90% de predominância e $\alpha(1,4)$, $\alpha(1,3)$ e $\alpha(1,2)$ entre as outras ligações (ALVES, 2012). É frequentemente encontrado nas canas velhas estragadas apresentando massa molar de aproximadamente 5.000.000 Da e é resultante da deterioração da sacarose pela ação da enzima dextranasacarase produzida pelo microrganismo *Leuconostoc mesenteroides* (ALVES, 2012). A infecção bacteriana pode ser amenizada ou evitada por completo se realizado com frequência assepsia do tandem de moenda, dosagem de bactericida e enzima destranase no do caldo de cana. A enzimas tipo dextranase atuam clivando a cadeia carbônica do polímero em compostos de menor massa molecular (SPENCER, 1932 e FAVERO, 2011). Este polissacarídeo forma uma massa gelatinosa que pode bloquear as peneiras, juntamente com o bagacilho (HAMERSKI, 2009).

No processo de produção do açúcar, o conteúdo de dextrana na cana processada irá resultar em problemas significativos por períodos superiores a 18 horas de deterioração no clima frio e seco, ou no prazo de 14 horas de deterioração no clima quente e úmido (PROMRAKSA, 2008).

2.6.1.6.4 Gomas Levan

A Levan é um polissacarídeo (biopolímero) com massa molecular aproximada de 10^7 Da (Daltons).. É encontrado nas canas-de-açúcar constituída por aproximadamente a 60.000 unidades de frutose, unidas através de ligações $\beta(2,6)$, produzido por vários microrganismo, entre eles a bactérias *Bacillus subtilis* em meio contendo sacarose (ERNANDES, 2005; 2006). Este microrganismo segundo os pesquisadores, são muito destruidor da sacarose, causando

rapidamente a sua inversão e produzindo a goma mucilagenosa Levan que apresenta rotação específica de $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -40^\circ$ (SPENCER, 1932).

2.6.1.6.5 Gomas Cellulan

É uma goma de polissacarídeo (biopolímero) produzida pela fermentação de caldos de cana e méis, apresentando grumos duros grandes, insolúveis em álcalis fortes o que distingue da dextrana. Quando tratada com álcali forte fervendo produz uma substância que apresenta reações semelhantes da celulose como ser solúvel em solução do reagente sal cupro-amoniacal de coloração azul com o cloreto de zinco iodada e quando hidrolisada com ácidos produz glicose (dextrose) (SPENCER, 1932).

2.6.1.6.6 Goma Mannan

A Mannan é uma goma encontrada em depósitos sedimentados do caldo de cana e mel fermentados e quando hidrolisada por ácidos produz manose (SPENCER, 1932).

2.6.1.6.7 Goma Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo de cadeia manomérica heterogênea constituída por cinco unidades de monossacarídeo sendo duas unidades de D-glicose, duas de D-manose e uma de ácido Glicurônico. A composição química deste biopolímero também pode conter outros constituintes ligados às suas ramificações como: grupamentos acetil e resíduos de piruvato.

Experimentos realizados com cinco espécies de *Xanthomonas* (*Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas fragaria* 1822, *Xanthomonas gummisudans* 2182, *Xanthomonas juglands* 411, *Xanthomonas phaseoli* 1128) demonstraram que a composição centesimal entre os constituintes químicos das gomas xantanas podem variar dependendo das diferentes cepas, sendo a D-glicose de 24,6 a 30,9%, D-Manose de 26,1 a 30,7%, glicurônato de 14,0 a 17,9%, piruvato de 1,8 a 7,1% e acetato 5,5 a 10,0%. Sua estrutura terciária é helicoidal, o que pode quando em solução aquosa proporcionar alta viscosidade e alta estabilidade em baixas concentrações (RAMOS, 2012).

É verificado que a *Xanthomonas campestris* produz e secreta xantana em meios de cultivo axênicos, enquanto a *Xanthomonas albilineans* não produz o polissacarídeo devido a enzima UDPG desidrogenase, que é crucial para a produção dos resíduos de ácido glicurônico

que é fortemente degradado pelas proteases bacterianas no meio sacarídico em cultivo axênico. Desta forma, também é possível sintetizar, e a xantana secretada em canas infectadas provavelmente com os hospedeiros interferem no processo de produção da goma, fator este que anula a ação das proteases. É importante dizer que a cana infectada pelo patógeno produz glicoproteínas que asseguram a produção de xantana (RAMOS, 2012).

O meio de fermentação para produção da goma xantana consiste geralmente em glicose ou sacarose como fonte de carbono, extrato de levedura, peptona, nitrato de amônio e alguns minerais (RAMOS, 2012), o que garante o caldo da cana ser um meio propício para o desenvolvimento da goma xantana.

2.6.1.6.8 *Pseudo Goma Chitina*

A Chitina é um polissacarídeo que pode ser representado pela fórmula química ($C_{18}H_{30}O_{12}$). Essa substância não é considerada quimicamente como uma goma; porém é oriunda das mesmas condições e atuam no caldo da mesma forma que as gomas. É encontrada em grandes quantidades nas espumas dos tanques de méis e é produzida pelos fungos. Quando hidrolisada pelo ácido clorídrico produz o açúcar-amino glicose-amino ($C_6H_{11}O_5NH_2$) (SPENCER, 1932).

2.6.1.6.9 *Amido*

O amido é um polissacarídeo constituído de 20% da amilose e 80% da amilopectina, polissacarídeos que contém no mínimo dez e até milhares de unidades de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (PUIG, 1939).

A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de α -D-glicopiranosose ligadas em $\alpha(1,4)$, com poucas ligações $\alpha(1,6)$ (entre 0,1% e 2,2% de todas as ligações). Essa molécula possui grau de polimerização (DP) de 500-5000 unidades de glicose. A massa molecular média é da ordem de 250.000 Daltons (1500 unidades de glicose), valor que varia dependendo da espécie de planta e sua a mesma espécie dependendo do grau de maturação (DENARDIN, 2009).

A amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α -1,4 e β -1,6, formando uma estrutura ramificada, constituída por cadeias de α -D-glicopiranosose (entre 17 e 25 unidades) unidos em $\alpha(1,4)$, sendo fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em $\alpha(1,6)$. O peso

molecular da amilopectina varia entre 50 e 500×10^6 Daltons, correspondendo um DP de 4700 a 12800 unidades de resíduos de glicose (DENARDIN, 2009).

É encontrado em estado natural com abundância nas raízes, caules, folhas e frutos. Quando em solução diluída e aquecido à 40°C é viscosa porque estar em estado coloidal, quando está em alta concentração forma uma massa gelatinosa. Os ácidos minerais fortes e enzima diástase hidrolisa o amido produzindo maltose e glicose (PUIG,1939). A reação completa de hidrólise do amido com obtenção de glicose recebe o nome de sacarificação.

É insolúvel em água fria; porém solúvel a temperaturas acima de 90°C produzindo um gel, no vegetal desempenha a função de reserva energética metabólica e apresenta alta polarização dextrogira, o que pode interferir no controle da fabricação do açúcar apresentado erros nos cálculos dos rendimentos. Por tratamento com ácido ou por ação enzimática diástase é hidrolisado gradativamente produzindo dextrina, (+) maltose (+) e destrose ou glicose (-) (MORRISON, 1973; 2002).

Sua presença no caldo da cana-de-açúcar, aumenta a viscosidade, reduz a taxa de filtração, retardam o crescimento do cristal e causam a distorção na formação do cristal de açúcar devido ao estado melassigênico da massa cozida (ALVES, 2012).

A concentração de amido presente na cana-de-açúcar depende do tempo de maturação, tempo depois de cortada, tipo do solo e variedade da cana-de-açúcar, o que corresponde no caldo da cana-de-açúcar entre $200 - 300 \text{ mg.L}^{-1}$ (HUGOT, 1969).

Recentemente, a *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (ICUMSA) estabeleceu o método "draft" para determinar amido nas soluções sacarídicas. Esta técnica se embasa na propriedade do amido formar em meio ácido um complexo amido-iodeto de color azul violeta, em presença do iodo-iodeto, que pode ser medida por espectrometria em comprimento de onda de $570 \mu\text{m}$ com alta precisão nos resultados, rapidez e baixo custo, é importante a sua determinação nos caldos de cana-de-açúcar (CALDAS, 2012; ZOSSI *et al.*, 2011).

O amido quando misturado com o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio produz uma espécie de amilato do metal da base respectivamente, sendo o amilato de cálcio insolúvel e os amilatos alcalinos muito viscosos (CAMPOS, 1984).

2.6.1.6.10 *Pectinas*

A palavra pectina tem origem do grego “*pectos*” significa sólido ou gelificado. Substâncias pécnicas são derivados complexos de carboidratos que contêm elevadas proporções em unidades de ácidos galacturônicos, polímeros lineares constituídos basicamente pelo ácido poligalacturônico e em menor quantidade por ramnose, arabinose e galactose (RABELO, 2010). Os ácidos poligalacturônicos são substâncias como a protopectina (composto de estrutura semelhante a pectina), pectina (substância pécnica capaz de formar um gel), ácido pectínico (cadeias de ácido poligalacturônicos com grupos metílicos esterificados, originados das protopectinas) e ácidos pécnicos (URBANO, 2004). Estas substâncias, interagem com os açúcares formando gel de estrutura pectina-açúcar com característica de dispersante, que aumentam a viscosidade das soluções de sacarose, dificultando a sua cristalização e recuperação (RABELO, 2010).

O ácido glucurônico é uma molécula de estrutura carregada negativamente apresentando propriedade nucleófila com o cátion cálcio, desta forma, são removidas em sua maior parte em como pectato de cálcio (HAMERSKI, 2009; RABELO 2010).

2.6.1.6.11 *Lipídeos*

Os lipídeos (tri-acilglicerídeos, glicerídeos) insolúveis em água, extraídas das células e dos tecidos vegetais por pressão, calor ou solventes como clorofórmio, éter e benzeno, hexano e outros solventes não polares. Há várias classes de lipídeos, todas são de cadeias longas apolares que lhes conferem sua natureza oleosa ou gordurosa (LEHNINGER, 1980).

2.6.1.7 Constituintes naturais que intensificam a cor do caldo da cana-de-açúcar

Nos processos de fabricação do açúcar branco, o caldo tem contato direto com a superfície do metal (equipamentos e tubulações), está sob a ação do calor, as variações de pH e das reações entre as substâncias dosadas no caldo. Todos esses fatores atuam de forma peculiar sobre o desenvolvimento da cor no caldo da cana-de-açúcar (MAURÍCIO, 2012).

Nos processos atuais de tratamento do caldo da cana-de-açúcar, a necessidade do aquecimento do caldo caleado até 105-110°C é fundamental na remoção das albuminas, gomas, graxas e ceras; porém intensifica a cor do caldo purificado decantado.

2.6.1.7.1 *Fosfatídeos ou Fosfolipídeos*

Fosfatídeos ou fosfolipídeos são glicerídeos formados de duas moléculas de ácidos graxos e uma molécula de ácido fosfórico esterificado com um aminoálcool. Estão presentes na estrutura celular principalmente no cérebro, na gema do ovo e vários vegetais. Os principais fosfatídeos são a lecitina e a cefalina. Os grupos acilas podem ser um ácido esteárico, oleico, linoleico ou qualquer ácido graxo, (CALVET, 1943).

2.6.1.7.2 *Taninos*

Os taninos são substâncias amorfas de cor branca, solúvel em soluções aquosa ácidas de caráter fenólicos muito difundidos no reino vegetal, especialmente encontrados nas madeiras, nas cascas dos frutos, folhas e em certas partes das plantas doentes.

As soluções de taninos são redutoras e em meio alcalino absorvem o oxigênio com mudança de cor intensa do meio, depositando em seguida os produtos insolúveis chamados de flobafenos ou taninos vermelhos. No calor se decompõe com maior produção de catecol do que pirogalol. Na presença de álcali reage produzindo ácido protocatéquico. Reagem com os sais férricos produzindo compostos insolúveis de cor azul e verde, com o acetato de chumbo e diversos alcaloides, coagulam a gelatina e albuminas dando produtos não putrescíveis e por isso tem ação clarificante no caldo da cana-de-açúcar (HONIG, 1974).

Algumas usinas de açúcar usam o tanino na etapa do tratamento do caldo-de-cana durante a decantação, procedimento não tecnologicamente necessário. O que por um lado, o tanino ajuda a remover substâncias que são insolúveis na sua presença, como as proteicas; por outro lado ocorre a solubilização pelo ácido acético de substâncias como antocianina. O tanino comprado pelas usinas de açúcar está em solução de ácido acético, o que colabora com a produção de sais solúveis que permanecem até o melaço.

2.6.1.7.3 *Polifenóis*

O caldo da cana-de-açúcar normalmente apresenta cor escura devido principalmente aos derivados polifenólicos. Reagem com o íon férrico (Fe^{+3}) e o oxigênio produzindo compostos de cor escura especialmente em soluções alcalinas, sendo os mais comuns, o tanino, a sacaretina as húminas e as melanoidinas (HONIG, 1974; MAURICOI, 2012; TERÁN, 2014).

2.6.1.7.4 Temperatura e pH

A temperatura tem influência direta sobre a decomposição dos açúcares. Caldos tratados, aquecidas acima de 105°C com pH maior que 8,5 degrada os açúcares redutores, produzindo substâncias que conferem cor no caldo decantado.

Vários corantes naturais estão presentes no caldo e a intensidade de sua cor dependem do pH do meio, pois, alguns pigmentos vegetais são indicadores naturais, que em pH alcalino a cor é intensificada e pH ácido a cor é incolor (MAURICIO, 2012).

A metodologia na determinação da cor ICUMSA, exige correção dos parâmetros como o pH do caldo que deve ser $7,00 \pm 0,10$ para eliminar a influência do pH sobre a intensificação da cor desses corantes no caldo decantado purificado. Soluções alcalinas com temperaturas maiores que 85°C promovem a degradação dos açúcares, aumentando a cor da solução.

A Figura 2.26, mostra o perfil de degradação em solução aquosa a 0,5% de D-glicose e 10% de sacarose em função do pH e a temperatura pré-estabelecida, após 60 minutos.

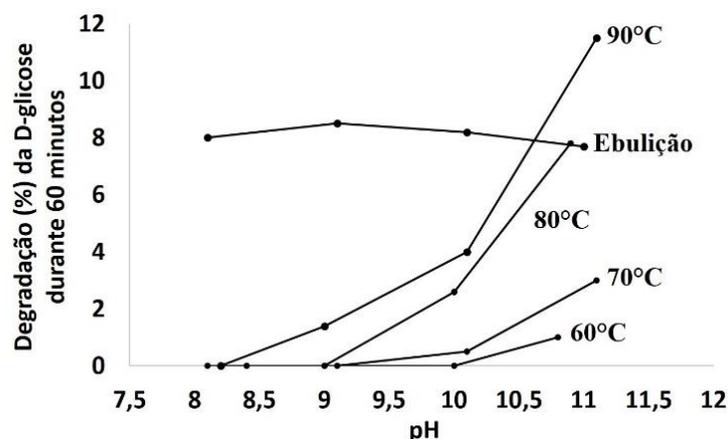


Figura 2.26: Representa o perfil da degradação da D-glicose a 0,5% em solução com a sacarose a 10,0% em função do pH com a temperatura pré-estabelecida. Fonte: Adaptado de HONIG, 1974.

A frutose é degradada mais facilmente do que a glicose, quando em solução alcalina e aquecida produzindo substâncias que intensificam a cor do caldo tratado.

A Figura 2.27, mostra a degradação da D-frutose em solução aquosa a 0,5% de frutose e 10% de sacarose em função do pH e a temperatura pré-estabelecida.

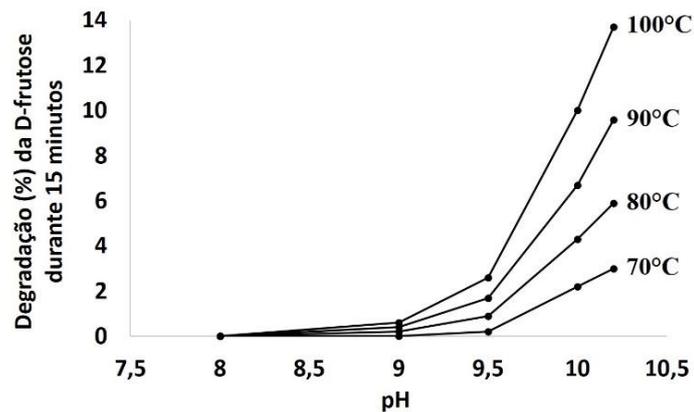


Figura 2.27: Representa o perfil da degradação da D-frutose a 0,5% em solução com a sacarose a 10,0% em função pH com a temperatura pré-estabelecida. Fonte: Adaptado de HONIG, 1974.

A reação de degradação da D-frutose durante os primeiros 14 minutos é mais intensa, atingindo pH de 7,3 e degradação de 13,7% com formação de substâncias de caráter ácido.

A Figura 2.28 mostra o perfil da degradação dos redutores 0,56% em solução com a sacarose 14,42% em função do pH da temperatura pré-estabelecida.

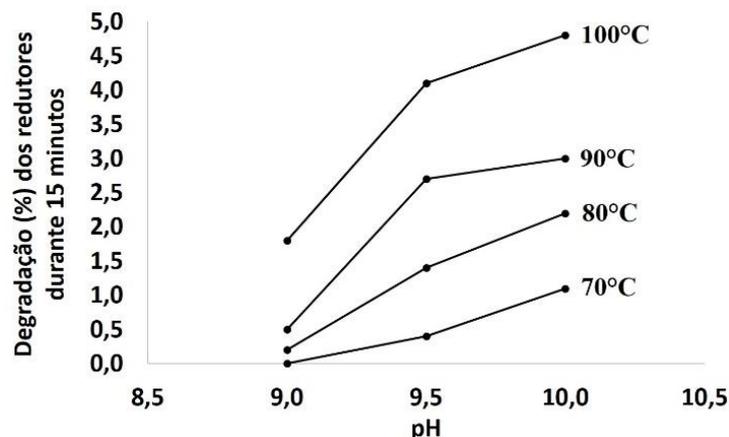


Figura 2.28: Representa o perfil do pH conforme a evolução da degradação dos redutores a 0,56% em solução com a sacarose a 14,42% em função do pH com temperatura pré-estabelecida. Fonte: Adaptado de HONIG, 1974.

2.6.1.8 Corantes e pigmentos naturais presentes no caldo da cana-de-açúcar

Estudos têm sido realizados no sentido de elucidar a natureza dos corantes, particularmente os fenólicos presentes na cana-de-açúcar. Esses corantes são pigmentos e podem ser solúveis em água como antocianina, sacaretina e os não solúveis em água como a aclorofila, xantofila, flavonas e carotenos.

As principais substâncias responsáveis pela cor do caldo da cana-de-açúcar, pigmentos clorofila, antocianina e flavonoides e outros constituintes precursores incolores como os fenólicos que durante o tratamento do caldo promovem cor ao caldo (ZOSSI *et al.*,2012).

A quantidade destas matérias corantes é muito pequena, correspondendo em média de $1,7 \times 10^{-3}$ % das substâncias orgânicas dos não açúcares contidas no caldo da cana-de-açúcar. Porém ganham importância devido ao seu efeito pronunciado da cor sobre o caldo da cana-de-açúcar. A quantidade e tipo desses pigmentos dependem da variedade, gestão práticas agrícola e condições ambientais. Entre os pigmentos naturais da cana-de-açúcar, clorofila, xanteno e β -caroteno são insolúveis e são removidos durante a clarificação. Flavonóides são solúveis e passam através do processo sem serem removidos (RUPA, 2008).

A antocianina e a sacaretina são os principais pigmentos do caldo da cana-de-açúcar de interesse para a indústria açucareira, devido a sua alta solubilidade em diferentes pH não são removidos completamente pelos métodos de tratamento do caldo atualmente (CASTRO, 2007).

Os experimentos realizados neste trabalho de Doutorado mostram a alta eficiência na remoção da cor do caldo tratado com CaCl_2 , CaO , P_2O_5 , CO_2 e adsorção com carvão ativado, como apresentado adiante.

2.6.1.8.1 Antocianinas

O nome antocianina é de origem grega (anthos: uma flor e kyanos: azul escuro). As antocianinas compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal, depois da clorofila são as mais estudadas em todo o mundo como agente da coloração natural em alimentos, sendo elas as responsáveis pelos tons compreendidos desde a coloração vermelha até a coloração azul em muitas frutas, legumes e hortaliças (CALVET, 1944; LOPES, 2007).

Várias funções são desempenhadas pelas antocianinas nas plantas, a saber: capacidade antioxidantes, proteção à ação da luz, mecanismo de defesa e função biológica. As cores intensas têm um papel importante em vários mecanismos reprodutores das plantas, tais como a polinização e a dispersão de sementes pelos insetos atraídos pela cor.

A antocianina faz parte dos pigmentos naturais amarelos, vermelhos, rosas, púrpuras violetas e azuis derivados das flavonas. Sua extração pode ser realizada aproveitando seu caráter básico, permitindo-se obter cristais na forma de cloridrato de oxônio. A cor das antocianinas

depende do pH do caldo extraído dos vegetais. O caráter básico do íon oxônio apresenta normalmente cor vermelha da estrutura fenólica e seus sais fenolatos alcalinos, são responsáveis pela maior incidência da cor azul e violetas. Este fato explica porque a substância apresenta uma cor vermelha e azul, segundo a parte do vegetal em que se situa, podendo ser mais ácida ou mais básica (ZAPPI, 1942).

As antocianinas quando em solução aquosa se encontram comumente na forma de uma mistura de diferentes estruturas químicas em equilíbrio, tais como o cátion *flavilium* (vermelho), a base anidra quinoidal (azul), a pseudo-base carbitol (incolor) e a chalcona (incolor ou levemente amarela). Devido a formação de uma estrutura iônica em função do pH do meio, é possível a presença de mais de uma cor no vegetal, o que normalmente acontece com partes da cana-de-açúcar entre colmos, onde apresenta várias cores em amarelo, vermelho e roxo presente na casca da cana-de-açúcar (LOPES, 2007).

No tratamento do caldo, o excesso de cal provoca a insolubilização da antocianina além de precipitar todos os sais provenientes dos sais orgânicos, fosfóricos, sulfúricos e substâncias albuminóides segundo (HONIG, 1974; SPENCER, 1932).

A antocianina é muito solúvel em presença de ácido, propriedade esta que é usada para a extração da antocianina em plantas. Na extração é recomendado usar como solvente uma mistura de metanol e um ácido fraco, o ácido cítrico é o mais efetivo ácido orgânico, seguido pelos ácidos tartárico, fórmico, acético e propiônico, nesta ordem; com água, os melhores ácidos são ácido acético, cítrico, tartárico e clorídrico (LOPES, 2007).

2.6.1.8.2 *Sacaretina de Steuerwald*

A sacaretina é corante natural encontrada na fibra da casca da cana-de-açúcar que em contato com substâncias ácidas é incolor; ao passo que em contato com substâncias alcalina toma a cor amarela intensa muito solúvel em água e forma com o ferro complexo de cor negra intensa. O processo da sulfitação e da carbonatação não altera sua presença no caldo (HONIG 1974; MANTELATTO, 2005; MAURICO, 2012; PAYNE, 1968; SPENCER, 1932).

2.6.1.8.3 *Clorofila*

A clorofila é um pigmento natural existente nas formas α e β que estão presentes em todas as células fotossintetizantes, produtoras de oxigênio nas plantas superiores. A α -clorofila contém quatro anéis pirrólicos um dos quais é reduzido. Os anéis pirrólicos estão arrançados na

estrutura macrocíclica em que os quatro átomos de nitrogênio são coordenados com o átomo de central do magnésio formando um complexo extremamente estável de estrutura plana. A clorofila tem uma longa cadeia lateral hidrofóbica composta do radical $C_{29}H_{30}$ terpenóide, que consiste do álcool fitol esterificado com o substituinte do ácido propiônico ligado ao anel pirrólico. A β -clorofila é a mais conhecida por dar a característica cor verde as plantas, contendo em sua estrutura uma carbonila ligada ao anel pirrólico (CALVET, 1944; ZAPPI, 1942).

A clorofila é de pouca importância no processamento do açúcar branco, uma vez que esta é encontrada em suspensão e por ser insolúvel no caldo e na água a sua eliminação se faz por filtração, tal qual a que se procede para o bagacilho ou a areia que vem com a cana-de-açúcar, não afetando a cor do açúcar como produto final (FAVERO, 2011).

2.6.1.8.4 *Flavona*

Os flavonóides são uma classe muito extensa de substâncias naturais presentes em todo reino vegetal, encontrados nas raízes até as flores e frutos, também encontrados nos vacúolos das células. Ocorrem de forma livre como aglicona ou ligados a açúcares como glicosídeos. Muitos são coloridos e atraem os insetos para a polinização das plantas. Essa ampla classe de substâncias de origem vegetal, possui importantes propriedades farmacológicas que atuam sobre o sistema biológico do homem, tais como ação antioxidante, antiinflamatória, antialérgica, antiviral e anticarcinogênica (VILA, 2006).

Flavona e Flaveno são derivados fenólicos oriundos das cromonas e dos cromenos. O flaveno é conhecido, como as flavonas e especialmente as oxiflavonas e seus éteres metílicos são os constituintes principais de certos pigmentos amarelos que encontram em algumas raízes vegetais, flores frutos, que foram chamados de antoxantinas e descoberto pelo Botânico Marquardt (Grego, anthos = flor e xantos = amarelo) em 1835. Estudos sobre estes pigmentos foram realizados anos depois por Arturo Jorge Perkin professor na cidade de Leeds em 1961 e anos depois por Estanislao Kostanecki, professor na cidade de Berna. As flavonas geralmente são encontradas combinadas como glicosídeos que se hidrolisam produzindo um ou vários açúcares e aglucônico que se denominou de antoxantidina. A flavona cristaliza em agulhas brancas e tem ponto de fusão de $99,5^{\circ}C$. São insolúveis em água, produz com o ácido sulfúrico em solução incolor que possui fluorescência violeta (CALVET, 1944; ZAPPI, 1942).

A propriedade que possui em emitir fluorescência poderá ser usada na análise da qualidade do açúcar cristal branco.

É preciso distinguir a diferença entre a flavona e o flavano que ambos estão presentes no caldo da cana-de-açúcar. O α -fenil-cromeno se denomina flaveno, seu derivado hidróxilado no ciclo pirânico é denominado de flavenol e seus respectivos compostos hidrogenados são o flavano e flavanol (CALVET, 1944; VILA, 2006; ZAPPI, 1942).

A Figura 2.29 representa a estrutura da flavona mais simples.

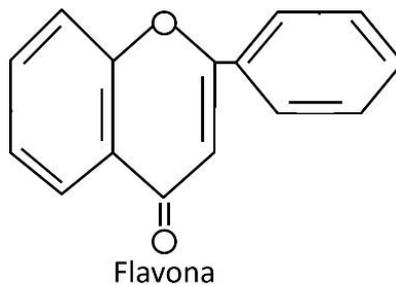


Figura 2.29: Representa a estrutura da fórmula química plana da flavona.
Fonte: ZAPPI, 1942.

A Figura 2.30 representa as estruturas químicas plana correspondente ao flaveno, flavenol, flavano e flavanol.

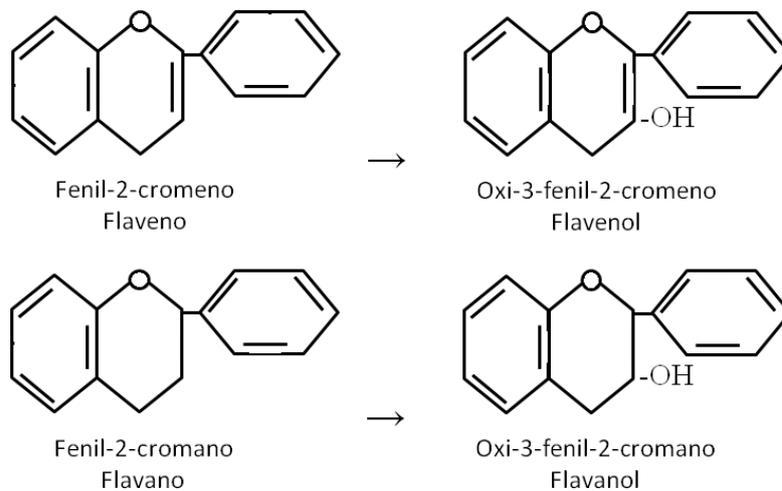


Figura 2.30: Representa as estruturas do Flaveno e Flavano e seus derivados.
Fonte: CALVET, 1944; ZAPPI, 1942.

2.6.1.8.5 Piranos

Os piranos são substâncias formadas por um anel contendo cinco átomos de carbono e o átomo de oxigênio que podem existir em duas formas isoméricas α e γ (ZAPPI, 1942). A Figura 2.31 representa os dois grupos piranos em suas formas isoméricas.

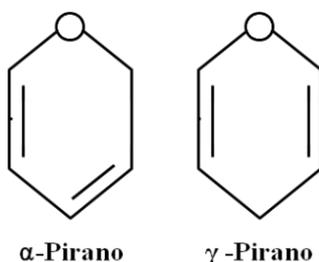


Figura 2.31: Representa as estruturas nas formas isoméricas do α e γ Pirano.
 Fonte: CALVET, 1944; ZAPPI, 1942.

Outros grupos de interesse são as pironas derivadas dos piranos quando os grupos metilênicos do pirano se encontram reemplazados por carbonilas e existem nas formas isoméricas (CALVET, 1944; ZAPPI, 1942).

A Figura 2.32 mostra a estrutura química plana mais simples das pironas em suas formas isoméricas α -pirona e γ -pirona.

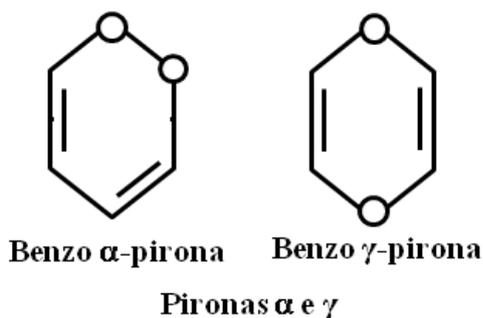


Figura 2.32: Representa a estrutura plana da fórmula química da α -pirona e γ -pirona.
 Fonte: ZAPPI, 1942.

A Figura 2.33 mostra a α -pirona e γ -pirona quando combinadas com outros núcleos formam substâncias mais complexas como exemplo tem-se a cumarina e a cromona respectivamente (ZAPPI, 1942).

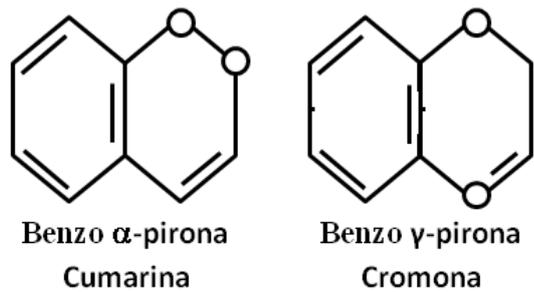


Figura 2.33: Representa a estrutura plana da fórmula química da cumarina e cromona.
 Fonte: ZAPPI, 1942.

A Figura 2.34 mostra outros grupos químicos como os pertencentes a classe dos xantenos e xantonas que podem estar presentes no caldo de cana (ZAPPI, 1942).

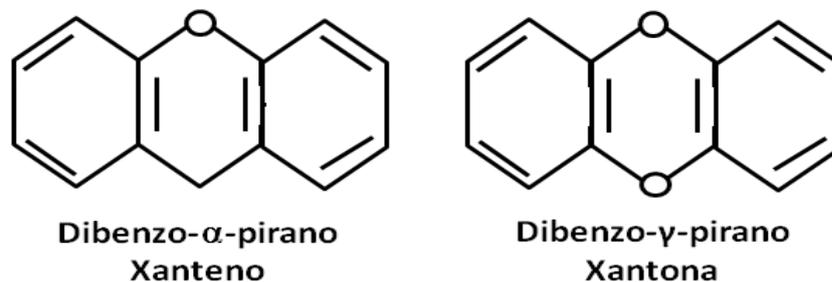


Figura 2.34: Representa a estrutura plana da fórmula química da xanteno e xantona.
 Fonte: ZAPPI, 1942.

O assunto sobre as flavonas é complexo e abrangente, o que não faz parte do objetivo deste trabalho, deixaremos os detalhes mais aprofundados para futuros estudos.

2.6.1.8.6 Carotenos

Os carotenos são encontrados nas folhas verdes dos vegetais nas formas isoméricas α , β e γ de fórmula química molecular $C_{40}H_{56}$ com massa molar de 536,848 u.m.a. e estão metabolicamente associados a clorofila (HONIG, 1974; ZAPPI, 1942). São insolúveis em água e no álcool, pouco solúveis em éter de petróleo e muito solúvel em clorofórmio, benzol, sulfeto de carbono e óleos. São estruturas de cadeias longas contendo várias ligações duplas, sendo a forma isomérica β a mais importância para a síntese biológica da vitamina A, que é exclusiva para os animais com visão. A clivagem do β -caroteno no ponto isométrico da molécula produz duas unidades de vitamina A (LEHNINGER, 1980). As formas isoméricas α e β apresentam 9 ligações etilênicas e a forma γ apresenta 11 ligações etilênicas. A estrutura do α -caroteno é a única que apresenta atividade ótica. As estruturas β e γ não apresentam atividade ótica

(CALVET, 1944; ZAPPI, 1942). Os pontos de fusão correspondem conforme as estruturas α -caroteno de 187°C, β -caroteno de 184°C e γ -caroteno de 178°C (ZAPPI, 1942).

2.6.1.8.7 *Fitoxantofila*

As fitoxantofilas são pigmento de cor amarela encontradas nas plantas normalmente associada a clorofila. Constituem duas formas isoméricas derivadas dos carotenos das estruturas α e β . Tem fórmula molecular química representada por $C_{40}H_{56}O_2$. Seu nome sistemático IUPAC é o dihidróxi-3,3'- α -caroteno ou xantofila oticamente ativa e dihidróxi-3,3'- β -caroteno ou zeaxantina oticamente inativa. Tem comportamento semelhante a clorofila, é insolúvel em água e nas soluções de açúcares (ZAPPI, 1942).

2.6.1.8.8 *Amino-compostos presentes no caldo da cana-de-açúcar*

O caldo da cana-de-açúcar contém em média 200 - 600 mg.L⁻¹ de nitrogênio, sendo 60% do total na forma como amônia e amino-compostos (PAVÃO, 2012).

A presença de compostos nitrogenados, prejudicam a qualidade do caldo tratado com formação de compostos de cor difíceis de remoção, que tem influência direta na pureza, formação de cristais irregulares de sacarose e recuperação do açúcar (HONIG, 1974).

Substâncias como as aminas, amidas e aminoácidos, que estão presentes no caldo de cana-de-açúcar em baixas concentrações produzem cor intensa. Essas classes de compostos incluem a asparagina, glutamina, tirosina, lisina, guanina, xantina, 5-metil citosina, glicina, alanina, vanilina, leucina. Todos esses compostos têm grande importâncias à indústria do açúcar pois reagem com os açúcares redutores produzindo compostos coloridos (HONIG, 191974).

A reação de Maillard ocorre em meio alcalino em presença de açúcares redutores (cetose, aldose) e o grupo amino livre (aminoácido, proteína), rapidamente ocorre em temperatura elevadas e durante o tempo de armazenamento prolongado (TERÁN, 2014).

Na etapa do tratamento do caldo o $Ca(OH)_2$ pode reagir com substâncias contidas no caldo, produzindo novas substâncias que não são eliminados pela decantação, permanecendo em suspensão turvando o caldo decantado, essas substâncias reagem com os açúcares redutores na etapa da evaporação, produzindo substâncias que contaminam a superfície dos cristais de sacarose e intensificam cor ao açúcar cristal, pela reação de Maillard (MANTELATTO, 2005; PRADO, 2007; CALDAS, 2012).

Os compostos de cor produzidos durante a fabricação da sacarose são devidos reações que ocorrem com os açúcares redutores. A decomposição dos açúcares em pH ácido e temperatura elevadas durante o processo de fabricação, é o principal precursor do problema da cor na indústria do xarope de glicose. O desenvolvimento da cor do açúcar sacarose durante a estocagem e a prevenção contra a formação da cor do açúcar são problemas frequentemente mencionados (BIRCH, 1979).

As substâncias que intensificam a cor do caldo-da-cana de açúcar e o açúcar cristal branco tem sua origem devido a presença das substâncias:

- pigmentos da cana-de-açúcar e compostos polifenólicos;
- caramelos produzidos devido a elevadas temperaturas, reações em meio alcalino de degradação e condensação dos açúcares;
- formação de melanoidinas pela reação entre açúcares redutores e amino-ácidos, reação de Maillard (BIRCH, 1979; CALDAS, 2012).

As Melanoidinas são removidas em pequenas frações pelo processo de clarificação e podem constituir até 60% da cor do caldo clarificado. Os polifenóis de cor escura são originados quando reagem com o íons Fe^{+3} presentes no caldo ácido e podem ser determinados por método analítico cromatográfico com reagente Folin-Ciocalteu para fenóis, clorofilas (α e β), flavanoides, melanoidinas (MANARIM, 2016).

2.6.1.8.9 *Asparagina*

A Asparagina é um dos aminoácidos que apresenta o grupo amida em sua estrutura, o que lhe confere ser também uma amida. A sua decomposição em meio alcalino produz o gás amônia. Reage com os redutores (reação de Maillard) intensificando a cor do caldo tratado e do açúcar cristal.

2.6.1.8.10 *Tirosina*

A tirosina é um aminoácido que está presente nos seres vivos, é um constituinte das proteínas e está presente no caldo da cana-de-açúcar.

2.6.1.8.11 *Glutamina*

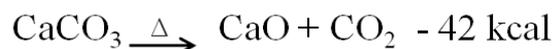
A Glutamina é um dos aminoácidos constituintes das proteínas dos seres vivos. É encontrado em estado livre no caldo da cana-de-açúcar e é também abundante no tecido muscular dos animais.

2.6.1.9 Substâncias usadas para tratar o caldo da cana-de-açúcar

As usinas de açúcar classicamente usam na primeira etapa do tratamento de purificação do caldo *in natura*, normalmente chamada de caleação a quente, a cal é usada como agente químico de coagulação de albuminas, pectinas, aminoácidos, gomas, sais de cálcio insolúveis. O emprego do ácido fosfórico tem primordial importâncias na floculação, na velocidade de decantação e filtração das impurezas decantadas. Esta etapa produz um caldo límpido translúcido com maior pureza em sacarose e condições apropriadas para ser concentrado.

2.6.1.9.1 *Óxido de cálcio*

A cal (CaO) é um corpo sólido de cor branco e amorfa é também conhecido como cal viva, é preparada tecnicamente pelo aquecimento da pedra de calcário (CaCO₃) até a temperatura de 1200°C para que ocorra a sua reação de decomposição do calcário (KOLTHOFF 1946; RIESENFELD, 1944). O carbonato de cálcio (CaCO₃) ao ser calcinado na obtenção do óxido de cálcio ou cal virgem decompõe-se em óxido de cálcio (CaO) ou cal viva e gás carbônico (CO₂) conforme a reação representada pela equação química:

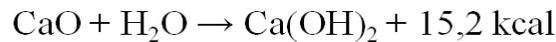


A melhor temperatura de calcinação do carbonato de cálcio é discutida, autores recomendam valores entre 1050 - 1300°C (HONIG, 1974; PAYNE, 1968).

2.6.1.9.1.1 Reação de hidratação da cal

O óxido de cálcio (CaO) quando dissolvido em água, ele reage produzindo o hidróxido de cálcio (PUIG 1940) com liberação de 15,2 kcal/mol. O CaO é pouco solúvel em água, sua dissolução forma uma mistura exotérmica de CaO e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em

suspensão conhecida como leite de cal, conforme a reação química apresentada. O Ca(OH)_2 pode ser obtida em estado sólido, apresentando-se como um pó branco, amorfo, cáustico, não tóxico, pouco solúvel em água com forte reação alcalina (PUIG, 1940).



O CaO não deve ser dosado ou dissolvido diretamente no caldo da cana-de-açúcar, porque a alta concentração de $[\text{OH}^-]$ formado provoca reações secundárias indesejáveis com os açúcares redutores produzindo substâncias de cor escuras que intensificam a cor do caldo tratado purificado.

Na etapa do tratamento de purificação (decantação) do caldo da cana-de-açúcar, o CaO é dosado no caldo como leite de cal, o mais diluído e hidratado possível; pois quanto mais concentrado, mais é difícil de controlar a sua dosagem e sua reação será mais lenta.

A Tabela 2.9 mostra as características do leite de cal em função da concentração, dados coletados das literaturas (HONIG, 1974; PAYNE, 1968; SPENCER, 1932).

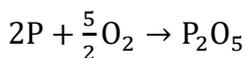
Tabela 2.9: Mostra as composições expressas equivalentes do leite de cal em variadas concentrações.

Grau Brix	Grau Baumé	Peso de 1 litro de leite de cal em kg	Litros de leite de cal/kg de CaO	Gramas de CaO por litro de leite de cal	CaO% no leite de cal	Grau Brix	Grau Baumé	Peso de 1 litro de leite de cal em kg	Litros de leite de cal/kg de CaO	Gramas de CaO por litro de leite de Cal	CaO% no leite de cal
1,8	1	1,007	37,04	7,50	0,75	29,00	16	1,125	5,25	159,00	14,13
3,6	2	1,014	22,82	16,50	1,65	30,80	17	1,134	5,01	170,00	15,00
5,4	3	1,022	17,19	26,00	2,54	32,70	18	1,142	4,80	181,00	15,85
7,2	4	1,029	14,06	36,00	3,50	34,60	19	1,152	4,68	193,00	15,75
9	5	1,037	12,03	46,00	4,43	36,40	20	1,162	4,42	206,00	17,72
10,8	6	1,045	10,59	56,00	5,36	38,30	21	1,171	4,28	218,00	18,61
12,6	7	1,052	9,50	65,00	6,18	40,10	22	1,180	4,16	229,00	19,40
14,4	8	1,060	8,66	75,00	7,08	42,00	23	1,190	4,05	242,00	20,34
16,2	9	1,067	7,97	84,00	7,87	43,90	24	1,200	3,95	255,00	21,25
18	10	1,075	7,50	94,00	8,74	45,80	25	1,210	3,87	268,00	22,15
19,8	11	1,083	7,10	104,00	9,60	47,70	26	1,220	3,81	281,00	23,03
21,7	12	1,091	6,70	115,00	10,54	49,60	27	1,231	3,75	295,00	23,96
23,5	13	1,100	6,30	126,00	11,45	51,50	28	1,241	3,70	309,00	24,90
25,3	14	1,108	5,88	137,00	12,35	53,50	29	1,520	3,65	324,00	25,87
27,2	15	1,116	5,50	148,50	13,26	55,40	30	1,263	3,60	339,00	26,84

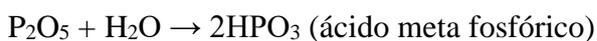
Fonte: Adaptada pelo AUTOR, 2017.

2.6.1.9.1.2 Ácido fosfórico

O ácido fosfórico ou ácido ortofosfórico é um ácido inorgânico tridissociável com fórmula química H_3PO_4 e massa molar de 97,994. Suas constantes de dissociação ácidas são $k_1 = 7,52 \times 10^{-3}$, $k_2 = 6,23 \times 10^{-8}$ e $k_3 = 2,2 \times 10^{-13}$ (WEASTE, 1964). É encontrado no comércio com graduação correspondendo a necessidade do uso industrial, alimentício, farmacêutico e para análises químicas de laboratório (PA) com média de 85% em título e densidade de $1,71 \text{ g/cm}^3$. Resultados analíticos dos compostos inorgânicos contendo o elemento fósforo (P) podem ser expressos em P_2O_5 . Isso porque as substâncias contendo o fósforo normalmente são determinadas em função do fósforo e expresso como P_2O_5 e depois transformado na substância desejada (ácido orto fosfórico, ácido piro fosfórico ou ácido meta fosfórico) (RIESENFELD, 1944), como mostra as equações das reações químicas de formação dos ácidos orto fosfórico, piro fosfórico e meta fosfórico:



Equivalentes em P_2O_5 expressado em qualquer ácido do fósforo com P^{+5} :



2.7 TRATAMENTO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR

O tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar tem como propósito remover o máximo das impurezas, obtendo-se um caldo translúcido mais puro e diminuir pela ação da temperatura os efeitos maléficos produzidos pelos micro-organismos, especialmente o *Leuconostoc mesenteroides* que produz a dextrana.

O tratamento eficiente do caldo apresenta boa coagulação, alta velocidade de decantação, máxima quantidade de material precipitado, lodo compactado e caldo translúcido. A temperatura, o pH do caldo e a mecânica do processo determinam o carácter físico do sistema sólido-líquido durante a decantação do caldo. Ao contrário, caldos que não têm boa eficiência no tratamento, apresentam: decantação incompleta, densidade das partículas menor do que a do líquido (tamanho das partículas pequeno); baixa velocidade de decantação (alta viscosidade do caldo, grande área superficial das partículas); grande volume de lodo.

Conforme estudos realizados o caldo destinado à fermentação pode ser esterilizado com radiação da classe UV-C 256 nm. Na mesma ótica, é possível tecnicamente aplicar esta irradiação como complemento do tratamento do caldo decantado destinado a fabricação do açúcar. O que pode ser aplicado esse efeito da esterilização diretamente dentro do Dorr, evitando desta forma que micro-organismos especialmente o *Leuconostoc mesenteroides* proliferem no caldo (FRANÇA, 2010).

O caldo apresenta vários contaminantes insolúveis em suspensão e solúveis em solução, que diminuem a qualidade do caldo em sua pureza. O teor em sólidos totais não açúcares no caldo influenciam determinante na recuperação e qualidade do açúcar final.

Tecnologicamente, o caldo destinado à fabricação do açúcar, obrigatoriamente deve ser tratado para remover impurezas e substâncias químicas que provocam aumento da viscosidade do xarope, massas cozidas e méis, tendo como consequência a diminuição da velocidade de cristalização da sacarose e produção do açúcar com baixa qualidade. O caldo deve ser tratado a temperatura de 102 - 105°C para que diminuam a viscosidade, densidade e aumente a velocidade das reações químicas melhorando a remoção das impurezas (CEBALLOS-SCHIAVONE, 2009).

A temperatura tem a função de acelerar as reações que ocorrem com o cátion Ca^{++} que são necessárias para produzirem as substâncias insolúveis que coagulam, floculam e precipitam durante o tratamento na etapa da decantação.

Durante o processo da fabricação do açúcar são produzidos vários subprodutos que tem aplicação direta na indústria do açúcar, produção do etanol e aplicação na agricultura. Tem-se o bagaço destinado a produção de energia (calorífica), produtos de papelão, aglomerados e produtos químicos; o melaço usado como matéria-prima para produção de etanol (biocombustíveis, ração animal) e torta do filtro usado no campo (THAI, 2013).

Independente dos tipos de processos de clarificação do caldo da cana-de-açúcar usado na fabricação do açúcar normalmente no Brasil, todos os processos têm em comum o uso da cal (CaO) e do ácido fosfórico (H_3PO_4).

O tratamento do caldo exclusivamente com o leite de cal e aquecimento é usado dependendo do processo e o tipo de açúcar a ser fabricado. Este tratamento básico é muito comum na maioria das usinas de açúcar de todo o mundo. Porém, com frequência vários estudos e modificações são realizados para melhorar a eficiência do processo de purificação do caldo da cana-de-açúcar.

É possível considerar o processo de fabricação do açúcar bruto como um processo que tem em comum etapas operacionais aplicadas na fabricação de qualquer outro tipo de açúcar, tanto o branco como o refinado.

Neste contexto, para obter um açúcar de qualidade é necessário tratar o caldo com auxílio de produtos coagulantes alcalinos, floculantes, polímeros auxiliares de decantação (polímero) e oxidantes. O caldo bem purificado deve ter pH final entre 6,8 a 7,2 e não apresentar sólidos em suspensão (ALBUQUERQUE, 2011).

Na fabricação do açúcar, vários são os tratamentos químicos usados para diminuir a cor ICUMSA do açúcar como produto final, porém a maior diversificação tecnológica desses tratamentos é encontrada em uso nas refinarias anexas às usinas de açúcar e recorrem aos usos do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), do Ozônio (O_3), de alvejantes químicos e outros. Nestes casos, o tratamento é realizado diretamente no xarope da produção do açúcar refinado com aplicação da técnica de separação por flotação.

A ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*) é um organismo mundial que reúne as atividades dos Comitês Nacionais para Análise de açúcar em mais de trinta países membros. É a única organização internacional dedicada aos métodos analíticos para a indústria açucareira. Além das indústrias usarem os métodos credenciados pela ICUMSA, estes são reconhecidos pelas autoridades tais como a Comissão do Codex Alimentarius, a OIML, a EU e os EUA Food Chemicals Codex.

O caldo da cana-de-açúcar destinado à fabricação do açúcar é tratado por dois processos tradicionais universais de purificação, a sulfitação e a carbonatação. O processo da sulfitação é uma técnica tradicional que emprega o gás sulfuroso ou dióxido de enxofre (SO_2) e óxido de cálcio (CaO) que é usado na maioria das usinas do mundo. No Brasil de forma geral o processo usado é o da sulfitação (ALBUQUERQUE, 2011; ARQUED, 1955; HONIG, 1974; HUGOT, 1950; SPENCER, 1932). O processo da carbonatação é muito usado pelas usinas em países que produzem açúcar a partir da beterraba.

No propósito de obter uma purificação do caldo com maior eficiência, quando os caldos são refratários (teores de P_2O_5 menor que 120 mg.L^{-1} (0,012 %)), caso daqueles produzidos por certas variedades de cana-de-açúcar o teor de P_2O_5 presente deve ser completado a níveis de 250 - 350 mg.L^{-1} (0,025 - 0,035 %). Assim, o tratamento do caldo é uma das primeiras etapas

do processo de fabricação do açúcar, e tem influência direta nas outras etapas subsequentes como a evaporação, cozimento, cristalização e esgotamento (ARQUED, 1955, HONIG, 1974 e SPENCER, 1932).

A concentração de P_2O_5 presente no caldo durante o tratamento é decisivo na eficiência da decantação e na qualidade do caldo purificado. A necessidade em P_2O_5 pode ser previamente determinada pelo Coeficiente de J. Salinas ou Coeficiente de Clarificação que deve ser igual ou maior a $0,035 \text{ g.L}^{-1}$ no caldo da cana-de-açúcar para que se tenha uma boa clarificação (ARQUED, 1955; CASTRO, 2007), conforme relação matemática:

$$CC = \frac{10000 \cdot P_2O_5}{B \cdot (B - A_T)} \quad (2.19)$$

O grau Brix representa o teor de sólidos totais (%) dissolvidos em 100g de uma solução de açúcar, que pode conter impurezas solúveis constituídas de substâncias inorgânicas, cinzas (Cza) e orgânicas não açúcares (O), matematicamente tem-se:

$$A_T = B - NA \quad (2.20)$$

Substituindo a Eq. 20 na Eq. 19 tem-se:

$$CC = \frac{10000 \cdot P_2O_5}{B \cdot NA} \quad (2.21)$$

Sendo, CC: Coeficiente de clarificação do caldo; P_2O_5 : (mg.L^{-1}) presente no caldo; B: °Brix (%) do caldo; A_T : Açúcares totais (%) na solução; NA: não açúcares totais (%).

As cinzas são fatores negativos na produção de açúcar, pois alteram a eficiência das etapas de clarificação, evaporação e cristalização. Quanto maior teor de cinzas maior será a quantidade de melaço no açúcar final. Por outro lado, cátions como Ca^{+2} , Mg^{+2} e Si^{+4} aumentam as incrustações nos equipamentos (ALBUQUERQUE, 2011; ARQUED, 1955; CASTRO, 2007; SPENCER, 1932; HAMERSKI, 2009).

No processo de purificação do caldo da cana-de-açúcar pela sulfitação, quanto maior o teor as cinzas contidas no caldo, maior será o consumo de SO_2 , para uma purificação eficiente e rápida (HAMERSKI, 2009).

Esta relação de consumo pode ser explicada devido o SO_2 quando dissolvido no caldo forma o ácido sulfuroso que reage com as cinzas formando sais sulfitos dos matais.

Altos teores de cinzas presente no caldo decantado indica que o tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar não foi eficiente. O que muitas vezes é devido o caldo ter sido tratado com o pH ácido.

A Figura 2.35, mostra o efeito do pH sobre a influência direta na eliminação dos coloides durante o tratamento do caldo.

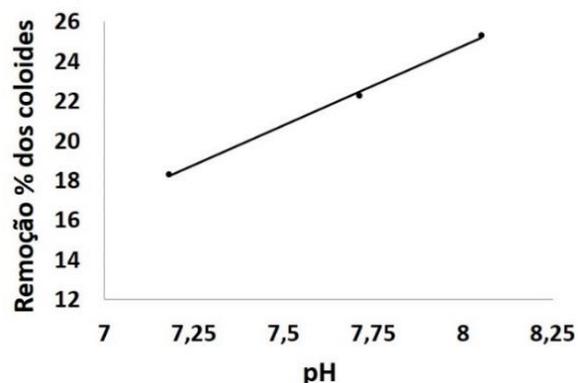


Figura 2.35: Mostra o efeito do pH sobre a influência na remoção % dos coloides em função do pH do no tratamento do caldo.
Fonte: Adaptado de HONIG, 1974.

Valores de pH igual ou maior do que 8,0 apresenta eficiência de 24,8 % na remoção dos coloides, valores referentes a outros pH podem ser determinados pela $R\% = 8,0024 \cdot \text{pH} - 39,225$, o que torna-se claro a dificuldade na remoção dos coloides.

O caldo destinado à fabricação do açúcar é tratado por dois processos tradicionais de purificação, a sulfitação e a carbonatação. O processo da sulfitação é uma técnica tradicional que emprega o gás sulfuroso (dióxido de enxofre (SO_2)) e óxido de cálcio (CaO), tem uso na maioria das usinas do mundo. No Brasil de forma geral o processo usado é o da sulfitação (ALBUQUERQUE, 2011; ARQUED, 1955; HONIG, 1974; HUGOT, 1950; SPENCER, 1932).

Vários são os tratamentos químicos usados na fabricação do açúcar, porém a maior diversificação tecnológica desses tratamentos é encontrada em uso nas refinarias anexas às usinas de açúcar. Destinam-se a diminuir a COR ICUMSA do açúcar como produto final, e

recorrem aos usos do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), do Ozônio (O_3), dos alvejantes e outros. Nestes casos, o tratamento é realizado diretamente no xarope da produção do açúcar refinado.

De forma generalizada no Brasil, independente dos tipos de processos de purificação do caldo da cana-de-açúcar usado na fabricação do açúcar, todos os processos têm em comum o uso da cal (CaO) e o anidrido fosfórico (P_2O_5).

O caldo obtido pelo processo de moagem por prensagem, antes de ser tratado tem aparência escura, aspecto heterogêneo e impróprio para ser concentrado no sistema de evaporação com posteriores etapas do cozimento, cristalização e centrifugação, antes de ser purificado. No Brasil, normalmente no tratamento do caldo da cana-de-açúcar é usado o processo da sulfitação na produção do açúcar branco direto como também o refinado e simplesmente usado o leite de cal com aquecimento na produção do açúcar VHP.

No Brasil predominam dois modelos de tratamento que é a defecação sem sulfitação e a defecação com sulfitação do caldo da cana-de-açúcar, processos distintos que depende do tipo de açúcar a ser fabricado. Sendo para qualquer tipo de tratamento, o residual de CaO não deve ser maior do que 400 mg.L^{-1} presente no caldo decantado (HUGOT, 1969).

O caldo quando bem decantado deve apresentar um aumento de pureza, promovida pelas substâncias que reagiram com o Ca^{+2} produzindo substância insolúvel que foram removidas por decantação, aumentando desta forma a pureza do caldo decantado entre valores de 0,5 a 2,0% pontos percentuais (HUGOT, 1969).

Todas as impurezas contidas no caldo devem ser removidas o máximo possível durante a decantação. Porém, é preciso que haja um bom controle do pH com a dosagem do leite de cal conforme as Figuras 2.36, 2.37, 2.38, 2.39, 2.40 e 2.41 referente a remoção do P_2O_5 ; Al_2O_3 e Fe_2O_3 ; SiO_2 ; proteínas; gomas (pentosanas) e ceras respectivamente.

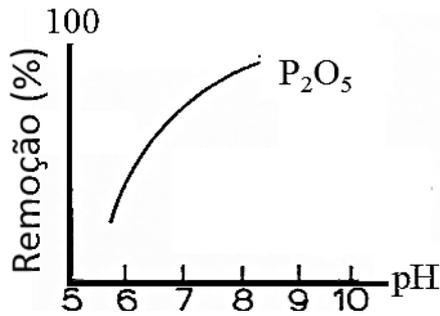


Figura 2.36: Remoção do P_2O_5 em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

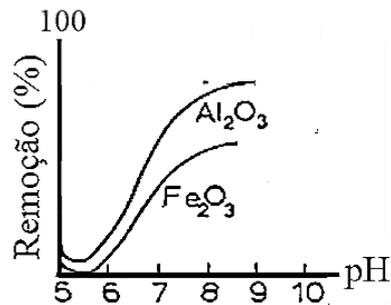


Figura 2.37: Remoção do Al_2O_3 e Fe_2O_3 em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

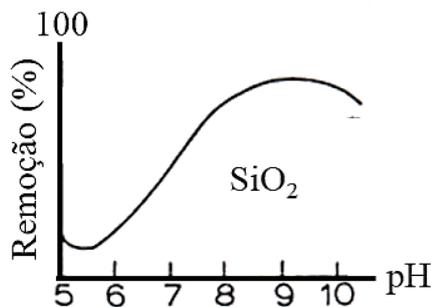


Figura 2.38: Remoção do SiO_2 em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

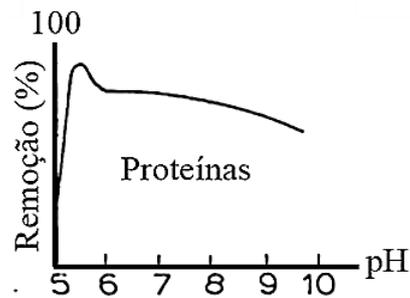


Figura 2.39: Remoção das proteínas em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

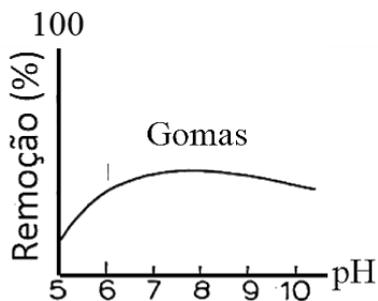


Figura 2.40: Remoção das gomas em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

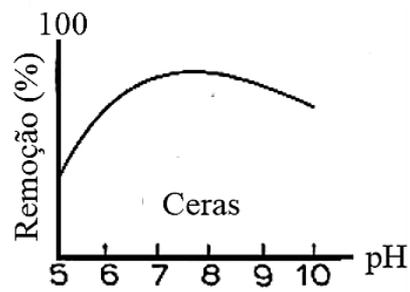


Figura 2.41: Remoção das ceras em função do pH.
Fonte: HONIG, 1974.

O controle do pH durante o tratamento do caldo é fundamental na remoção das suas impurezas. As substâncias produzidas contendo o cátion Ca^{++} apresentam pH de insolubilização (precipitação) diferentes, assim é preciso manter o pH do caldo caleado entre 7,8 a 8,8 para que insolubilize em maior fração a maioria das substâncias, fazendo na faixa com que a remoção seja mais completa possível.

A Figura 2.42, mostra o perfil do efeito do pH sobre o residual em P_2O_5 , CaO, inversão da sacarose e degradação dos açúcares redutores.

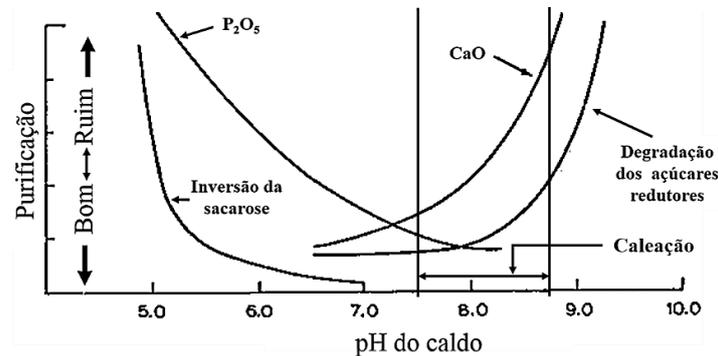


Figura 2.42: Representa o perfil do efeito do pH sobre o residual em P_2O_5 , CaO, inversão da sacarose e degradação dos açúcares redutores.

Fonte: HONIG, 1979.

O caldo contém fosfatos inorgânicos ácidos solúveis, que, após a adição do leite de cal ou sacarato de cálcio reagem produzindo fosfatos de cálcio em vários graus de saturação do ânion fosfato com o cátion cálcio (Ca^{++}) (fosfato de monocálcico, fosfato dicálcico, tricálcico) aumentando seu pH, inibindo a inversão da sacarose. Partículas insolúveis de fosfatos de cálcio também são responsáveis pela formação dos flocos, portanto, são fundamentais no processo de tratamento de purificação do caldo.

- fosfato monocálcico (MCP): $2H_2(PO_4)^- + Ca^{++} \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
- fosfato dicálcico anidro (DCPA): $H(PO_4)^{--} + Ca^{++} \rightarrow CaHPO_4$
- fosfato dicálcico mono hidratado (DCPM): $H(PO_4)^{--} + Ca^{++} \rightarrow CaHPO_4 \cdot H_2O$
- fosfato dicálcico di hidratado (DCPD): $H(PO_4)^{--} + Ca^{++} \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
- fosfato tricálcico tri hidratado (TCP): $2(PO_4)^{---} + 3Ca^{++} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$

O fosfato de dicálcio ($CaHPO_4$) pode estar presente no caldo da cana-de-açúcar nas formas mono hidratado ($CaHPO_4 \cdot H_2O$) e di hidratado ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). Essas estruturas hidratadas podem combinar-se entre si produzindo novas estruturas semelhantes a um sal duplo homogêneos mais insolúveis, como o octafosfato de cálcio e hidróxi apatita (DOHERTY, 2009). A formação das estruturas depende da relação Ca/P (GOUVEIA, 2008).

- fosfato tetracálcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{OH}_2$
- hidróxiapatita: $2\text{Ca}^{++} + (\text{HPO}_4)^{-} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2\text{H}^+$
- $4\text{Ca}^{++} + 2(\text{HPO}_4)^{-} + 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2 + 4\text{H}^+$
- fosfato octacálcio: $2\text{CaHPO}_4 + 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$

Conforme as reações representadas pelas equações químicas entende-se que o Cation Ca^{++} na forma de hidróxido ou sacarato reage com o fosfato neutro formando o sal misto básico.

A formação dos vários tipos de fosfatos ocorrem em seqüências das reações, sendo seus próprios produtos os reagentes das reações seguintes. A rota química da formação dos produtos dos fosfatos de cálcio dependem das condições reacionais de cada reação, sob a influência do efeito da temperatura, pH e número de mols dos reagentes. Termodinamicamente, a hidróxiapatita é a forma mais estável do fosfato de cálcio (DOHERTY, 2009; GOUVEIA, 2008).

A Figura 2.43 mostra a influência do pH sobre a solubilidade de vários tipos de fosfatos de cálcio que são formados em função do pH durante o tratamento do caldo da cana-de-açúcar.

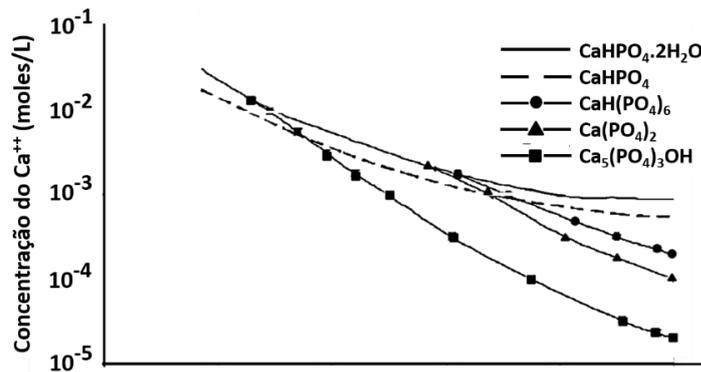


Figura 2.43: Concentração do cátion Ca^{++} de vários fosfatos em função do pH. Fonte: DOHERTY, 2009.

O efeito do pH é decisivo sobre a pureza do caldo tratado pelo processo tradicional nas usinas de açúcar. Quando o meio é ácido proporciona a solubilização dos sais formados pelos fosfatos de cálcio com formação do difosfato de monocálcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, monofosfato de monocálcio (CaHPO_4). Esses sais ácidos aumenta o teor de cinzas, invertem a sacarose com produção de glicose, frutose baixando a pureza do caldo em relação a sacarose, promovem corrosões e aumenta as incrustações; quando o pH é alcalino proporciona a produção do

difosfato de tricálcio ou fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que é insolúvel e removido pela decantação.

A Figura 2.44 mostra a concentração residual de CaO em função do pH do caldo tratado pelo processo tradicional nas usinas de açúcar.

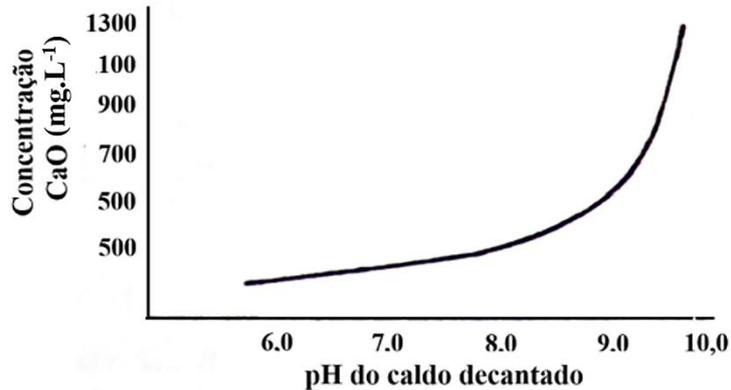


Figura 2.44: Concentração residual da dureza expressa em CaO (mg.L^{-1}) em função do pH do caldo tratado pelo processo da sulfitação nas usinas de açúcar.

Fonte: HONIG, 1966.

A concentração de fósforo em um meio depende da formação química estrutural do fosfato, sua solubilidade, pH e da temperatura do meio.

A Tabela 2.10 apresenta a massa molar (MM), a relação cálcio/fósforo (Ca/P) e a constante do produto de solubilidade K_{ps} de alguns tipos de fosfato de cálcio.

Tabela 2.10: Produto de solubilidade de alguns fosfatos de cálcio presentes no caldo da cana-de-açúcar.

Fórmula química (C_xA_y)	Relação Ca/P	Constante do produto de solubilidade K_{ps} ($\text{mols.L}^{-1(x+y)}$)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1/2	$1,00 \times 10^{-03}$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	$1,87 \times 10^{-07}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3/2	$2,83 \times 10^{-30}$
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 1/3	$5,01 \times 10^{-15}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$	1 2/3	$2,35 \times 10^{-59}$
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{OH}_2$	2	-- x --

Fonte: GOUVEIA (2014).

A remoção química das substâncias que impurificam o caldo, ocorre pela formação de substâncias insolúveis sob a ação do hidróxido de cálcio pela ação catalítica do pH alcalino em temperaturas elevadas, substâncias responsáveis pela cor escura do caldo.

2.7.1 Substâncias produzidas durante o tratamento do caldo da cana-de-açúcar

Na fabricação do açúcar, o caldo de cana depois de dosado com o agente coagulante cal (CaO) e aquecido até 105 - 110°C, promovem várias reações com os açúcares redutores e amino ácidos produzindo substâncias de cor escuras, como a reação de Maillard, formação de melaninas e produção de caramelos pela reação de degradação da glicose e frutose do caldo, (HONIG, 1974; BIRCH, 1979; FAVERO, 2011).

Soluções ácidas que contém cetoses e aldoses reagem com os fenóis produzindo soluções coloridas. Essas reações são baseadas na formação de furfural e seus derivados com as subsequentes reações entre compostos fenólicos. As cetoses são decompostas mais facilmente em solução ácida do que as aldoses. Essa reação do grupo funcional cetose e aldose é utilizada na prática na identificação de frutose e/ou glicose com a α -naftol em presença de ácido sulfúrico, (HONIG, 1974; SPENCER, 1932).

Vários são os compostos oriundos da própria cana-de-açúcar que são precursores da cor escura do açúcar como produto final de baixa qualidade (SANTOS, 2008).

No tratamento do caldo são produzidas ainda outras substâncias pelo aquecimento das conhecidas tem-se melanoidinas, melaninas, caramelos e produtos da degradação da frutose (MANTELATTO, 2005).

2.7.2 Defecação do caldo da cana-de-açúcar

A etapa da defecação é normalmente chamada de decantação, o que tecnicamente deveria ser chamada de purificação, porque o caldo decantado apresenta um pequeno aumento de pureza.

Nesta etapa, o hidróxido de cálcio (CaOH)₂ dosado reage com as impurezas do caldo produzindo substâncias insolúveis, coagulação e floculação das substâncias coloidais que aderem as partículas insolúveis em suspensão, adsorvendo pequena fração dos corantes que são removidos durante a decantação. O caldo decantado tem maior pureza, menor intensidade da cor original e é translúcido. O caldo decantado é filtrado em peneiras estáticas, rotativas, filtro prensa, filtro belt que retém partículas que não precipitaram e permanecem em suspensão.

2.7.2.1 Defecação com calagem a frio

O caldo misto tem pH médio de 5,4 deve ser dosado com o leite de cal até pH entre 7,8 - 8,3 e aquecido até a temperatura de 105°C, e enviado sob pressão ao tanque flash para liberar os gases dissolvidos pela ebulição natural de 103°C a pressão atmosférica, decantando em seguida. O caldo decantado, apresenta pH entre 6,8 - 7,2. Para os caldos escuros e refratários, a dosagem do leite de cal deve ser até pH de 8,3 (HUGOT, 1969), na fabricação do açúcar demerara.

2.7.2.2 Defecação com calagem a quente

O caldo misto é aquecido a temperatura de 70°C e caleado até pH 7,8 com posterior aquecimento até 103 - 105°C. O caldo decantado desta forma, apresenta melhor limpidez, mesmo para os caldos refratários comparados com os caldos tratados pela calagem a frio.

2.7.2.3 Defecação com calagem fracionada e aquecimento duplo

Este método foi aperfeiçoado pelo Colégio de Agricultura de Trindade e destinado especialmente ao tratamento dos caldos refratários e geralmente apresenta bons resultados quando a calagem a frio é deficiente.

O procedimento consiste em calear o caldo a frio até pH 6,2 a 6,4 e aquecido até a temperatura de 105°C. Depois é caleado novamente até pH 7,6 a 8,2 com posterior aquecimento até 105°C e decantação. O caldo decantado é mais translúcido, filtra com mais facilidade, apresenta menor quantidade de lodo e a torta é mais seca e porosa.

Vários métodos de tratamento do caldo de cana-de-açúcar destinado à fabricação do açúcar são conhecidos, porém na prática normalmente o procedimento da defecação do caldo da cana-de-açúcar, depende do tipo de açúcar a ser fabricado.

2.7.2.4 Defecação com calagem composta

A calagem composta consiste no tratamento do caldo primário (extração a seco do esmagador) e secundário (2º, 3º, até o último terno) separadamente. A produção do caldo

decantado primário é menor, porque não é diluído, sendo mais denso e viscoso, o que o torna mais lento para decantar; contrário do caldo secundário que é mais rápido para decantar por ser diluído pela embebição.

O caldo primário é caleado até o pH 7,0 a 7,4°C, aquecido até a temperatura de 105°C e decantado separadamente. O caldo decantado segue para a fabricação e o lodo segue para a caleação do caldo secundário, que é caleado até pH 7,8 a 8,8 e aquecido até a temperatura de 105°C e decantado. Este caldo decantado, segue para o caldo primário e o lodo segue para a filtração. A caleação composta apresenta vantagens comparada a caleação simples, com remoção dos coloides de 30 a 37% e aumento da pureza de 1,5 a 2,0% (HUGOT,1969).

Melhores resultados na qualidade do caldo decantado provavelmente devido ao maior tempo de reação do hidróxido de cálcio (leite de cal) com as substâncias que reagem produzindo outras substâncias insolúveis que decantam.

A Figura 2.45, mostra um sistema de defecação composta do caldo.

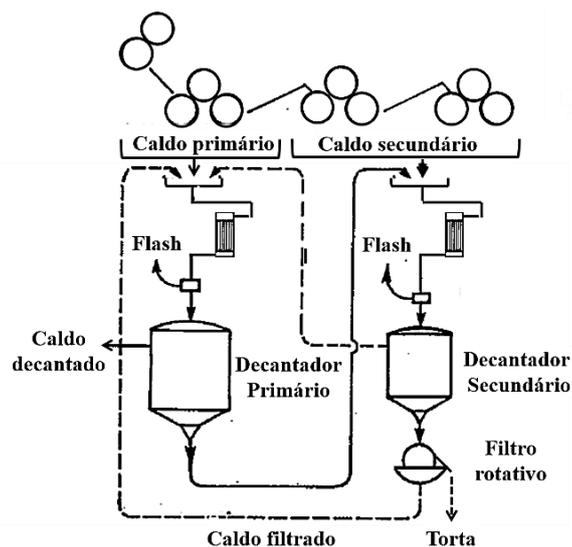


Figura 2.45: Representação esquemática do sistema de decantação com calagem composta.
Fonte: HUGOT, 1950.

O caldo tratado pela caleação composta apresenta excelentes características físicas do lodo secundário como a concentração, o que o torna melhor do que o lodo obtido pela caleação simples. Porém também, o caldo obtido na filtração apresenta baixa pureza e alto índice de contaminação, o que é muito prejudicial ao caldo tratado. Motivo que levou o método a ser abandonado pelos fabricantes de açúcar.

As usinas de açúcar usam como base o método da decantação composta a quente adaptada as necessidades da planta em função do tipo de açúcar fabricado e operacional com utilização de produtos químicos (polímeros) que auxiliem para melhorar a decantação.

2.7.2.5 Reação do caldo decantado

A acidez ou alcalinidade do caldo decantado tem importância fundamental nas etapas do cozimento e cristalização. Na produção do açúcar branco pelo processo tradicional o caldo decantado apresenta pH na faixa de 6,6 - 6,8. Porém na produção do açúcar demerara o caldo decantado pode estar com o pH de 7,1 a 7,5. Desta forma protege a sacarose da reação de hidrólise (HUGOT, 1969).

O pH do caldo decantado tem grande importância na qualidade e na influência do processo da fabricação. Quando o caldo está com $\text{pH} < 6,5$ apresenta alto teor de sais ácidos solúveis de cálcio (Ca^{++}), o que conduz a alto índice de corrosão nos aquecedores e caixas de evaporação, maior perda de sacarose por inversão e aparência visual de menor cor ICUMSA; quando o caldo está com $\text{pH} > 6,8$ apresenta teor de sacarato solúvel de cálcio (Ca^{++}) que promove a incrustação e aparência visual de maior cor ICUMSA.

2.8 PROCESSO DE TRATAMENTO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR USADOS PELAS USINAS DE AÇÚCAR

O caldo *in natura* da cana-de-açúcar obtido nas usinas é impróprio para ser processado de forma direta, o que é preciso um pré-tratamento para eliminar as impurezas. O caldo apresenta pureza com valores entre 78 a 86%, alto índice bacteriológico (produzem substâncias que aumenta a viscosidade do caldo, inversão da sacarose), partículas minerais, sais inorgânicos e orgânicos que devem ser eliminados antes de ser processado. O tratamento é necessário, pois, as impurezas baixam o rendimento da cristalização da sacarose e conduz a alta cor das soluções do açúcar durante o processo de fabricação.

Caldos mistos sulfitados e decantados apresentam uma elevação de pureza entre 0,3 – 0,4 % (KULKARNI, 1996; ZOSSI *et al.*, 2012). Caldos bem tratados de cana-de-açúcar com purezas inferiores a 80% e que apresentam muita sujidade como terra, palhas, matérias inorgânicas e orgânica poderão apresentar maior diferença entre a pureza do caldo inicial e depois de tratado.

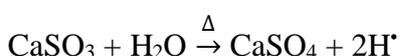
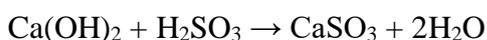
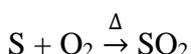
2.8.1 Sulfitação

O processo da sulfitação é atualmente usado pela maioria das usinas de açúcar do Brasil no tratamento para purificar o caldo da cana-de-açúcar; porém tem apresentado algumas restrições de ordem tecnológica, operacional, ambiental e normas de segurança alimentar.

A técnica da sulfitação consiste na solubilização por absorção do gás anidrido sulfuroso (SO₂) no caldo. Essa solubilização é realizada pelo contato do caldo com o gás SO₂ em colunas de absorção com injetor e fluxo descendente do caldo em corrente com o gás em fluxo ascendente. No processo da sulfitação quantidades relativamente altas do gás SO₂ é emanado para o meio ambiente, durante a queima do enxofre na enxofreira e pelo desprendimento do SO₂ absorvido em excesso pelo caldo aquecido.

O SO₂ é tóxico, asfixiante, irritante, poluente, tem forte odor, vetor de chuva ácida, corrosivo e cancerígeno (FABRE, 1971; PRADO, 2007). Informações suficientes para justificar a exigência de grande parte do mercado externo pela busca do açúcar isento de enxofre.

O SO₂ é o agente químico principal que vai reagir com o Ca(OH)₂ produzindo o sulfito de cálcio (CaSO₃), que envolve as impurezas e precipitam como sulfato de cálcio (CaSO₄), resultando em um caldo mais claro e translúcido.



O SO₂ é facilmente absorvido pelo caldo da cana-de-açúcar, devido a sua avidéz pela água produzindo o ácido sulfuroso (H₂SO₃) que é neutralizado pelo Ca(OH)₂ produzindo o CaSO₃ conforme a reação representada pela equação química Ca(OH)₂ + H₂SO₃ → CaSO₃ + 2H₂O. Os sais sulfitos se oxidam passando para sulfatos quando submetidos à temperatura superiores de 55°C em meio aquoso (RIESENFELD, 1944). O CaSO₃ formado é oxidado a CaSO₄ com liberação de hidrogênio nascente (2H*) de caráter redutor, conforme a equação química CaSO₃ + H₂O → CaSO₄ + 2H* ↑. O seu potencial como agente redutor é comprovado quando presente em uma solução de azul de metileno aquecida é descorada, tornando-se incolor, devido a redução do grupo cromóforo.

A Figura 2.46 representa a reação de oxidação da estrutura eletrônica do CaSO_3 com o (S^{+4}) a CaSO_4 com (S^{+6}) no caldo da cana-de-açúcar aquecido.

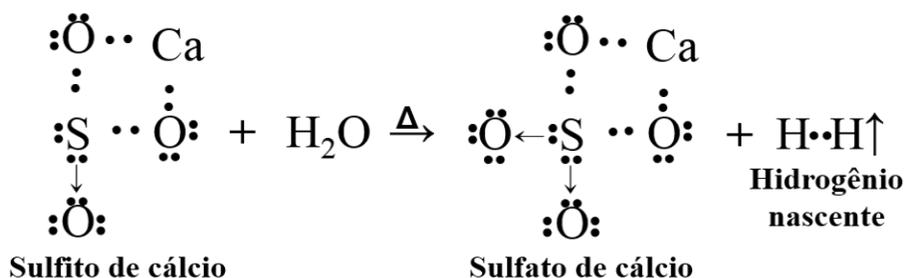
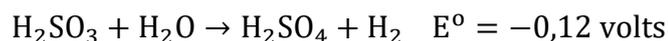


Figura 2.46: Representa a oxidação da estrutura eletrônica do sulfito de cálcio para sulfato de cálcio.
Fonte: Adaptado pelo AUTOR, 2014.

A pesar do anidrido sulfuroso $\text{S}^{(+4)}\text{O}_2$ ter a propriedade de redução quando oxidado a anidrido sulfúrico $\text{S}^{(+6)}\text{O}_3$, comprovado pelo aumento do grau de oxidação do enxofre de +4 para +6; para alguns corantes o seu potencial de redução pode não ser o suficiente para reduzir o grupo cromóforo ao seu estado incolor. O potencial padrão da semi-reação de oxidação-redução do ácido sulfuroso a ácido sulfúrico é igual a -0,12 volts (BOSQUILHA, 1999). A reação é representada conforme a reação química:



O processo da sulfitação apresenta vários desvantagens e vantagens as quais são citadas:

Desvantagens:

- O enxofre é muito tóxico, asfixiante, tem forte odor sufocante, irritante, poluente, vetor de chuva ácida, corrosivo (tubulações e equipamentos), cancerígeno e provoca alta perda de sacarose por inversão;
- os corantes reduzidos pelo potencial de redução do SO_2 podem não ser definitivo e o grupo cromóforo pode ser revertido ao estado oxidado voltando a apresentar cor intensa. Observa-se que os corantes contidos na película do mel, que recobre a superfície dos cristais de açúcar, quando em contato com o ar são novamente oxidados retornando a sua cor original;
- a sacaretina permanece com sua cor amarela e não é reduzida pela ação do SO_2 ;
- o sulfito não é eliminado por completo na etapa da decantação, sendo detectado no produto final até o seu consumo como alimento.

Vantagens:

- Conservante: o SO_2 , tem propriedades conservantes tornando o meio desfavorável ao desenvolvimento de microrganismo.
- Purificante: acidifica o caldo da cana-de-açúcar o suficiente para atingir o ponto isoelétrico de alguns coloides com ocorrência de floculação e reduz a viscosidade.
- Reage com o hidróxido de cálcio produzindo sulfito de cálcio insolúvel de fácil remoção.

Vários são os especialistas sobre o assunto que defendem a ação do SO_2 sobre o $\text{Fe}^{(+3)}$ que tem cor marrom escura, reduzindo-o para $\text{Fe}^{(+2)}$ tornando o meio incolor. Neste estado de oxidação o $\text{Fe}^{(+2)}$ é solúvel prejudicando o rendimento de cristalização do açúcar e permanece sobre a superfície dos cristais de açúcar obtido como produto final.

No Brasil predominam dois modelos para o tratamento do caldo da cana-de-açúcar a considerar: a defecação simples com aquecimento do caldo até 55°C , caleação com adição do leite de cal no caldo com aquecimento posterior até 105°C na produção de açúcar bruto e sulfodefecação com adição de SO_2 no caldo e posterior adição do leite de cal e aquecimento de 105 a 110°C para fabricação de açúcar cristal branco (LIMA, 2012).

No processo da sulfitação a glicose e a frutose provenientes da própria composição do caldo, hidrólise da sacarose e a presença de outras substâncias presentes no caldo, promovem diversas reações que promovem substâncias escuras. Quando o pH do meio está alcalino (caldo caleado) e aquecido acima de 55°C , ocorrem as formações de estruturas enólicas que favorecem à produção de substâncias cíclicas como os caramelos, polifenóis e ácidos orgânicos. Podem ocorrer degradações alcalinas com o hidróxido de cálcio produzindo sais, (SPENCER (1932). Quando o pH do meio está ácido (caldo sulfitado) e aquecido a 105°C , é produzido os ácidos melansínico, glucínico e sacárico (ARQUED, 1955; MANTELATTO, 2005).

2.8.1.1 Reações que ocorrem no caldo quente sulfitado

Várias substâncias são responsáveis pela cor escura do caldo tratado são formadas pela ação dos hidróxidos fortes produzidos pela adição do leite de cal e o aquecimento com temperatura elevada durante o processo de fabricação do açúcar.

Os monossacarídeos são estáveis em soluções contendo ácidos minerais quentes e diluídos; entretanto, quando em solução aquecida com ácidos desidratantes concentrados sofre desidratação produzindo furfurais (LEHNINGER, 1980).

As aldo pentoses e aldo hexoses aquecidas com os ácidos minerais desidratantes, sofrem desidratação e se transformam em compostos cíclicos pentagonais derivados do furano. Sendo que, as aldo pentoses fornecem o furfural e as aldo hexoses o hidróximetil furfural (ARAÚJO, 2007; LEHNINGER, 1980).

A presença da aldo pentosa l-arabinose no caldo de cana-de-açúcar é proveniente da hidrólise das gomas que estão presentes na cana-de-açúcar (ARAÚJO, 2007; SPENCER, 1932).

A Figura 2.47 representa a reação de desidratação da arabinose em meio ácido produzindo furfural.

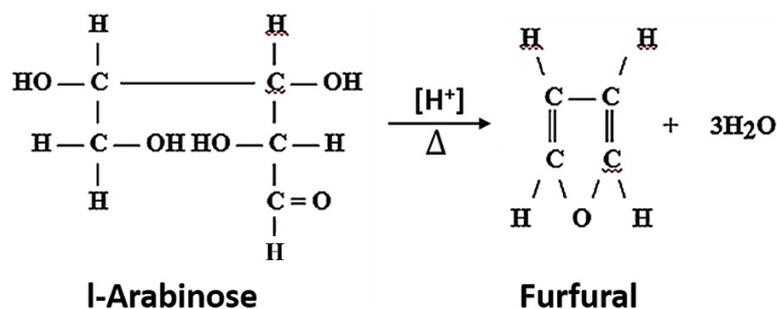


Figura 2.47: Representa a reação de desidratação da l-arabinose com produção do furfural.
Fonte: ARAÚJO, 2007; SPENCER, 1932.

Como o caldo da cana-de-açúcar sempre contém a aldo hexose D-glicose também sofre reação de desidratação em meio ácido produzindo 5-hidróximetilfurfural (ARAÚJO, 2007; LEHNINGER, 1980).

A Figura 2.48, representa a reação de desidratação da glicose em meio ácido produzindo 5-hidróximetil furfural.

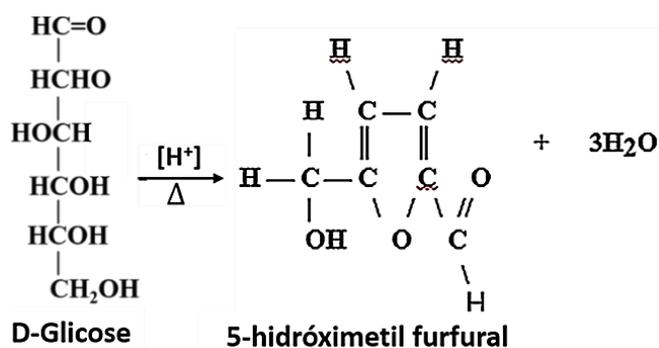


Figura 2.48: Representa a reação de formação do 5-hidróximetil furfural.
 Fonte: ARAÚJO, 2007; LEHNINGER, 1980.

Também, durante o processo de tratamento do caldo da cana-de-açúcar, o pH é próximo de 8,5 e algumas usinas aquecem o caldo até a temperatura próxima de 108°C, o que provoca a produção de caramelos, reações de degradação e condensação dos açúcares redutores glicose e frutose (ARAÚJO, 2007; SANTOS, 2008).

2.8.2 Carbonatação

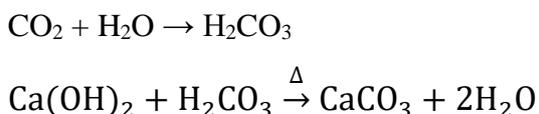
Este processo consiste em adicionar o leite de cal ou o sacarato de cálcio e gás carbônico (CO₂) ao caldo da cana-de-açúcar, em condições controladas, formando o precipitado cristalino carbonato de cálcio. Este, por sua vez, aglutina incorporando grande parte da matéria coloidal e insolúvel, a matéria inorgânica e as substâncias que conferem cor ao caldo. Na sequência, o precipitado é separado do caldo purificado por filtração (ARAÚJO 2007; HAMERSKI, 2009).

O CO₂ quando dissolvido em água produz o ácido carbônico de caráter ácido fraco e suas constantes ácidas de equilíbrio a temperatura ambiente de 25°C e a pressão de 1 atm assumem valores iguais a $K_{ae}(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 2,6 \times 10^{-3}$ de formação do H₂CO₃; $K_{a1} = 1,7 \times 10^{-4}$ e $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$ (BUTLER, 1964; WEAST, 1964).

A carbonatação é comum na purificação do caldo de beterraba, usado pelos países Inglaterra, Austrália e África do Sul, empregado no refino de açúcares brutos. No entanto, ainda não é usado na purificação do caldo de cana-de-açúcar (ARAÚJO, 2007; HAMERSKI, 2009).

O processo de tratamento de caldos sacarídicos por carbonatação com fluxo de dióxido de carbono direto no caldo apresenta taxas de remoção do amido de 89,19 - 85,75% e cor ICUMSA de 92,93 - 91,66%. A carbonatação de caldo com o fluxo de dióxido de carbono a 200 NLh⁻¹ com o pH a 8,0 e 9,0. Os resultados mostram que o cálcio adicionado foi removido como carbonato de cálcio (FAVERO, 2014).

O processo tem como fundamento químico a produção do carbonato de cálcio no caldo pela reação entre o Ca(OH)_2 e o CO_2 com aquecimento até 85°C , conforme a reação química:



O processo da carbonatação quando combinado com a fosfatação, é chamado de fosfocarbonatação é o processo mais indicado para a remoção das impurezas sólidas em suspensão e remoção dos corantes pela decantação do caldo. A antocianina é um dos corantes presentes no caldo de cana que apresenta maior dificuldade em sua remoção; porém o processo da bicarbonatação é o processo que mais remove este corante (ALBUQUERQUE, 2011; ARAÚJO, 2007; SPENCER, 1932).

A carbonatação não é amplamente utilizada no caldo da cana-de-açúcar, porém os problemas de qualidade do açúcar e as preocupações ambientais têm estimulado esforços para a substituição do SO_2 pelo CO_2 que está disponível a partir da fermentação. A eficiência média da remoção da cor por diferentes tecnologias para o tratamentos de caldo sacarídicos é relativa, sendo de 35%, 47%, 44% e 74% para a defecação, sulfitação, simples carbonatação e dupla carbonatação, respectivamente. Vários são os parâmetros que afetam a cor do caldo clarificado após a calagem quente como o tempo e temperatura durante a sedimentação; composição do solo da cana-de-açúcar, teor de fosfato inorgânico e dosagem de CaO máxima de 1250 g.ton^{-1} de cana na purificação por sulfitação e carbonatação. Parâmetros que influencia na eficiência da remoção das proteínas e o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Efeitos de descoloração pelos processos de sulfitação e carbonatação foram aproximadamente igual (SASKA, 2010).

Os principais processos tecnológicos industriais por defecação conhecidos para o tratamento de caldos açucarados usam calagem a quente, sulfitação, carbonatação simples e dupla carbonatação. Todos esses processos foram investigados e são conhecidos os parâmetros que influenciam na cor do caldo tratado (SASKA, 2010).

2.8.3 Produto de solubilidade e Solubilidade dos sais produzidos pelo processo da sulfitação, carbonatação

Cada processo de tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar produz um resíduo insolúvel com características próprias proveniente da remoção das impurezas do caldo.

O caldo tratado com SO_2 produz como principal resíduo o sulfito de cálcio (CaSO_3) e o sulfato de cálcio (CaSO_4). O caldo decantado, quando apresenta o pH menor do que 6,7 há indicação da presença do bi-sulfito de cálcio devido ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), devido ao excesso de SO_2 dosado. Este sal pela ação da temperatura maior do 55°C durante o processo é oxidado a sulfato de cálcio, depositando-se sobre superfície metálica da evaporação e cozedores a vácuo.

A Tabela 2.11 apresenta os tipos de incrustações e percentagens das substâncias conforme o fluxo do processo das caixas de evaporação com adaptação do item P_2O_5 .

Tabela 2.11: Apresenta as percentagens das substâncias incrustantes nas caixas de evaporação.

	1ª Caixa	2ª Caixa	3ª Caixa	4ª Caixa
P_2O_5	53	52,20	13,76	6,86
Fosfato de cálcio	57,85	56,98	15,76	7,49
Sulfato de cálcio	2,02	1,92	0,54	1,65
Carbonato de cálcio	3,25	4,68	19,55	9,93
Silicato de cálcio	7,86	13,31	0,71	7,02
Oxalato de cálcio	-- x --	-- x --	11,32	11,27
Óxido de férrico	2,03	1,53	2,31	2,58
Sílica	7,79	7,43	39,26	54,34
Matéria orgânica	20,37	13,41	11,04	5,08

Fonte: SPENCER (1932).

Os processos da carbonatação e bicarbonatação produzem como resíduo o carbonato de cálcio (CaCO_3) como seu principal residual.

Os precipitados gerados pelos processos de tratamento do caldo apresentam características peculiares como a solubilidade. O precipitado $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é comum em todos os processos, a bicarbonatação produz o CaCO_3 e a sulfitação CaSO_3 e CaSO_4 , sendo respectivamente os produtos de solubilidade em água à 25°C os valores $2,07 \times 10^{-33}$ (mols.L^{-1}); $2,80 \times 10^{-9}$ (mol.L^{-1}); $4,93 \times 10^{-5}$ (mol.L^{-1}) e $6,80 \times 10^{-8}$ (mol.L^{-1}) em água a 25°C , conforme valores, verifica-se que o CaCO_3 é menos solúvel (DEAN, 1999; LIDE, 2009, 2014).

2.8.4 Tecnologias de processos alternativos disponíveis

A presença da cor escura no açúcar passou a ser uma preocupação estratégica para a indústria do açúcar. Todos os esforços devem ser praticados, porém deve-se tomar cuidado na escolha de uma tecnologia para clarificar o caldo da cana-de-açúcar ou o xarope.

Vários processos tecnológicos alternativos estão disponíveis para o tratamento do caldo da cana-de-açúcar, e nenhum deles, até o momento, foi implementado na indústria (NGUYEN,

2011). As tecnologias de tratamento do caldo da cana-de-açúcar atualmente utilizadas nas usinas de açúcar, nenhuma remove os corantes que promovem a cor do caldo de modo a ser possível produzir o açúcar refinado direto com o caldo. Algumas dessas tecnologias podem ser citadas como a bicarbonatação, Oxidantes POA (Processos Oxidantes Avançados), Peróxido de hidrogênio, Ozônio, Micro e Ultrafiltração, Radiação Ultravioleta (beta, gama, elétrons acelerados) e outros. Esses processos tecnológicos não poluem e não usam o enxofre.

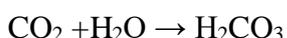
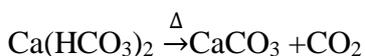
2.8.4.1 Bicarbonatação

É um método de alternativo não poluente indicado para substituir o uso do SO₂ por total de purificação do caldo da cana-de-açúcar. É um processo limpo por sequestrar o carbono da atmosfera e considerado MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) (ARAÚJO, 2007).

O processo da bicarbonatação tem Patente adquirida registrada com o N° PI0500864 no INPI. Consiste na eliminação das impurezas do caldo aquecido até 80 – 85°C, pela técnica da defecação com adição de sacarato de cálcio, P₂O₅ como fosfato de cálcio solúvel, polímero auxiliar de decantação, e na sequência, dosagem em excesso com CO₂ com agitação constante do caldo para remoção do Ca⁺⁺ residual solúvel como sacarato e filtração do caldo neutralizado com o CO₂. Obtendo-se um caldo claro, translúcido com pH próximo de 6,7 a 6,9.

O CO₂ é o principal agente reativo coagulante do processo de purificação do caldo produzindo carbonato de cálcio insolúvel, que precipita removendo as impurezas.

O bicarbonato depois de ser adicionado no caldo aquecido é decomposto em dióxido de carbono em estado gasoso mais CaCO₃ em estado sólido insolúvel, que decanta com as impurezas insolúveis contidas no caldo e o dióxido de carbono produzido pela decomposição reage com o Ca(OH)₂ livre produzindo mais CaCO₃ (ARAÚJO, 2007), conforme as reações químicas:



Esse método produz um açúcar de melhor qualidade e melhores condições operacionais da fábrica, com fácil controle químico da clarificação do caldo decantado destinado à produção

do açúcar branco, isento de enxofre. O $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ não tem problema se for adicionado em excesso, porque será todo decomposto em CaCO_3 e decantado, o pH do caldo final não dependerá da quantidade de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ adicionado (ARAÚJO, 2007; WONGHON, 2005).

O sal bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) solúvel é instável, ele é ser produzido na hora de ser dosado. Estando em solução, é facilmente dosado na linha do caldo, substituindo totalmente o uso do SO_2 de difícil controle na dosagem (ARAÚJO, 2007; WONGHON, 2005; UMEBARA, 2010).

A produção do bicarbonato de cálcio é função da temperatura e pressão do gás CO_2 sobre o líquido, lei de Henry, o que deve ser produzido sob baixa temperatura e alta pressão.

A Tabela 2.12, apresenta a solubilidade do CO_2 em água representada pela constante de Henry em fração molar em função da temperatura e pressão, tendo-se $101,325 \text{ kPa} \equiv 1 \text{ atm}$.

Tabela 2.12: Fração molar do $\text{CO}_2 \times 10^3$ na solução aquosa em função da temperatura (85°C) e pressão.

T(°C)	Pressão do CO_2 em kPa						
	5	10	20	30	40	50	100
0	0,067	0,135	0,269	0,404	0,538	0,671	1,337
5	0,056	0,113	0,226	0,338	0,451	0,564	1,123
10	0,048	0,096	0,191	0,287	0,382	0,477	0,950
15	0,041	0,082	0,164	0,245	0,327	0,409	0,814
20	0,035	0,071	0,141	0,212	0,283	0,353	0,704
25	0,031	0,062	0,123	0,185	0,247	0,308	0,614
30	0,027	0,054	0,109	0,163	0,218	0,271	0,541
35	0,024	0,048	0,097	0,145	0,193	0,242	0,481
40	0,022	0,043	0,087	0,130	0,173	0,216	0,431
45	0,020	0,039	0,078	0,117	0,156	0,196	0,389
50	0,018	0,036	0,071	0,107	0,142	0,178	0,354
55	0,016	0,033	0,065	0,098	0,131	0,163	0,325
60	0,015	0,030	0,060	0,090	0,121	0,150	0,300
65	0,014	0,028	0,056	0,084	0,112	0,140	0,279
70	0,013	0,026	0,052	0,079	0,105	0,131	0,261
75	0,012	0,025	0,049	0,074	0,099	0,123	0,245
80	0,012	0,023	0,047	0,070	0,093	0,116	0,232
85	0,011	0,022	0,044	0,067	0,089	0,11	0,221
90	0,011	0,021	0,042	0,064	0,085	0,106	0,211
95	0,010	0,020	0,041	0,061	0,082	0,102	0,203
100	0,010	0,020	0,039	0,059	0,079	0,098	0,196

Fonte: LIDE, (2009).

O caldo clarificado com bicarbonato de cálcio apresenta menor dureza cálcica, devido à solubilidade do carbonato de cálcio ser menor do que a dos sais formados pelo sulfito de cálcio e sulfato de cálcio (ARAÚJO, 2007).

A clarificação do caldo da cana-de-açúcar para produção de açúcar branco por meio da bicarbonatação tem como vantagem, em comparação a tecnologia tradicional da sulfitação, benefícios à saúde humana e favorece uma produção industrial menos agressiva ao meio

ambiente, além de resultar em maior produção e menos custos operacionais para as usinas (ARAÚJO, 2007; SILVA *et al.*, 2008; UMEBARA, 2010).

2.8.4.2 Oxidantes POA (Processos Oxidativos Avançados)

Os oxidantes químicos dos processos oxidativos são dosados nas soluções em baixa concentração, na ordem de mg.L^{-1} e oxidam primeiro as substâncias de caráter redutor (glicose, frutose), que estão em concentração de 0,6 - 2,0% (6000 - 20000 mg.L^{-1}), seu efeito leva a produzir novas substâncias orgânicas que podem interferir na cristalização da sacarose.

No tratamento das soluções sacarídicas não é aconselhável o uso de reagentes oxidantes que decompõe a matéria orgânica de forma exaustiva como o reagente Fenton, composto de FeSO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 e radiação ultravioleta. Sua eficiência só ocorre em pH ácido entre 3,4 a 5,0 (NGUYEN, 2011).

A presença do ferro residual pode influenciar na cor do açúcar depois de estocado, além de conter substâncias desconhecidas pela degradação oxidativa. A presença do H_2SO_4 nas soluções sacarídicas é prejudicial porque inverte a sacarose, o que facilmente a ação oxidante só teria eficiência sobre os corantes depois de oxidar os redutores. Desta forma, a aplicação do processo Fento, não é indicado para o tratamento de clarificação das soluções sacarídicas.

Neste sentido, os POA têm sido aplicados com atenção especial, o processo da ozonização, a utilização do peróxido de hidrogênio e a atenção do efeito no impacto sobre a degradação dos açúcares que produzem substâncias não cristalizáveis e reduzem o rendimento de cristalização (SATORE, 2013).

2.8.4.3 Peróxido de hidrogênio

O uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente descolorante em refinarias de açúcar tem sido muito investigado. Vários experimentos foram realizados em laboratório e em escala de planta-piloto no intuito de investigar sua eficácia desta substância química e estabelecer a melhor condição do pH, temperatura e tempo de reação (MOODLEY, 1992).

No Laboratório Hugot de Tecnologia em Sucroderivados da ESALQ/USP, têm-se trabalhado exaustivamente em pesquisas no desenvolvimento de novas tecnologias para substituir o processo convencional da sulfitação e sobre os processos tecnológico redox (SATORE, 2013).

A eficiência da clarificação dos caldos sacarídicos depende da concentração do H_2O_2 , o que deve ser suficiente para atuar sobre as substâncias que intensificam a cor (SATORE, 2013).

O processo de clarificação com o uso de H_2O_2 , também degrada a glicose e frutose de forma parcial, produzindo novos compostos que poderão influenciar na cor do açúcar como produto final e reage de forma incompleta sobre os corantes.

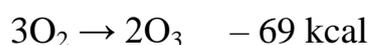
Escudos relatam que alguns processos reativos que usam o H_2O_2 tornam-se menos eficientes pela auto-decomposição do H_2O_2 em meio alcalino e sua velocidade máxima de decomposição aumenta a média que o pH aproxima-se do Pka 11,6 (SATORE, 2013).

2.8.4.4 Ozônio

O ozônio é uma substância gasosa do estado alotrópico do oxigênio atômico, sua molécula tri atômico é representada pela fórmula molecular O_3 . É tóxico, corrosivo, quando puro tem cor azul escuro, absorve a banda do espectro do infravermelho e todos os raios ultravioleta na faixa de 2200 - 3200 Å (RIESENFELD, 1944).

Na natureza, é produzido pela ionização do ar com dissociação do oxigênio (O_2) isento de umidade e a baixa temperatura, o que justifica o rendimento máximo de 75% quando o ar é empregado na sua produção. A produção industrial do ozônio é feita por método eletrostático com descarga elétrica sobre o gás oxigênio de alta pureza. Sua decomposição é quase imediata em temperaturas ambientes e por isso o O_3 deve ser aplicado a frio, não tendo tempo para reagir com o material colorante (PRADO, 2007). Os geradores de ozônio de maior rendimento são tubulares com eletrodos cilíndricos e os de placas, que funcionam com voltagem de 5000 - 25000 V com frequência de 50 a 500 Hz. Condições estas que permitem uma produção média de 50 g/kW/h, rendimento que pode ser melhorado em função da potência elétrica. Na indústria, é possível produzir em concentração de 1 - 3 mg.L^{-1} de ozônio e em condições especiais de 5 mg.L^{-1} (PERRY, 1966).

A síntese do O_3 pode ser representada conforme a equação química de formação com consumo de energia (RIESENFELD, 1944).



A aplicação do ozônio no tratamento do caldo e no xarope é eficiente na redução da cor, entretanto, apresenta alto custo para produzir as elevadas quantidades exigidas para se ter um processo eficiente, o que na prática é inviável (PRADO, 2007).

A eficiência da ação do ozônio na remoção da cor do caldo está em função da dosagem, o que depende da pureza do caldo. O caldo ou xarope tratado com o ozônio apresenta o pH e a condutividade praticamente constantes, enquanto a intensidade da cor diminui rapidamente (PRADO, 2007).

O potencial de padrão de oxirredução do grupo cromóforo do corante é um determinante na eficiência do processo de descoloramento pelo ozônio. Dosagens altas necessária de O_3 permitem uma boa eficiência na remoção da cor para vários tipos de corantes como os ácidos, diretos, reativos, mordentes catiônicos e enxofre (PRADO, 2007).

Os potenciais padrões de oxirredução do O_3 são vários e ocorrerem conforme as reações em meio ácido ou básico (DEAN, 1999):



O ozônio tem alto potencial de oxidação e entra em reação de adição com o agrupamento etênico $C=C$ formando duas estruturas cíclicas instáveis dos complexos intermediários sucessivas, inicialmente o molozonídeo que rearranja-se formando o ozonídeo ou ozoneto, que clivam-se produzindo cetona e/ou aldeído como produtos finais (MCMURRY, 2005).

A reação do ozônio com o agrupamento etênico $C=C$ ocorre propriamente em quatro etapas, sendo a etapa (I) representada pela formação do monozonídeo, a qual ocorre a fixação da molécula do ozônio na estrutura etênica; a etapa (II) é representada pelo rearranjo da estrutura do monozonídeo com a formação do ozonídeo; a etapa (III) é representada pela quebra do ozonídeo por ser muito instável, com produção de 1 mol das substâncias de cada metade de mol clivada pelo ozônio (MCMURRY, 2005).

A Figura 2.49 e 2.50 mostra as etapas das reações químicas de ozonólise usando como exemplo o substrato eteno e benzeno, ambos de interesse para este trabalho de Doutorado.

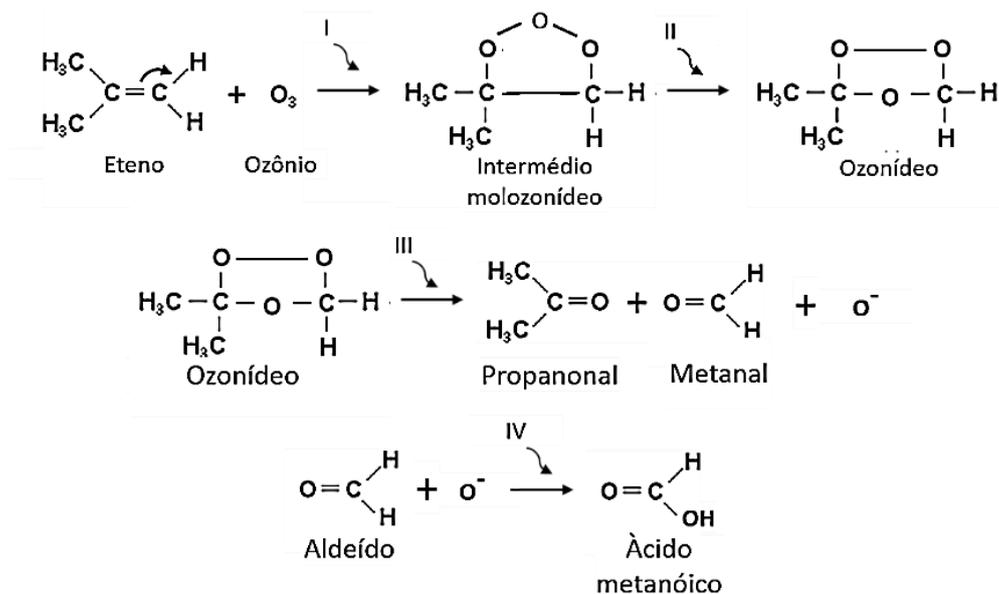


Figura 2.49: Representa a reação de ozonólise da molécula de eteno produzindo cetona e aldeído. Fonte: MCMURRY, 2005.

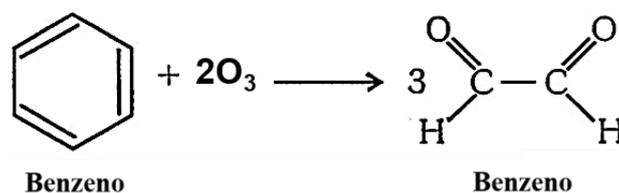
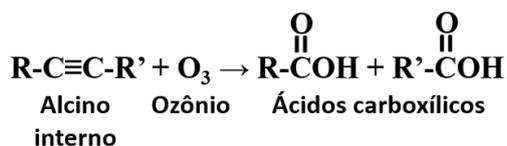


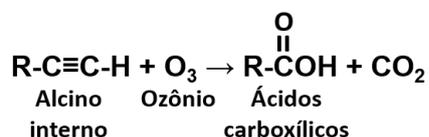
Figura 2.50: Reação química de ozonólise da molécula do benzeno produzindo aldeído. Fonte: MCMURRY, 2005.

O ozônio também atua sobre os alcinos clivando-os em ácidos carboxílicos. Quando o alcino é do tipo interno os produtos finais da clivagem são ácidos carboxílicos e quando o alcino é do tipo terminal os produtos finais são ácido carboxílico (R-COOH) e CO₂ (MCMURRY, 2005). A reação do ozônio com um alcino interno e alcino terminal pode ser representada de forma geral pelas equações químicas:

- Reação do alcino interno com o ozônio:



- Reação do alcino terminal com o ozônio:



O ozônio atua clivando as ligações duplas C=C e triplas C≡C entre os carbonos das substâncias produzindo novas substâncias que permanecerão no caldo até o melaço.

Os compostos metabólicos como os flavanóides, xantanos e carotenoides fazem parte da composição do caldo da cana de açúcar. Todos esses compostos apresentam em suas estruturas químicas ligações duplas e quando reagirem com o ozônio haverá formação de grande quantidade de aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos que estarão livres presentes no xarope. Porém, como a quantidade é muito pouca dessas substâncias a serem oxidadas pelo ozônio, ainda será insignificante a quantidade dessas substâncias produzidas pela ozonólise.

Os parâmetros temperatura, pH e concentração de ozônio usado como descolorante, apresentaram influencia em relação a diminuição da cor do caldo.

2.8.4.5 Micro e Ultrafiltração

Tecnologias de alta eficiência na remoção de micro partículas em suspensão e a cor do caldo da cana-de-açúcar tem sido testada em filtros pilotos em processos usando membranas de cerâmicas de 0,14 µm para micro filtração e ultrafiltração de 15 KDalton. A micro e a ultrafiltração do caldo resultaram em caldos permeados livres de turbidez e com cor reduzida. No ensaio de concentração do caldo filtrado, o Brix, Pol, Pureza, AR, pH, cor e turbidez do permeado foram comparados físico-quimicamente com o caldo sulfo-decantado. A tecnologia da microfiltração apresenta maior fluxo do caldo permeado e a eficiência da filtração tangencial e maior remoção de cor, sem alteração da turbidez. A clarificação do caldo por processos de micro e ultrafiltração apresenta a vantagem de não promover a inversão de sacarose, a exemplo do que aconteceu no processo convencional de sulfo-defecação (NOGUEIRA, 2007).

A tecnologia da micro e ultrafiltração apresenta desvantagem sobre a tradicional, pois o caldo deve ser diluído antes de ser filtrado, aumentando os custos da fabricação do açúcar na etapa da evaporação, o que na prática não é viável.

2.8.4.6 Radiação Ultravioleta, beta, gama e elétrons acelerados

Estudos realizados sobre processos de tratamento do caldo por radiação seja tipo ultravioleta (UV), beta, Gama e elétrons acelerados são eficientes quanto a descontaminação

microbiana e redução da cor ICUMSA do caldo. Todos esses processos são usados no tratamento do caldo da cana-de-açúcar destinados ao consumo direto da população.

O processamento do caldo *in inatura* tratado por radiação gama combinado com o efeito térmico não alteraram o aroma e o sabor.

Amostras de caldo depois de tratada por radiação gama e elétrons acelerados apresentaram concentrações finais de compostos fenólicos maiores do que as concentrações iniciais (LIMA, 2012). Desta forma, o processo por irradiação gama e elétrons acelerados não é aconselhável a sua aplicação à fabricação do açúcar.

O tratamento por radiação ultravioleta demonstrou pouca eficácia na eliminação dos microrganismos, provavelmente devido as características físico-químicas do meio como turbidez, e cor escura do caldo, o que impede a ação da radiação sobre os microrganismos (FRANÇA, 2010).

O processo de purificação do caldo por microfiltração, ultrafiltração, e irradiação pode não ser viável por apresentar suas desvantagens quanto ao custo de uma planta que tenha a capacidade operacional média de $450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de caldo, para uma usina de açúcar de médio porte.

Todo e qualquer tratamento de purificação do caldo tem como maior objetivo aumentar a pureza, eliminar a turbidez e a cor do caldo.

Quanto a turbidez, um caldo purificado destinado as etapas futuras até a cristalização do açúcar não deve ser turvo, porque produz cristais com formatos irregulares e tamanhos diferentes, prejudicando a lavagem durante a centrifugação do açúcar.

Os processos físicos não resolvem o problema das substâncias que estão dissolvidas e impurificam o caldo. Isso porque os sais de cálcio que estão solúveis quimicamente só podem ser removidos por floculação em pH alcalino seguida de precipitação e só desta forma a pureza do caldo pode aumentar.

O desenvolvimento de novos processos tecnológicos alternativos, ecologicamente correto para o tratamento de purificação com decantação do caldo, têm sido o foco de estudos apresentados e mostram a utilização do CO_2 como agente químico precipitante do cálcio. O açúcar produzido por estes processos pode ser comercializado com a garantia de um produto isento de contaminante nocivo à saúde humana.

Os processos que usam filtração e irradiação não removem as substâncias solúveis que prejudicam a pureza do caldo, desta forma não atendem o objetivo do tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar *in natura* destinado a produção do açúcar. Pois as substâncias solúveis só poderão ser removidas quando insolubilizadas quimicamente e separadas por um processo físico como a decantação, filtração e flotação.

2.9 DECANTAÇÃO DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR

A decantação é um processo natural onde a ação da força da gravidade atua sobre as partículas com densidade maior do que a água, arrastando-as para o fundo do recipiente.

Na decantação, o precipitado formado deve ser suficientemente pouco solúvel e fácil de filtrar, o que depende das características físico-químicas do precipitado aglomerado e as condições de precipitação. A facilidade com que um precipitado é decantado, depende do tamanho, forma e carga elétrica das partículas, dentre outras propriedades físicas e química. As partículas devem ser suficientemente grandes para que a força da gravidade atue sobre sua massa arrastando-as para o fundo do recipiente. Nos aglomerados, as partículas ficam unidas por forças de coesões fracas e para mantê-las assim juntas é preciso que o meio tenha um eletrólito com cargas contrárias. Nos precipitados gelatinosos, as partículas não crescem além do tamanho necessário para precipitar.

Os estudos realizados neste trabalho sobre decantação do caldo da cana-de-açúcar seguem as mesmas metodologias aplicadas sobre os sedimentadores estudados pelas técnicas de Mishler, Coe Clevenger, Kynch, Talmage-Fitch e Robets.

O caldo clarificado sai pela parte superior overflow do clarificador e o lodo composto de todos os sólidos insolúvel decantado é retirado pela saída inferior *underflow* do decantador. As impurezas contidas no caldo encontram-se insolúveis em suspensão e dissolvidas como os sais de cálcio, magnésio, ferro, proteínas coaguladas, ceras, sílica, outros (ARQUED, 1955, HONIG, 1974; HUGOT 1950; 1969; 1974; 1986; SPENCER, 1932).

Inicialmente, o caldo dosado com todos os reagentes químicos que têm a função de coagular, flocular e aglomerar as partículas insolúveis em presença do polímero auxiliar de decantação, entra no balão flash na temperatura média de 103 - 105°C na pressão atmosfera, onde ocorre a eliminação dos gases dissolvidos no caldo, seguindo para o decantador com temperatura média de 100°C (ALBUQUERQUE, 2011).

O processo realizado foi estudado por ensaios de provetas em bancadas de laboratório representam o perfil das condições dos parâmetros mais próximo da realidade quando o processo é aplicado nas plantas industriais com o controle do pH, floculação e coagulação, o que permite calcular a capacidade que está em função da área seccional do clarificador.

Partículas finas de uma suspensão não tem comportamento hidrodinâmico estáveis. Desta forma, o comportamento coloidal é individual e pode ser alterado com a redução da área interfacial, que também, desestabiliza as forças repulsivas da coagulação e floculação.

Nas operações de espessamento, a presença de partículas finas e ultrafinas afetam a eficiência do processo de sedimentação e sua remoção deve ser auxiliada com polímeros ou polieletrólitos de decantação de alta densidade.

Os eletrólitos neutralizam as forças de repulsão entre as cargas superficiais das partículas, possibilitando a atração entre as partículas pelas forças de Van der Waals, eliminando dessa forma as forças de repulsão que favorecem a dispersão, formando os coágulos, aglomeração dos colóides que sedimentam (PINTO *et al.*, 2007; 2009). Desta forma, as partículas podem aglomerar-se, formando flocos com massa suficiente para decantar.

Os eletrólitos coagulantes ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3; \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$) produzem a formação de precipitados gelatinosos ($\text{Al}(\text{OH})_3; \text{Fe}(\text{OH})_3$) que arrastam consigo outras partículas de dimensões menores existentes em suspensão. O poder aglomerante do eletrólito é diretamente proporcional a valência dos íons (regra de Hardy-Shulze). A floculação ocorre quando o fluxo do meio dispersado entra em regime laminar favorecendo a formação de flóculos promovendo a atração e o contato do material em suspensão.

Todos os processos de purificação que utilizam agentes coagulantes como o CaO que reagem com as substâncias solúveis e insolúveis presentes no caldo, produzem substâncias insolúveis que são floculadas e decantadas. Na indústria de alimentos, no tratamento de caldos, os processos que utilizam substâncias químicas para flocular, decantar e filtrar as impurezas são chamados de clarificação.

Vários são os métodos de decantação, porém, suas aplicações dependem das características do processo a ser utilizado. A eficiência do processo de decantação depende dos fatores como área do sedimentador, densidade das partículas, densidade do líquido, temperatura, tamanho das partículas, tempo de sedimentação, velocidade de sedimentação, profundidade do sedimentador.

Na literatura, é comum classificar os sedimentadores em clarificadores que têm como produto de interesse o líquido clarificado e se caracterizam pela produção de espessados com baixas concentrações de sólidos e os espessadores que têm como produto de interesse o sólido espessado, são projetados para trabalhar com líquidos de alta concentração de sólidos (LUZ, 2004; 2010; GUIMARÃES 2010; RICHTER, 2009). Na indústria do açúcar os clarificadores são indicados para o tratamento na decantação do caldo da cana-de-açúcar (ARQUED, 1955; HUGOT, 1986; SPENCER, 1932).

O mecanismo da sedimentação descontínua auxilia na descrição do processo contínuo, com o uso do teste de proveta que possibilita a observação das três zonas A, B e E distintas (LUZ, 2004; 2010). Este tipo de sedimentador apresenta cinco zonas das quais três são distintas e têm influência direta na eficiência da decantação, sendo:

- Zona de floculação A: é a região de formação dos flocos;
- Zona de decantação B: é a região do líquido clarificado;
- Zona de sedimentação E: é a região de compactação do lodo.

A Figura 2.51 mostra as partes do decantador e a divisão das cinco zonas que existem durante o processo da decantação.

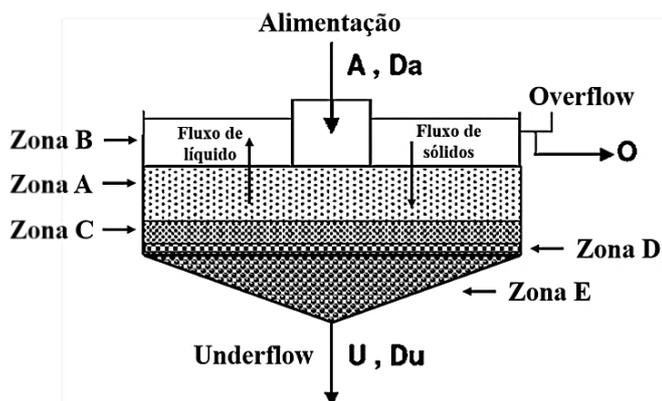


Figura 2.51: Mostra as zonas de separação e a posição do ponto de alimentação, *overflow* e *underflow*.
Fonte: GUIMARÃES, 2010.

A coagulação tem por objetivo aglomerar as impurezas que encontram-se em suspensões em estado coloidal e insolubilizar substâncias contaminantes dissolvidas ao reagirem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que serão removidas por decantação e filtração.

O processo de coagulação/floculação/sedimentação tem início na caleação do caldo com a dosagem do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como leite de cal. O caldo quando chega no decantador deve ter o controle do pH o mais correto possível; caso contrário, os flocos serão dissolvidos e não ocorrerá a decantação prejudicando as etapas posteriores.

No início da decantação, no tempo $t = 0$, a suspensão tem aparência homogênea e a concentração de sólidos é constante e uniforme em todos os níveis da zona A. Esta é formada por toda a coluna da proveta no momento que a agitação é encerrada, tendo início ao processo de coagulação, floculação e decantação. Após alguns segundos, a aparência do meio fica heterogêneo, apresentando flocos distintos e começa o processo de decantação dos flocos com

formação da zona B do líquido clarificado, que vai aumentando a medida que decanta, devendo neste momento cronometrar a decantação das partículas em suspensão para obter os pontos (tempo x altura) da curva de decantação. As partículas maiores precipitam mais rápido e irão formar a base da zona D de sedimentação e compactação, onde apresenta os sólidos grosseiros que foram decantados logo no início do ensaio; enquanto as partículas mais leves em suspensão decantam com velocidades menores. A zona C é uma região de transição estreita de concentração variável onde ocorre a desaceleração da velocidade com finalização da decantação devido aos efeitos da elevação da concentração dos sólidos. Terminada a decantação e concluída a sedimentação permanecem as zonas B e D com nítida interface que representa ponto de compressão ou ponto crítico. A espessura da zona D praticamente não aumenta durante a decantação, diminui com a compactação após encerrada a decantação (NUNES 2008; LUZ 2004 e 2010; REIS 2010; RICHTER, 2009).

A Figura 2.52 mostra que o ensaio de sedimentação em uma proveta há formação de cinco regiões em fases distintas ao longo do tempo.

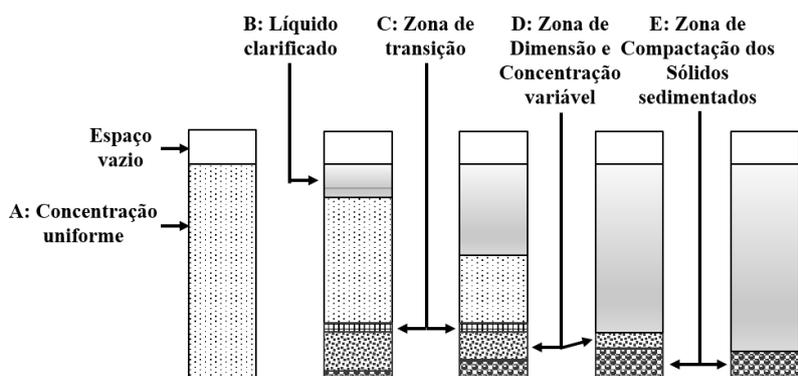


Figura 2.52: Mostra as cinco zonas de separação durante o processo de decantação.
Fonte: NUNES, 2008; LUZ, 2005; REIS, 2010.

Durante a decantação dos sólidos no líquido, a velocidade varia conforme a posição das partículas que se encontram em cada zona de sedimentação.

A Figura 2.53 mostra o perfil do comportamento da velocidade de decantação do nível conforme a zona de sedimentação.

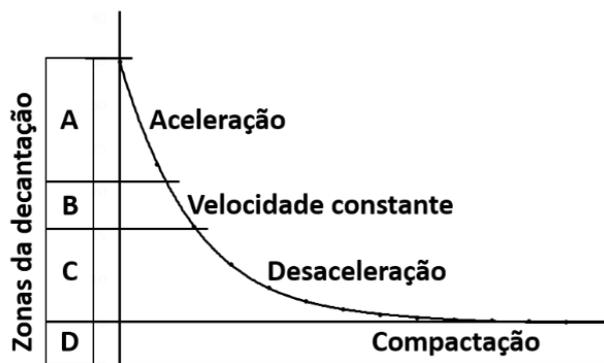


Figura 2.53: Mostra o comportamento da velocidade em função da zona de sedimentação durante a decantação.

Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, 2010; LUZ, 2005.

2.9.1 Métodos de decantação

Vários foram os estudos sobre o processo de decantação e métodos desenvolvidos em projetos de sedimentadores, os quais sendo os principais métodos os de Mishler, Coe Clevenger, Kynch, Talmage-Fitch e Roberts.

A tecnologia de sedimentação começou a ser utilizada com a invenção do espessador Dorr, em 1905. Mishler propôs em 1912 que a área da seção transversal do espessador fosse calculada pela velocidade ascensional do líquido durante a decantação, supostamente igual à velocidade de sedimentação da partícula (GUIMARÃES, 2010).

As técnicas de dimensionamento foram aprimoradas e modelos matemáticos cada vez mais precisos permitiram a construção de espessadores mais eficientes. Os trabalhos de Mishler, Coe e Clevenger, Kynch, Talmage-Fitch, Robert e outros métodos consagrados estão presentes na evolução da indústria de sedimentadores.

O primeiro modelo cinemático sobre a sedimentação foi o método proposto por Kynch em 1952. Esse método evoluído, foi apresentado pela primeira vez por Talmage-Fitch, em 1955, com o nome de método de Kynch. A partir desse trabalho, houve um avanço significativo no entendimento do processo de sedimentação que é utilizado até os dias de hoje pela simplicidade de execução. Consiste em realizar apenas um ensaio de sedimentação em batelada e, aplicando a teoria de Kynch, determina-se a área mínima necessária do sedimentador (GUIMARÃES, 2010).

2.9.1.1 Modelo de Mishler

O modelo de Mishler considera que o fluxo de sólidos no espessador é influenciado principalmente pela velocidade de sedimentação do sólido e pela concentração de sólidos no líquido que alimenta o espessador (GUIMARÃES, 2010; REIS, 2010).

A Figura 2.54, mostra os itens de maior importância para o balanço de massa do espessador do modelo de Mishler.

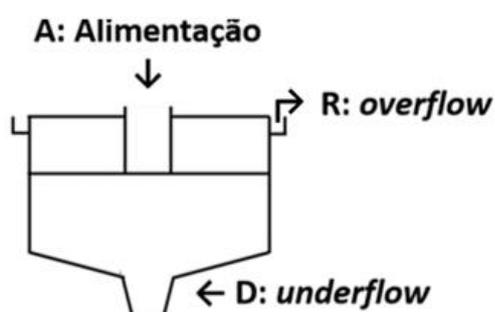


Figura 2.54: Mostra os principais itens do balanço de massa do modelo de Mishle.
Fonte: REIS, 2010; GUIMARÃES, 2010.

O modelo de Mishler para dimensionamento de espessadores é carente de alguns elementos essenciais para uma modelagem realista e concreta do fenômeno decantação, permitindo-se desta forma, apenas obter-se um balanço de massa de entrada e saída da água no sistema (REIS, 2010; SMITH, 1991).

Utilizando os dados da alimentação (A), overflow (O), *underflow* (U), o fator de diluição na alimentação (D_A) e o fator de diluição no *underflow* (D_U), é possível calcular de forma simples a fluxo de massa que passa através do sistema (GUIMARÃES, 2013; REIS, 2010).

Fazendo:

$$A = D \quad \therefore$$

Como:

$$A \cdot D_A = A \cdot D_D + R \quad (2.22)$$

Então:

$$R = A. (D_A - D_D) \quad (2.23)$$

Sendo, A: fluxo de massa dos sólidos na alimentação ($\text{ton.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$); D: fluxo de massa de sólido do *underflow* ($\text{ton.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$); D_A : diluição da alimentação (ton água/ton sólido); D_D : diluição do *underflow* (ton água/ton sólido); R: fluxo de massa no overflow ($\text{ton.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

- Vazão do *overflow*:

Desta forma o fluxo volumétrico ou vazão volumétrica no overflow do espessador é determinado pela expressão matemática:

$$O_R = \frac{R}{\rho_f} \quad \therefore$$

Então:

$$O_R = \frac{A. (D_A - D_D)}{\rho_f} \quad (2.24)$$

Sendo: O_R : Fluxo volumétrico liberado no *overflow*; ρ_f : densidade do líquido do *overflow*.

A velocidade do fluxo de massa do líquido ascendente (V_F) considerado pelo modelo é igual à velocidade do fluxo de massa de sedimentação (V_S) da partícula e a área transversal (S) do espessador, são calculados pelas expressões matemática (2.26) e (2.27):

Velocidade ascendente do líquido e sedimentação das partículas:

Como $V_S = V_F$, tem-se:

$$V_S = V_F = \frac{O_R}{S} \quad \therefore$$

$$V_S = V_F = \frac{A. (D_A - D_D)}{S. \rho_f} \quad (2.25)$$

- Área transversal do espessador:

$$S = \frac{A \cdot (D_A - D_D)}{V_S \cdot \rho_f} \quad (2.26)$$

Sendo, V_F : velocidade do fluxo de massa do líquido ascendente; V_S : velocidade do fluxo de massa de sedimentação das partículas; S : área transversal do espessador.

- Fluxo de mássico de sólido por unidade de área (G) é a razão entre a taxa mássica da alimentação (A) e a área transversal (S) do espessador.

$$G = \frac{A}{S} \quad (2.27)$$

Como:

$$S = \frac{A \cdot (D_A - D_D)}{V_S \cdot \rho_f} \quad \therefore$$

Então:

$$G = \frac{V_S \cdot \rho_f}{(D_A - D_D)} \quad (2.28)$$

Área unitária do espessador é a razão entre a área transversal (S) e o fluxo mássico da alimentação (A).

$$G = \frac{A}{S} \quad \therefore$$

Como:

$$S = \frac{A \cdot (D_A - D_D)}{V_S \cdot \rho_f} \quad (2.29)$$

Então:

$$G = \frac{V_S \cdot \rho_f}{(D_A - D_D)} \quad (2.30)$$

Sendo, G: área unitária do espessador.

2.9.1.2 Modelo de Coe Clevenger

Este modelo seguiu os princípios do modelo de Mishler, inclui o termo volume de controle (V) e o nível arbitrário da interface dos sólidos (L) que compara a velocidade de ascensão do líquido no espessador com a velocidade da interface de sedimentação (GUIMARÃES, 2013).

A Figura 2.55, mostra os itens de maior importância para o balanço de massa do espessador do modelo de Coe Clevenger.

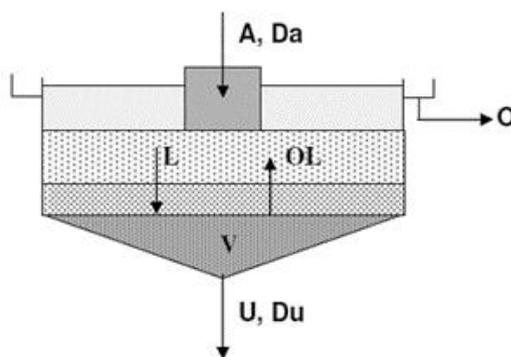


Figura 2.55: Mostra os principais itens do balanço de massa do modelo de Coe Clevenger.
Fonte: GUIMARÃES, 2010; LUZ, 2005; REIS, 2010.

Sendo: A: taxa de sólidos na alimentação (ton/h); Da: diluição da alimentação (ton água/ton sólido); U: taxa de sólidos na descarga, “underflow” (ton/h); Du: diluição da descarga, “underflow” (ton água/ton sólido); O: vazão de água clarificada, “overflow” (m³/h); L: nível dos sólidos sedimentados (m); Volume de controle (m³) e OL: fluxo mássico de água (m³/h).

- Balanço de massa dos sólidos:

No sistema contínuo em regime de equilíbrio, o nível dos sólidos (L) na zona de compactação é igual ao fluxo mássico de sólidos no *underflow* (O_L) e o fluxo mássico de sólidos na alimentação (A), o que permite formular a igualdade $A = L = U$.

- Balanço do líquido:

A vazão mássica de água no nível (L) é igual a vazão mássica do líquido (O_L) ascendente neste nível mais a vazão mássica do líquido no *underflow*, considerando D_L e D_U as diluições dos sólidos no nível (L) e *underflow*.

$$A \cdot D_L = O_L + D_U \quad (2.32)$$

$$O_L = L \cdot D_L - U \cdot D_U \quad (2.33)$$

Como:

$$A = L = U \quad \therefore$$

Substituindo L e U por A, tem-se:

$$O_L = A \cdot D_L - A D_U \quad \therefore$$

$$O_L = A \cdot (D_L - D_U) \quad (2.34)$$

- Vazão do líquido de alimentação

Sendo ρ_f a densidade da fase líquida, Q_L e O_L corresponde a vazão volumétrica e a vazão mássica de água respectivamente.

$$Q_L = \frac{O_L}{\rho} \quad (2.35)$$

Como:

$$O_L = A \cdot (D_L - D_U) \quad \therefore$$

Então:

$$Q_L = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{\rho_f} \quad (2.36)$$

- Velocidade de sedimentação dos sólidos:

A velocidade do fluxo volumétrico dos sólidos de alimentação (V_S) é igual a velocidade do fluxo volumétrico do líquido ascendente (V_F) é dada pela razão entre a vazão volumétrica (Q_L) e a área da seção transversal do espessador (S).

$$V_F = \frac{Q_L}{S} \quad (2.37)$$

Como:

$$Q_L = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{\rho_f} \quad (2.38)$$

Então:

$$V_F = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{S \cdot \rho_f} \quad (2.39)$$

Sendo:

$$V_S = V_F \quad \therefore$$

Então:

$$V_S = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{S \cdot \rho_f} \quad (1.40)$$

Fluxo mássico de sólidos no espessador:

O fluxo de mássico de sólidos no espessador (G) é a razão entre o produto do fluxo de mássico dos sólidos da alimentação por unidade de tempo (A) pelo fluxo mássico de sólidos (E) e a área da seção transversal (S) do espessador.

Sendo:

$$V_S = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{S \cdot \rho_f} \quad (2.41)$$

Sendo:

$$S = \frac{A \cdot (D_L - D_U)}{\rho_F \cdot V_S} \quad \therefore$$

$$G = \frac{A}{S} \quad \therefore$$

Então:

$$G = \frac{V_S \cdot \rho_F}{(D_L - D_U)} \quad (2.42)$$

Área unitária do espessador:

A área unitária (A_{U0}) é o inverso do fluxo mássico de sólidos.

$$AU_0 = \frac{1}{G} \quad (2.43)$$

Como:

$$G = \frac{(D_L - D_U)}{V_F \cdot \rho} \quad (2.46)$$

Então:

$$AU_0 = \frac{V_F \cdot \rho_f}{(D_L - D_U)} \quad (2.47)$$

A área unitária deve ser corrigida acrescentando-se um fator de segurança, sendo favorável para a área de açúcar um valor médio sugerido de 1,5% (HUGOT, 1986).

Logo a área unitária passa a ser calculada pela expressão matemática:

$$AU_0 = \frac{V_F \cdot \rho_f}{(D_L - D_U)} \cdot 1,5 \quad (2.48)$$

Sendo: G: Área unitária ou fluxo mássico de sólidos que atravessa a área transversal do espessador ($t/m^2/h$).

2.9.1.3 Modelo de Kynch

O método de Kynch é semelhante ao método de Coe Clevenger e tem como diferença a utilização de um único ensaio em batelada na obtenção dos dados necessários para o dimensionamento do sedimentador, que são as alturas da interface de decantação em função do tempo. Plotado o gráfico, determina-se o tempo correspondente à altura da concentração desejada na descarga ou *underflow* (LUZ, 2004; NUNES, 2008; REIS, 2010).

O tempo é determinado pela tangente que passa no ponto crítico (compactação PC) e prolongada até a interseção da linha *underflow* na abscissa.

A Figura 2.56 Mostra a linha tangencia ao ponto crítico PC que determina a altura H_c , tempo crítico t_c , altura útil H_u , tempo útil e altura da linha de *underflow*.

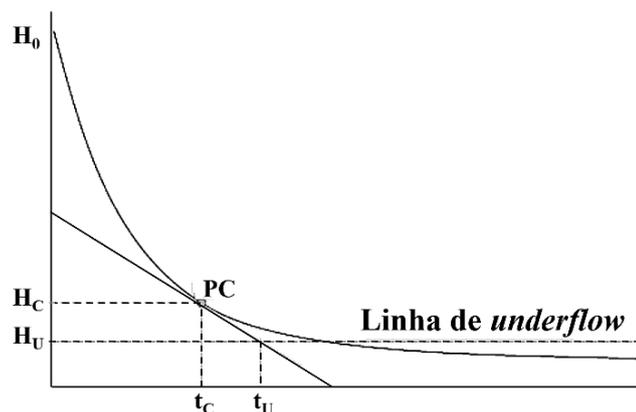


Figura 2.56: Mostra a altura H_c , tempo crítico t_c , altura útil H_u , tempo útil e altura da linha de *underflow*.
Fonte: GUIMARÃES, 2010; LUZ, 2005; REIS, 2010.

- Área unitária:

É calculada em função do tempo de descarga (t_U), concentração inicial (C_{AO}), altura inicial da alimentação (H_{AO}) pela expressão matemática:

$$AU_0 = \frac{t_U}{C_0 \cdot H_0} \quad (2.49)$$

Sendo: AU_0 : Área unitária do ($m^2 \cdot ton^{-1} \cdot h^{-1}$); t_u : Tempo necessário para atingir a concentração de sólidos desejados (h); H_0 : altura inicial da interface (m); C_0 : concentração de sólidos iniciais na alimentação ($g \cdot L^{-1}$).

Existe uma dificuldade metodológica na determinação do ponto de compressão (PC), devendo-se tomar cuidado para não subestimar o valor médio do fluxo mássico de sólidos no espessador. Desta forma, dados obtidos não reais levariam ao erro dos cálculos para o sobre dimensionamento da área unitária (A_U), além do acréscimo do fator de segurança scale-up de 1,3 a 1,6 que deve ser considerado.

2.9.1.4 Modelo de Talmadge-Fitch

É um método prático que possibilita a determinação do ponto crítico de compressão (PC) com melhor precisão. A região da sedimentação tem velocidade menor e quase constante o que caracteriza o início e o final da compactação dos sólidos.

O método de Talmadge-Fitch tem como base o método de Kynch melhorado. Os dados da curva de sedimentação podem ser obtidos em batelada de forma experimental em

uma proveta. O gráfico da curva é plotado com os dados obtidos em função das coordenadas tempo (t) x altura da interface (H). Conforme a concentração de sólidos desejados para o *underflow* (C_U), determina-se a altura da interface correspondente (H_U).

$$H_U = \frac{C_0 \cdot H_0}{C_U} \quad (2.50)$$

Sendo, H_0 : altura inicial no tempo t_0 (m); C_0 : concentração de sólidos no t_0 , (alimentação)
 C_U : concentração de sólidos desejada no *underflow* (g.L^{-1}).

Na determinação do ponto crítico de compressão (PC), deve-se tomar o cuidado com a altura da interface (H_U). Se a altura útil para o *underflow* (H_U) estiver acima do nível do ponto crítico de compactação (PC), o tempo (t_U) corresponderá ao ponto da curva de sedimentação correspondente à altura (H_U). Se a altura (H_U) estiver abaixo do ponto crítico de compressão (PC), o tempo (t_U) será lido conforme descrito no método de Kynch.

O método sugere que seja traçada uma tangente tendo origem no eixo da ordenada no ponto correspondente a altura inicial (H_0) e outra iniciando no eixo da abscissa no ponto correspondendo ao tempo máximo de compactação (PINTO *et al.*, 2007).

As duas tangentes são prolongadas em direção ao eixo oposto até se interceptarem em um ponto originando um ângulo.

O ponto crítico de compactação (PC) é determinado traçando-se a bissetriz do ângulo que deve ser prolongada até o ponto de interceptação da curva de sedimentação.

No ponto crítico (PC) de compactação é traçado uma tangente que é prolongada até a interceptação da linha do *underflow* determinando-se o tempo do *underflow* (t_u) e a altura do *underflow* (H_u) correspondendo ao ponto (t_u, H_u).

O tempo é determinado pela tangente que passa no ponto crítico (compactação PC) e prolongada até a interseção da linha *underflow* na abscissa, conforme a Figura 2.57 que representa a ordem a, b, c, d, e, f, g do processo gráfico para determinar as altura e os tempos correspondentes a PC, H_i , H_c , H_m , t_c , t_u , t_m .

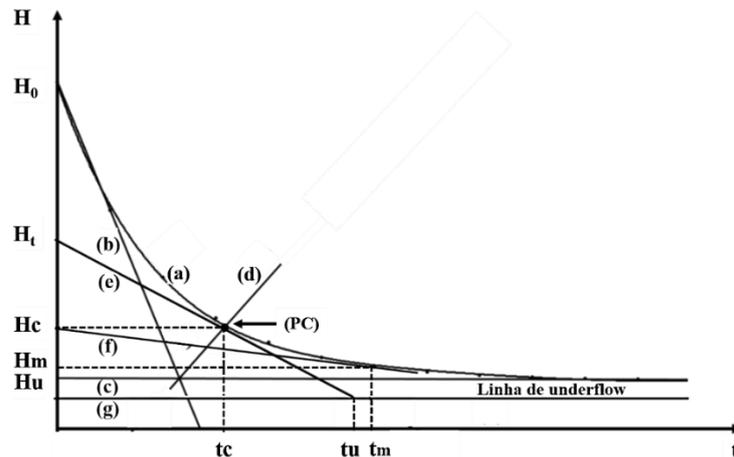


Figura 2.57: Ordem das determinações dos pontos de sedimentação pelo método gráfico Talmadge-Fitch.
Fonte: Adaptado de GUIMARÃES, 2010; LUZ, 2005.

Sendo, (a): curva de sedimentação, formada pela altura H da interface entre a zona clarificada e a zona de concentração constante em função do tempo t ; (b): tangente a curva de sedimentação com início no ponto (t_0, H_0) ; (c): tangente a curva de sedimentação com início no ponto (t_r, H_f) ; (d): reta bissetriz do ângulo formado pelas tangentes (b) e (c); (e): reta tangente do ponto crítico (PC); (f): reta determinante do tempo mínimo (t_m); (g): reta da altura do *underflow*.

- Fluxo mássico de sólidos no espessador:

$$G = \frac{W}{F_S \cdot t_U} \quad (2.51)$$

Sendo, G : Fluxo mássico de sólidos que atravessa a área transversal do espessador ($t/m^2/h$); W : massa de sólidos na proveta no tempo (ton); F_S : Fator de segurança conforme o projeto; t_U : tempo determinado no gráfico ou tempo necessário para atingir a concentração de sólidos desejados (h).

Área unitária:

É a unidade de área correspondente ao inverso da taxa de fluxo mássico (G).

$$AU_0 = \frac{F_S \cdot t_U}{W} \quad (2.52)$$

2.9.1.5 Método de Roberts

O método consiste no melhoramento do método de Talmage-Fitch no qual a determinação do ponto crítico (PC) de compressão é difícil de ser reconhecido na interface formada entre a zona de clarificação e a zona de compressão. O ponto crítico é determinado de forma fácil e precisa, através da construção gráfica da descontinuidade da curva de sedimentação, tendo como coordenadas a $\log(H_t - H_f)$ x tempo (t) em escala monologarítmica (GUIMARÃES, 2010; REIS, 2010).

Sendo: H_t : altura da zona clarificada no tempo t ; H_f : altura da zona de compressão.

A Figura 2.58, representa o gráfico da curva de sedimentação em escala monologarítmica mostrando com precisão o ponto crítico (PC).

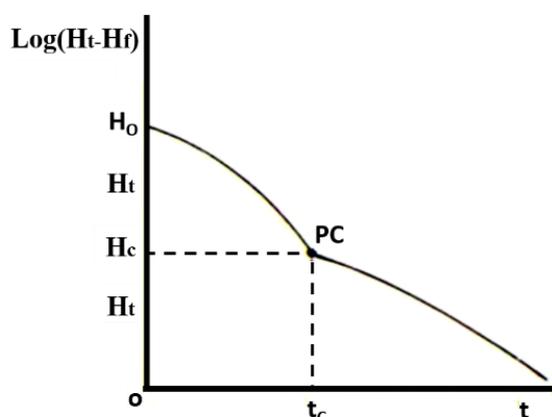


Figura 2.58: Mostra o ponto crítico de compactação (PC) na descontinuidade da curva.
Fonte: Adaptado pelo Autor.

O ponto crítico de compactação (PC) é nitidamente definido pela descontinuidade da curva de sedimentação, o que permite de forma fácil a determinação do ponto crítico.

O valor da área calculada pelo método de Roberts e comparado com o método de Talmage-Fitch e o método do fluxo de sólidos totais (FST), apresenta um valor inferior. Os diâmetros corrigidos (18,1-18,3 m) e comparados com o diâmetro real (20 m), verifica-se um desvio na faixa de 8,5-9,5%. Tal discrepância pode ser interpretada como um erro inerente às técnicas adotadas pelo método em proveta no dimensionamento de sedimentadores, devido à dificuldade de identificar o início da zona de compressão na interface sólido-líquido do espessado nos ensaios, bem como nos procedimentos gráficos (PINTO *et al.*, 2007; 2009).

A Tabela 2.13, mostra a comparação dos valores calculados e corrigidos entre a área e o diâmetro por diferentes métodos.

Tabela 2.13: Dimensionamento do espessador.

Método	Área (m ²)		Diâmetro (m)	
	Calculada	Corrigida	Calculada	Corrigida
FST	151,7	257,3	13,9	18,1
Talmage-Fitch	151,7	257,3	13,9	18,1
Roberts	156,1	263,0	14,1	18,3

Fonte: PINTO *et al.* (2009).

As coordenadas do ponto do crítico (PC) conhecidas, é um ponto da curva onde a concentração dos sólidos pode ser determinada e permite calcular com precisão a área mínima necessária do espessador, conforme a equação matemática.

No ponto crítico a concentração e a velocidade são dadas pelas relações seguintes:

$$C_C = \frac{C_0 \cdot H_0}{H_C} \quad (2.53)$$

$$V_C = \frac{H_C - H_f}{t_C} \quad (2.54)$$

$$S_{Mínima} = \frac{Q_A \cdot C_A}{V_C} \cdot \left(\frac{1}{C_C} - \frac{1}{C_E} \right) \quad (2.55)$$

Sendo: V_C : velocidade no ponto crítico.

- Espessador Convencional Contínuo

O dimensionamento de um espessador convencional contínuo consta do cálculo das suas alturas e área transversal, usando dados para os cálculos obtidos de ensaios operacionais de sedimentação em batelada. A curva de sedimentação, que representa a variação da altura da interface de sólidos com o tempo, fornece dados de sedimentação, concentração de alimentação e espessado formado em qualquer tempo, dentre outros necessários para um projeto da unidade contínua. É importante ressaltar que esses dados fornecem informações sobre o comportamento da suspensão e tem variação de um processo de sedimentação para o outro. Desta forma, é necessário a inclusão de parâmetros de correção ao projeto.

Os dados de concentração e velocidade de sedimentação utilizados são específicos para cada sistema sólido-fluido, são determinados por ensaios clássicos do método de Kynch em proveta com observação do deslocamento da interface de sólidos em função do tempo e métodos gráficos.

- Cálculo da Área Transversal de Sedimentação

Os cálculos realizados foram os mesmos que são usados para o espessador contínuo em operação. Desta forma, o balanço de massa para as fases sólida e líquida pode ser representado pelas equações a seguir:

- Balanço de massa para as fases sólidas (*) é representado pelas equações a seguir:

$$\rho_s \cdot Q_a \cdot C_a^* = \rho_s \cdot Q \cdot C^* = \rho_s \cdot Q_e \cdot C_e^*$$

$$Q_e = \frac{Q \cdot C^*}{C_e^*} \quad (2.56)$$

Sendo: ρ_s : densidade da fase sólida, suspensão, kg.m^{-3} ; Q : vazão de suspensão descendente, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; C^* : concentração dos sólidos em suspensão numa seção transversal qualquer, kg.m^{-3} ; Q_a : vazão de alimentação, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; C_a^* : concentração dos sólidos na alimentação, kg.m^{-3} ; Q_e : vazão de descarga do espessado, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; C_e : concentração dos sólidos na descarga, kg.m^{-3} .

- Balanço de massa do líquido é representado pelas equações a seguir:

$$\rho_s \cdot Q_f(1 - C^*) = \rho_f \cdot Q_f = \rho_f Q_e \cdot (1 - C_e^*)$$

Tendo-se como vazão do líquido ascendente a equação:

$$Q_f = Q_a \cdot C_a \left(\frac{1}{C^*} - \frac{1}{C_a^*} \right) \quad (2.57)$$

Sendo: ρ_f : densidade da fase fluida, kg.m^{-3} ; Q_f : vazão de fluido ascendente numa seção transversal qualquer do espessador, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; $(1 - C^*)$: concentração do líquido em suspensão

numa seção transversal qualquer, kg.m^{-3} ; $(1 - C_a^*)$: concentração dos sólidos na descarga, kg.m^{-3} ;

Considerando que a velocidade ascensional de líquido e a concentração mássica de sólido numa seção transversal qualquer do espessador sejam dadas, respectivamente, por:

$$v = \frac{Q_f}{A} \quad (2.58)$$

Substituindo a Eq. 2.58 na Eq. 2.57, obtém-se a área da seção transversal do sedimentador:

$$A = \frac{Q_a \cdot C_a}{v} \cdot \left(\frac{1}{C^*} - \frac{1}{C_a^*} \right) \quad (2.59)$$

Resolvendo a Equação 2.59 para Q_a/A , obtém-se a capacidade do espessador por unidade de área:

$$\frac{Q_a}{A} = \frac{v}{C_a \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_e} \right)} \quad (2.60)$$

Sendo: A: área da seção transversal do sedimentador, m^2 .

O funcionamento adequado de um espessador requer uma corrente de líquido clarificado isenta de sólidos, o que é necessário a velocidade ascendente do líquido clarificado seja menor do que a velocidade de sedimentação dos sólidos, para que não ocorra o arraste com ascendência das partículas (LUZ, 2004).

O ensaio da proveta pelo método de Talmadge e Kynch com a técnica da determinação do ponto mínimo (Hm, tm), simplifica o procedimento, na obtenção das informações dos dados gráficos (LUZ, 2004, 2005; GUIMARÃES, 2010).

A Figura 2.59, mostra o traçado gráfico das linhas para a determinação do ponto mínimo (θ_{\min} , Z_{\min}) na curva de sedimentação e a relação da capacidade por área.

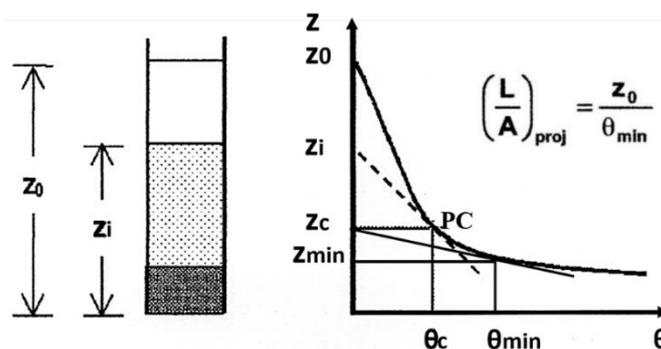


Figura 2.59: Mostra o traçado do ponto mínimo e a altura mínima de sedimentação.
Fonte: GUIMARÃES, 2010

O termo L/A da equação mostrada na Figura 2.59 é determinado de forma simples graficamente pela reta tangente a curva de sedimentação no ponto $(Z_{\min}, \theta_{\min})$ (GUIMARÃES, 2010).

2.9.1.6 Regra dos 3 pés

As alturas que estabelecem o regime da capacidade do sedimentador/clarificador são definidas em função das alturas das interfaces de cada zona (clarificada, concentração uniforme e compactação) e são determinadas pela regra dos 3 pés.

Após vários estudos realizados, os especialistas da área concluíram que o método de Coe e Cleverger (dados obtidos pela curva de decantação) apresenta restrições que podem levar ao erro do cálculo do sedimentador sob dimensionado. Erro provocado pela alta concentração de sólidos na alimentação (*feed*), descarga (*underflow*) e o tempo de compressão elevado. Para se evitar o sob dimensionamento, é necessário verificar se a área calculada está correta usando como parâmetro a regra dos 3 pés. A regra estabelece que se a altura da zona de sedimentação for maior que 3 pés, o sedimentador está sob dimensionado. Esta verificação é empírica, depende das características do líquido e dos sólidos em suspensão. A regra dos 3 pés confirmada as práticas de sedimentação e estabelece como padrão as alturas do sedimentador, (REIS, 2010).

Os valores das alturas são pré-estabelecidos, sendo: Zona de clarificação – 2ft (0,6096m); Zona de alimentação – 2ft (0,6096m); Zona de transição – 2ft (0,6096m); Zona de compressão – 0,5 a 3ft (0,1524m a 0,9144m); Altura total = 6,5 a 9ft (1,9812m a 2,7432m).

- Cálculo da Altura do Espessador

A altura total de um espessador contínuo, é equivalente a soma das alturas de suas parcelas referentes as zonas de clarificação, espessamento e compressão (GUIMARÃES, 2010).

A Figura 2.60, mostra a distribuição das alturas das regiões do sedimentador.

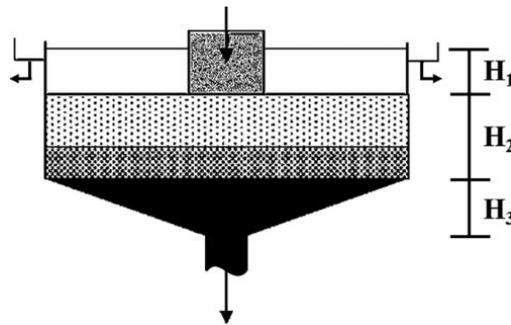


Figura 2.60: Mostra as alturas das regiões do sedimentador.
Fonte: GUIMARÃES, 2010.

As parcelas das alturas de um espessador convencional correspondem as alturas das zonas de clarificação (H_1), espessamento (H_2) e compressão (H_3), sendo a altura total igual (H_T) a soma das alturas, conforme a relação seguinte:

$$H_T = H_1 + H_2 + H_3 \quad (2.61)$$

Sendo: H_1 = altura da região de líquido clarificado, que pode variar entre 0,45 e 0,75 m; H_2 = altura da região de espessamento; H_3 = altura do fundo do espessador.

A altura da zona clarificada H_1 deve ser a menor possível e a altura H_2 pode ser calculada pela equação seguinte:

$$H_2 = \frac{4 \cdot Q_a \cdot C_a \cdot \theta_{\min} \cdot (\rho_s - \rho_f)}{3 \cdot A \cdot \rho_s \cdot (\rho_e - \rho_f)} \quad (2.62)$$

Sendo $\left(\frac{Q_a}{A}\right)_{\text{proj}} = \frac{Z_0}{\theta_{\min}}$, tem-se então:

$$H_2 = \frac{4 \cdot Z_0 \cdot C_a \cdot t_{\min} \cdot (\rho_s - \rho_f)}{3 \cdot \theta_{\min} \cdot \rho_s \cdot (\rho_e - \rho_f)} \quad (2.63)$$

Sendo: θ_{\min} : tempo mínimo ou tempo de residência da partícula sólida, determinado pelo método gráfico; ρ_e : densidade do espessado ou lodo;

O fator 4/3 tem a finalidade de corrigir a imprecisão do uso da densidade do espessado em vez da densidade média na zona de espessamento.

O diâmetro é determinado em função da área transversal calculada e o volume em função da capacidade total de armazenamento.

A altura H_3 do espessador é calculado pela equação seguinte:

$$H_3 = k \cdot D \quad (2.64)$$

Sendo: K: constante adimensional determinada empiricamente.

A altura H_3 deve ser testado pela regra dos três pés e deve ser mantido um regime da descarga que as alturas permaneçam entre 0,1524 m a 0,9144m.

2.9.2 Precipitação de cátions metálicos

A presença dos elementos dos metais pesados como Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn e outros no açúcar não refinado é comum. Estão presentes na forma de óxidos e sais, são oriundos de solos, agrotóxicos e oxidação das superfícies metálicas dos equipamentos do processo industrial que estão em contato com a solução sacarídea. Estes elementos devem ser removidos por completo durante a decantação.

Estes cátions metálicos são contaminantes do açúcar, apresentam alta toxicidade para o consumo humano, alteram a qualidade intensificando cor ao açúcar e diminui seu valor comercial (MERHEB, 2009). Por este motivo, é importante conhecer as faixas de pH de precipitação de remoção de alguns metais que podem estar presentes no açúcar.

As características da toxicidade desses metais são apresentadas para o Cd: é um metal moderadamente tóxico para todos os organismos. No homem causa distúrbios renais e está possivelmente associado à hipertensão. Substitui o Zn em algumas enzimas. impedindo a sua atividade enzimática. O Cu: é moderadamente tóxico para mamíferos. A toxicidade crônica principalmente a insuficiência renal, provoca disfunção e lesão hepatocelular. O Fe: provoca a hemocromatos que se caracteriza por pigmentação amarelada na pele, lesões no pâncrea com

diabetes, cirrose hepática e incidência elevada carcinoma hepático. O Mn: é moderadamente tóxico. O seu acúmulo no fígado e sistema nervoso central produz sintomas característicos do Mal Parkinson. O Pb: é muito tóxico, venenoso e cumulativo em mamíferos apresentando como sintoma a anemia. Afeta praticamente todos os órgãos (principalmente o fígado e os rins) e sistemas o nervoso central, cardiovascular, reprodutor masculino e feminino do ser humano. O Zn: é moderadamente tóxico. Apresenta sintomas de náusea, vômito, dor epigástrica, diarreia, anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central (LUCHINI, 2014).

A Figura 2.61, apresenta intervalos de pH de precipitação de alguns metais na forma de hidróxidos.

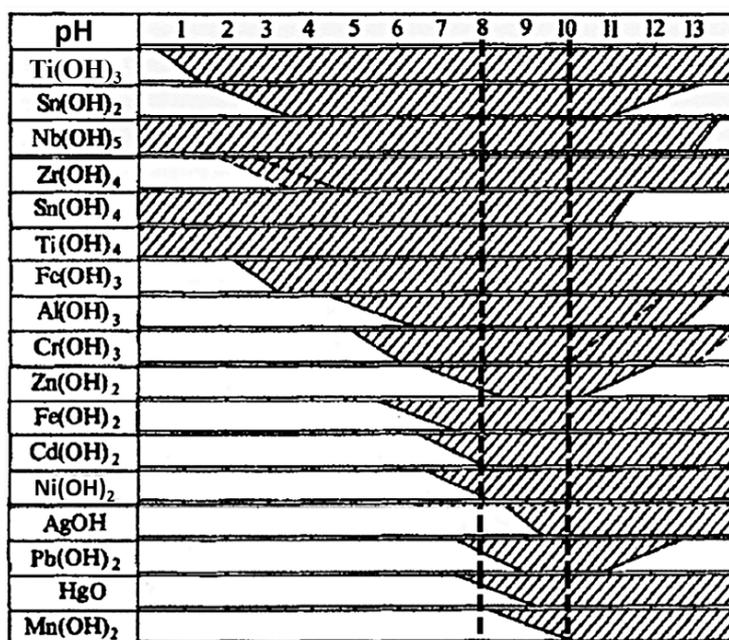


Figura 2.61: Mostra as faixas de pH de precipitação de alguns metais. Fonte: PRUTTON, 1944; VOGEL, 1979; 1981.

A maior quantidade de metais que podem precipitar como hidróxido, encontra-se indicados pelas linhas tracejadas na faixa de pH entre 8,0 a 10,0. A área sombreada da esquerda para a direita de cada gráfico mostra a região de pH em que o precipitado começa a ser formado. As áreas em branco correspondem ao pH em que os íons se encontram em solução. As extremidades das linhas oblíquas representam os limites que correspondem as soluções contendo íons metálicos na concentração de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, e com respectivos valores de pH em que a precipitação começa (VOGEL, 1979).

A Tabela 2.14 contém substâncias na forma de hidróxidos metálicos e seus respectivos produtos de solubilidades Kps.

Tabela 2.14: Constantes de produtos de solubilidade K_{ps} de hidróxidos metálicos $(M^{+x}(OH)_x \text{ em } (mol.L^{-1})^{(x+1)})$.

Substância	K_{ps}	Substância	K_{ps}
Al(OH) ₃	1,3E-33	Pb(OH) ₂	1,2E-15
AgOH	2,0E-08	Cr(OH) ₃	6,3E-31
Co(OH) ₂	1,5E-44	Ni(OH) ₂	2,0E-15
CuOH	1,0E-14	Pd(OH) ₂	1,0E-31
Cu(OH) ₂	2,2E-20	Pd(OH) ₄	6,3E-71
Fe(OH) ₂	8,0E-16	Sn(OH) ₂	1,4E-28
Fe(OH) ₃	4,0E-38	Sn(OH) ₄	1,0E-56
Hg ₂ (OH) ₂	2,0E-24	Ti(OH) ₃	6,3E-46
Hg(OH) ₂	3,0E-26	VO(OH) ₂	5,9E-23
Mn(OH) ₂	1,9E-13	Zn(OH) ₂	1,2E-17

Fonte: DEAN (1999), LIDE (2009, 2014).

A remoção total ou parcial desses hidróxidos metálicos durante a decantação do caldo é função do pH.

Condições estas que, encontra-se enquadrada a faixa de pH utilizada pelo processo inovador de tratamento do caldo da cana-de-açúcar, desenvolvido neste trabalho de pesquisa de Doutorado.

3 FUNDAMENTOS

Considerando os objetivos deste trabalho, consistindo em sua essência no processamento de soluções aquosas contendo além da sacarose outros componentes orgânicos e inorgânicos, são aplicados fundamentos físicos e químicos que servem de base às avaliações das operações do tratamento do caldo da cana-de-açúcar. Na sequência, os fundamentos estão apresentados e formulados para as referidas aplicações.

A citada solução (caldo da cana-de-açúcar), provenientes de diluições com água, demandam processamentos que visam reduzir ou eliminar as impurezas originadas do solo, do campo e da biomassa da cana. As substâncias de importância para a indústria do açúcar são a sacarose, glicose e frutose; as outras substâncias presentes no caldo são consideradas como contaminantes e devem ser removidas na etapa da decantação, previamente às etapas de evaporação e cristalização.

3.1 EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

A solubilidade de uma determinada substância está associada às propriedades físicas e químicas do solvente, caracterizando-se como mais efetiva quando há similaridade entre o soluto e o meio. Desta forma, indica-se que a baixa solubilidade em água de alguns sais de cálcio torna-se ainda menor quando há presença de substâncias orgânicas no solvente. Ao contrário, um gás tipo o dióxido de carbono apresenta solubilidade maior em água quando esta forma uma solução com substâncias orgânicas (açúcar).

Sais do tipo sulfatos, fosfatos, carbonatos do primeiro grupo (IA) da tabela periódica e de amônio (NH_4^+) presentes em soluções aquosas podem reagir com bases do segundo grupo (IIA) produzindo bases fortes, as quais podem agir sobre monossacarídeos (hexoses) degradando-os. De forma generalizada, indica-se uma maneira de se evitar tais efeitos fazendo-se a interação dos citados sais ($\text{Z}_x^+ \text{A}^{-x}$) com cloreto de cálcio de modo a se gerar sais cloretos (ZCl). Assim, procede-se via a equação $2\text{Z}_x^+ \text{A}^{-x} + (\text{x}^2 - 3\text{x} + 3)\text{C}_a^{+2} \text{Cl}_2^- \rightarrow (2\text{x}^2 - 6\text{x} + 6)\text{Z}_x^{+1} \text{Cl}^{-1} + \text{C}_{a(\text{x}^2 - 3\text{x} + 3)}^{+2} \text{A}_2^{-x} \downarrow$, pela qual são obtidos sais de cálcio insolúveis $\text{C}_{a(\text{x}^2 - 3\text{x} + 3)}^{+2} \text{A}_2^{-x}$.

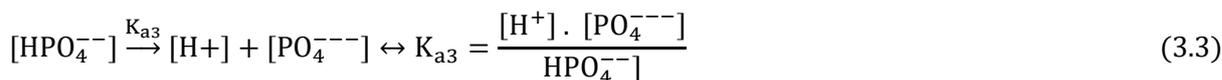
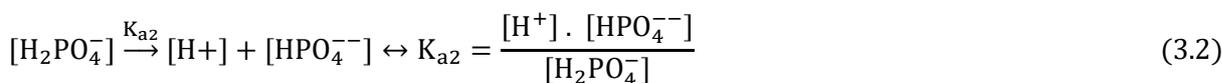
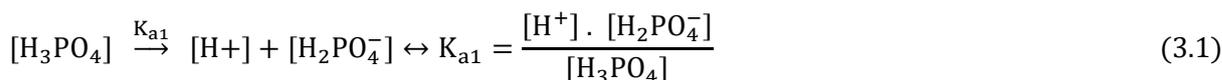
Soluções (caldos) contendo ou tendo adicionados substâncias como ácidos (ácido acético, ácido fosfórico, ácido carbônico, outros), aminoácidos, proteínas, amido, gomas (fosfatídeos) e pectinas tratadas com leite de cal (hidróxido de cálcio) são transformadas em sais e substâncias insolúveis.

As substâncias precipitáveis que constituem o lodo do caldo decantado estão na forma de sal pouco solúvel e são quantificadas com base no seu produto de solubilidade, assim expresso $K_{Ps} = (X.S)^X.(Y.S)^Y$, do qual se quantifica a solubilidade S [mol.L⁻¹] do sal. X representa a valência do cátion e Y a valência do ânion.

No presente desenvolvimento focou-se nos três principais ácidos envolvidos nas operações de purificação e clarificação do caldo. Originado da biomassa cana situa-se o ácido aconítico, depois para controle da acidez os ácidos fosfórico e carbônico. Tendo como base as concentrações analíticas (C) desses ácidos. Sendo para o ácido aconítico a concentração de 8400 mg.L⁻¹ proveniente da cana, o ácido fosfórico sua concentração inicial de 300 mg.L⁻¹ foi determinada no laboratório e a concentração do ácido carbônico em função da constante de Henry para a condição operacional foi de 540 mg.L⁻¹.

3.2 EQUILIBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO

Procedendo-se uma avaliação preliminar em solução aquosa de ácido fosfórico (H₃PO₄), utilizou-se o equacionamento do equilíbrio iônico de suas espécies, Equações 3.1, 3.2 e 3.3:



As três constantes de dissociação do equilíbrio iônico do H₃PO₄ assumem os valores $K_{a1} = 5,15 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,15 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,80 \times 10^{-13}$ que correspondem aos seus respectivos pKa (pKa₁ = 2,23; pKa₂ = 7,21; pKa₃ = 12,32; (BUTLER, 1964).

O controle da ocorrência de cada espécie química H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻, conhecidas suas concentrações, pode ser feito calculando-se a fração molar de cada uma delas em função do pH do meio.

A fração molar de cada espécie é identificada por α_3 , α_2 , α_1 , α_0 , em que, cada índice numérico corresponde ao número de hidrogênios não dissociados na espécie. Assim, a soma

das frações molares das espécies é $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$. A concentração ‘C’ molar analítica do H_3PO_4 corresponde a somas de todas as espécies químicas na solução sendo dada pela expressão $C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$. Desta forma, por definição, tem-se para cada espécie:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_P}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_P}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_P}, \quad \alpha_0 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_P} \quad (3.4)$$

Substituindo as expressões das concentrações das espécies iônicas Equações 3.1, 3.2, 3.3 em termos da concentração $[\text{H}^+]$, e na sequência expressando na forma do pH, tem-se:

$$\alpha_3 = \left(1 + \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{10^{-3 \cdot \text{pH}}} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Da expressão de α_3 se obtém as frações molares α_2 , α_1 e α_0 em função do pH.

$$\alpha_2 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}}, \quad \alpha_1 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}}, \quad \alpha_0 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{10^{-3 \cdot \text{pH}}} \quad (3.6)$$

As concentrações molares previstas de cada espécie química dissociada do H_3PO_4 são função do pH da solução, Tabela A1.1, e segundo esta dependência estão representadas na Figura 3.1, na forma de perfis das concentrações.

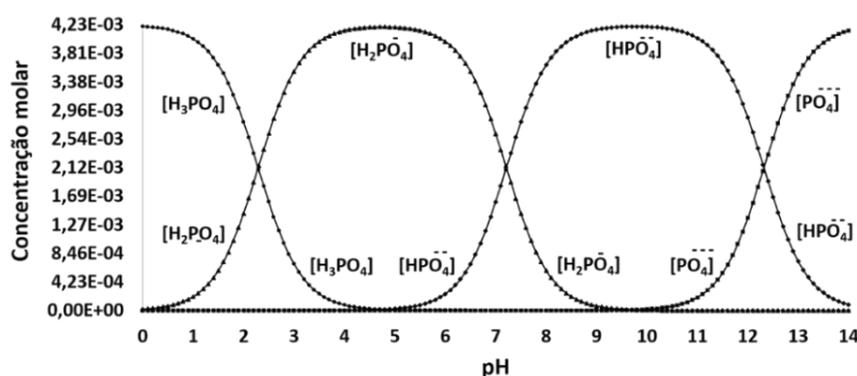


Figura 3.1: Perfis de concentrações das espécies dissociadas do ácido fosfórico em função do pH em meio aquoso.

A evolução do grau de dissociação \bar{n} de dissociação dos hidrogênios em função das concentrações das espécies químicas é representado pela expressão:

$$\bar{n} = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \quad (3.7)$$

Assim, é possível evidenciar os perfis de evolução dos hidrogênios dissociados e não dissociados do ácido H_3PO_4 em função do pH do meio, Figura 3.2.

A dissociação dos hidrogênios do H_3PO_4 ocorre em função do pH e gera uma ou mais espécies químicas que poderão estar presentes ao mesmo tempo na solução. As ocorrências das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{--} , quando o meio atingir um $\text{pH} \approx 7,2$ estarão em níveis iguais de suas concentrações molares como espécies solúveis.

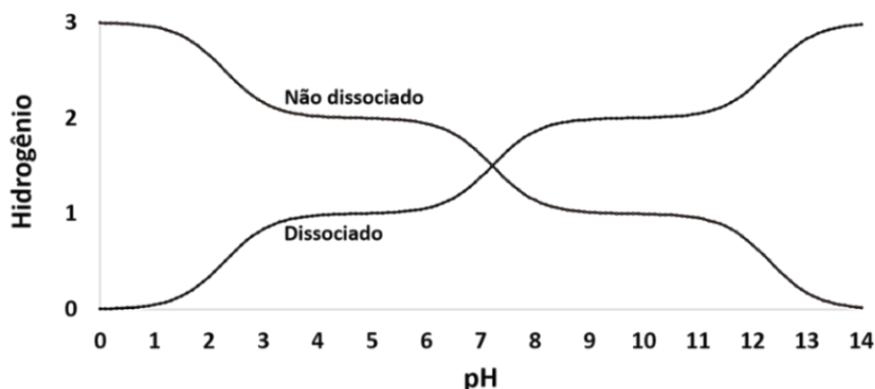


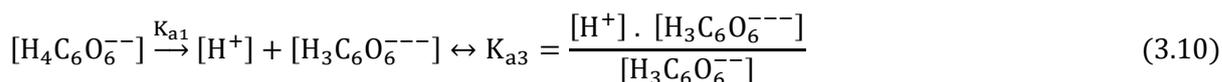
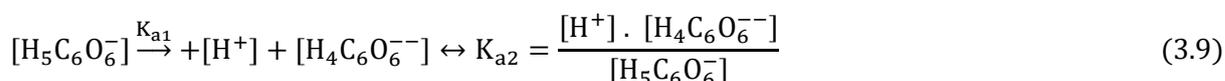
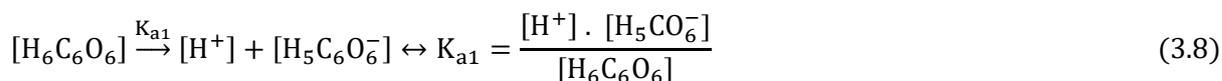
Figura 3.2: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido fosfórico em função do pH da solução em meio aquoso.

O número de hidrogênios não dissociados do ácido fosfórico em função do pH pode ser expresso por $(3 - \bar{n})$, onde \bar{n} correspondente ao número de hidrogênios dissociados representados pelas frações das espécies químicas geradas $\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3$.

Conforme o valor de $(3 - \bar{n})$ é possível saber se o sal corresponde a forma mono, di ou tri dissociados do ácido ou melhor, está na forma solúvel ou insolúvel.

3.3 EQUILIBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO ACONÍTICO

Considerando a presença do ácido aconítico ($\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6$) em solução aquosa, procedeu-se uma avaliação utilizando o equacionamento do equilíbrio iônico de suas espécies dissociáveis Equações 3.8, 3.9, 3.10.



As constantes $K_{a1} = 1,585 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 3,46737 \times 10^{-5}$ e $K_{a3} = 5,01187 \times 10^{-7}$ de dissociação do $H_6C_6O_6$ correspondem aos seus respectivos $pK_{a1} = 2,80$, $pK_{a2} = 4,46$ e $pK_{a3} = 6,30$ (ZAPATA, 2007). O pH do meio controla a ocorrência de cada uma das espécies químicas ($H_6C_6O_6$, $H_5C_6O_6^-$, $H_4C_6O_6^{2-}$ e $H_3C_6O_6^{3-}$), o que permite quantificar a fração molar de cada espécie química em função do pH do meio.

A fração molar de cada espécie dissociada do ácido aconítico é identificada por α_3 , α_2 , α_1 , α_0 , em que, cada índice numérico corresponde ao número de hidrogênios não dissociados na espécie. Assim, a soma das frações molares das espécies é $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$. A concentração 'C' molar analítica do $[C_6H_6O_6]$ corresponde a somas de todas as espécies químicas na solução sendo dada pela expressão $C_A = ([C_6H_6O_6] + [C_6H_5O_6^-] + [C_6H_4O_6^{2-}] + [C_6H_3O_6^{3-}])$. Desta forma, por definição, tem-se para cada espécie:

$$\alpha_3 = \frac{[C_6H_6O_6]}{C_A}, \quad \alpha_2 = \frac{[C_6H_5O_6^-]}{C_A}, \quad \alpha_1 = \frac{[C_6H_4O_6^{2-}]}{C_A}, \quad \alpha_0 = \frac{[C_6H_3O_6^{3-}]}{C_A} \quad (3.11)$$

Substituindo as expressões das concentrações das espécies iônicas Equações 3.8, 3.9, 3.10 em termos da concentração $[H^+]$, e na sequência expressando na forma do pH, tem-se:

$$\alpha_3 = \left(1 + \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot pH}} + \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{10^{-3 \cdot pH}} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

Da expressão de α_3 se obtém as frações molares α_2 , α_1 e α_0 em função do pH.

$$\alpha_2 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1}}{10^{-pH}}, \quad \alpha_1 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot pH}}, \quad \alpha_0 = \alpha_3 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{10^{-3 \cdot pH}} \quad (3.13)$$

Os resultados obtidos a partir das Equações 3.11, 3.12, 3.13 formuladas são apresentados em termos das concentrações molares previstas para as espécies químicas derivadas do $C_6H_6O_6$ em função do pH da solução, Tabela A1.2, e representadas na Figura 3.3 na forma de perfis de concentração.

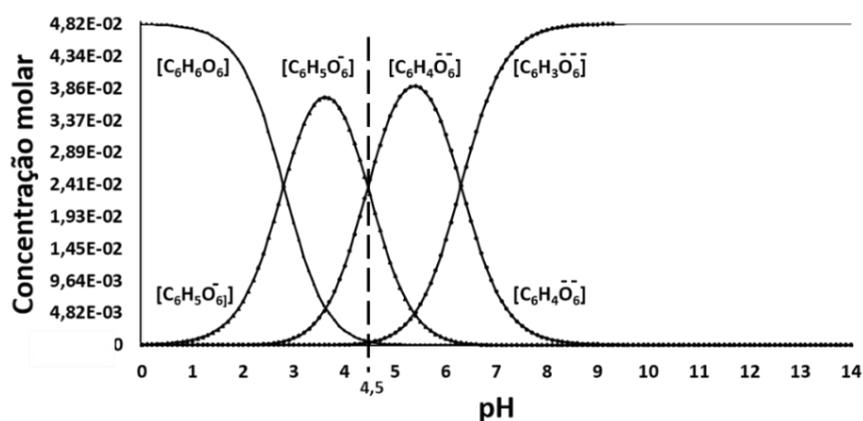


Figura 3.3. Perfis de concentração das espécies dissociadas do ácido aconítico em função do pH em meio aquoso.

A evolução do grau \bar{n} de dissociação dos hidrogênios em função das concentrações das espécies químicas é representado em função das frações molares das espécies derivadas pela expressão:

$$\bar{n} = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \quad (3.14)$$

Visto que, com os valores das frações molares conhecidas é possível evidenciar os perfis da evolução dos hidrogênios dissociados e não dissociados do ácido $\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6$ em função do pH do meio, Figura 3.4.

A dissociação do $\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6$ ocorre em função do pH e gera uma ou mais espécies químicas que poderão estar presentes ao mesmo tempo na solução. As ocorrências das espécies das espécies $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-$ e $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$ quando $\text{pH} \approx 4,5$ estarão em níveis iguais de suas concentrações molares como espécies solúveis.

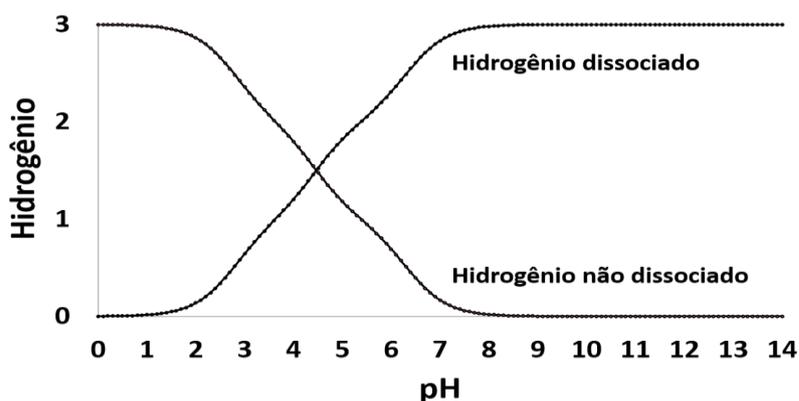


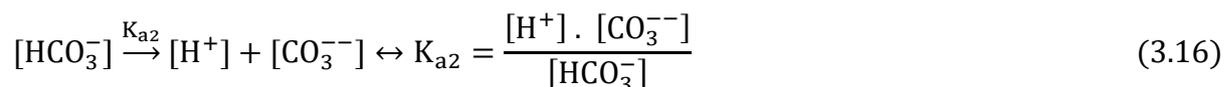
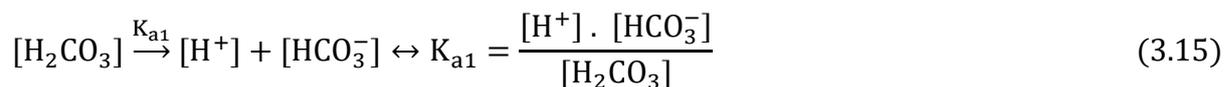
Figura 3.4: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido aconítico em função do pH em meio aquoso.

De modo semelhante à dissociação do ácido fosfórico, sendo ácido aconítico triprótico, tem-se que o número de hidrogênios não dissociados do ácido aconítico em função do pH pode ser expresso por $(3 - \bar{n})$, onde \bar{n} corresponde ao número de hidrogênios dissociados representados pelas frações das espécies químicas geradas $\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3$.

Conforme o valor de $(3 - \bar{n})$ é possível saber se o sal está nas formas mono, di ou tri dissociados do ácido solúvel ou insolúvel.

3.4 EQUILIBRIO DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO CARBÔNICO

O dióxido de carbono dissolvido em água reage produzindo o ácido carbônico H_2CO_3 dissociável. O ácido carbônico (H_2CO_3) é diprótico, quando em solução, dissocia-se formando as espécies químicas HCO_3^- e CO_3^{--} . A solução aquosa do ácido carbônico foi avaliada utilizando-se do equacionamento do equilíbrio iônico de suas espécies dissociáveis Equações 3.15, 3.16.



As constantes $K_{a1} = 1,7 \times 10^{-4}$ e $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$ de dissociação do H_2CO_3 correspondem aos respectivos $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_{a1} = 6,35$; $\text{p}K_{a2} = 10,25$ (BUTLER, 1964; WEASTE, 1964; ZAPATA, 2007). O pH do meio controla a ocorrência quantitativa de cada espécie química como H_2CO_3 e HCO_3^- e CO_3^{--} .

A concentração “ C_C ” molar analítica do H_2CO_3 corresponde a soma de todas as espécies químicas presentes na solução e pode ser determinada pelo balanço de massa iônico seguinte:

$$C_C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] \quad (3.17)$$

A fração molar de cada espécie é representada por $\alpha_2, \alpha_1, \alpha_0$ onde cada índice numérico corresponde ao número de hidrogênio não dissociado na molécula e que a soma da fração molar de cada espécie é $\alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$. Desta forma, tem-se para cada espécie:

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_C}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_C}, \quad \alpha_0 = \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{C_C} \quad (3.18)$$

$$\alpha_2 = \left(1 + \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}}\right)^{-1}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 \cdot \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}}, \quad \alpha_0 = \alpha_2 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}} \quad (3.19)$$

Os resultados obtidos a partir das Equações 3.17, 3.18, 3.19 formuladas são apresentados em termos das concentrações molares previstas para as espécies químicas derivadas do ácido carbônico em função do pH da solução, Tabela A1.3, e representadas na Figura 3.5 na forma de perfis de concentração.

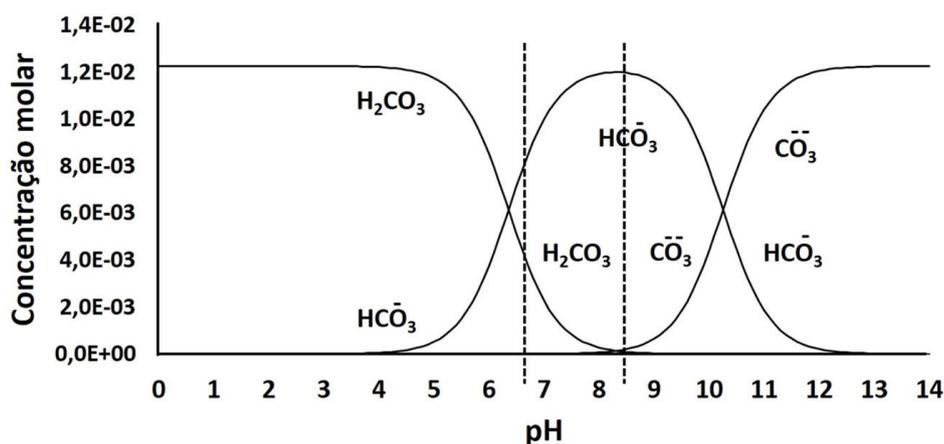


Figura 3.5: Perfis de concentrações das espécies dissociadas do ácido carbônico em função do pH em meio aquoso.

O número de hidrogênios dissociados \bar{n} pode ser determinado pela expressão seguinte, função das frações molares:

$$\bar{n} = \alpha_1 + 2 \cdot \alpha_2 \quad (3.20)$$

O número de hidrogênios não dissociados do ácido carbônico em função do pH pode ser expresso por $(2 - \bar{n})$, onde \bar{n} correspondente ao número de hidrogênios dissociados representados pelas frações das espécies químicas geradas $2 \cdot \alpha_0 + \alpha_1$.

A Figura 3.6 mostra os perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido H_2CO_3 em função do pH do meio.

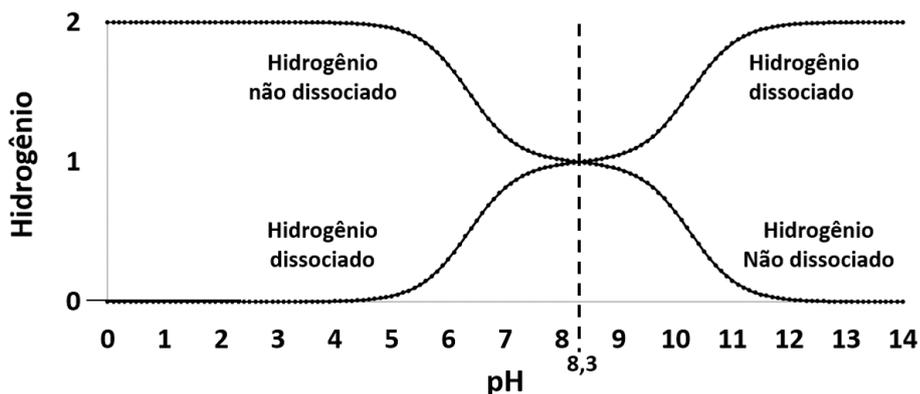


Figura 3.6: Perfis da evolução dos hidrogênios dissociados do ácido carbônico em função do pH em meio aquoso.

A dissociação do H_2CO_3 quando $\text{pH} = 8,3$, indicado pela linha tracejada, mostra que a única ocorrência é da espécie HCO_3^- , o que é mais indicado o pH acima desse valor.

3.5 DUREZA TOTAL DE UMA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO pH

Considerando a presença de sais de cálcio, formadores da dureza de soluções aquosas, foi desenvolvido um modelo matemático que determina esta dureza residual predominante, devida aos sais de cálcio expressa em termos da concentração (g.L^{-1}) do cátion cálcio (Ca^{++}) e em função do pH do meio. Inicialmente, foram determinadas as concentrações analíticas da dureza total expressa em C_{Ca} , da espécie ácido fosfórico C_{P} e do ácido aconítico C_{A} em termos do pH da solução.

A dureza total de uma solução formada pelos sais de cálcio dos ânions de poliácidos, cloretos e nitratos não pode ser removida por completa. Os sais que não precipitam, permanecem em todas as etapas do processo da fabricação do açúcar.

3.6 REMOÇÃO DA DUREZA RESIDUAL (Ca^{++}) EM FUNÇÃO DO pH

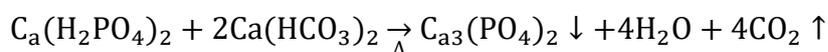
Valores pré-estabelecidos de pH entre 8,0 – 9,0 promovem condições de precipitação das espécies químicas solúveis. Essas espécies submetidas a faixa de pH, precipitam seus respectivos sais de difosfato de tricálcico, diaconitato tricálcico e carbonato de cálcio.

Conforme o pH da solução os métodos para a remoção do cátion Ca^{++} são diferentes.

- Quando o meio apresentar reação ácida, contém sais de cálcio de caráter ácido e não pode conter sal do íon CO_3^{--} , porque reage com o sal ácido produzindo HCO_3^- , que em temperatura superior a 55°C se decompõe na sua forma estável CaCO_3 e CO_2 .
- Quando o meio apresentar caráter alcalino, não contém sais ácidos e sua neutralização é feita com borbulhamento do CO_2 em excesso na temperatura mínima de 85°C , produzindo o CaCO_3 insolúvel.

3.7 CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE FOSFATO PRODUZIDA

A espécie de sal solúvel derivada do ácido fosfórico reage segundo à reação de neutralização produzindo o sal neutro insolúvel de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, assim equacionadas:



Desse equacionamento, obtém-se a relação entre a concentração da espécie $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ e a remoção do $[\text{Ca}^{++}]$ em função do pH da solução:

$$\begin{array}{ccc} 2.\text{H}_2\text{PO}_4^- & \text{-----} & \text{Ca}^{++} \\ 2.96,99 & \text{-----} & 40,08 \\ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] & \text{-----} & [\text{Ca}^{++}]_{(P)} \end{array}$$

$$[\text{Ca}^{++}]_{(P)} = \frac{40,08 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{2.96,99} \quad (3.21)$$

A concentração da espécie $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ é calculada pelo produto da fração molar α_{2P} em função do pH do meio pela concentração analítica C_P .

Substituindo-se a Equação 3.6 na Equação 3.4, tem-se:

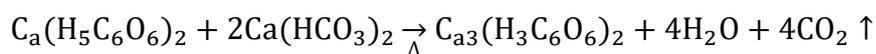
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_{3P} \cdot \frac{K_{a1P}}{10^{-\text{pHP}_1}} \cdot C_P \quad (3.22)$$

Substituindo a Equação 3.22 na Equação 3.21, tem-se:

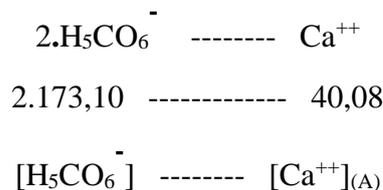
$$[\text{Ca}^{++}]_{(\text{P}) \text{ Removido}} = \frac{40,08 \cdot \alpha_{3\text{P}} \cdot K_{\text{a1P}}}{2.96,99 \cdot 10^{-(\text{pH}_{\text{p1}})}} \cdot C_{\text{P}} \quad (3.23)$$

3.8 CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE ACONITATO PRODUZIDA

A espécie do sal solúvel derivada do ácido aconítico reage segundo a reação de neutralização produzindo o sal neutro insolúvel de $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$, assim equacionadas:



Desse equacionamento, obtém-se a relação entre a concentração $[\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-]$ e a remoção do $[\text{Ca}^{++}]$ em função do pH da solução:



$$[\text{Ca}^{++}]_{(\text{A})} = \frac{40,08 \cdot [\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-]}{2.173,10} \quad (3.24)$$

A concentração da espécie $[\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-]$ é calculada pelo produto da fração molar $\alpha_{2\text{A}}$ em função do pH do meio pela concentração analítica C_{A} .

Substituindo-se a Equação 3.13 na Equação 3.12, tem-se:

$$[\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-] = \alpha_{3\text{A}} \cdot \frac{K_{\text{a1P}}}{10^{-\text{pH}_{\text{A1}}}} \cdot C_{\text{A}} \quad (3.25)$$

Substituindo a Equação 3.25 na Equação 3.24, tem-se:

$$[\text{Ca}^{++}]_{(\text{A}) \text{ Removido}} = \frac{40,08 \cdot \alpha_{3\text{A}} \cdot K_{\text{a1A}}}{2.173,10 \cdot 10^{-(\text{pH}_{\text{A1}})}} \cdot C_{\text{A}} \quad (3.26)$$

3.9 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DO CO₂ EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONSTANTE DE HENRY

O ácido carbônico (H₂CO₃) é diprótico e quando em solução se dissocia formando as espécies químicas HCO₃⁻ e CO₃⁻. A quantificação das espécies presentes no caldo decantado é matematicamente determinada pelo seu balanço de massa iônico em função do pH do caldo. A Tabela 2.12 apresenta como condições invariável operacional, o uso dos dados da solubilização do CO₂ em água dada pela constante de Henry em fração molar igual a XCO₂ = 2,21x10⁻⁴ para a temperatura de 85°C e pressão de 101,325 kPa (1 atm), correspondendo a 0,540 g.L⁻¹ equivalente a uma concentração de H₂CO₃ igual a 1,227x 10⁻² molar.

A concentração do CO₂ em água obtida pela lei de Henry como fração molar (XCO₂) é função da temperatura e da pressão do CO₂, conforme os cálculos:

Sendo; MM H₂O: massa molar 18,016 u.m.a; MM CO₂: massa molar 44,01 u.m.a; XCO₂: fração molar 2,21x10⁻⁴; XH₂O: fração molar da H₂O:

$$XH_2O = (1 - XCO_2) \quad (3.27)$$

Massa de H₂O na solução:

$$MH_2O_{(g)} = XH_2O \cdot MMH_2O \quad (3.28)$$

Como 1 g é ≈ 1 mL, então mL H₂O ≈ MH₂O(g).

Mass de CO₂ na solução:

$$MH_2O = XCO_2 \cdot MMCO_2 \quad (3.29)$$

[CO₂]: Concentração (g.L⁻¹):

$$[CO_2] = \frac{MCO_2}{MH_2O} \quad (3.30)$$

[CO₂]: Concentração (g.L⁻¹):

$$[\text{CO}_2] = \frac{1000 \cdot \text{MCO}_2}{\text{MH}_2\text{O}} \quad (3.31)$$

Da Equação (3.27) obtém-se de forma geral a concentração do CO₂ em solução pela relação matemática:

$$[\text{CO}_2]_{(\text{g.L}^{-1})} = \frac{1000 \cdot \text{XCO}_2 \cdot \text{MMCO}_2}{(1 - \text{XCO}_2) \cdot \text{MMH}_2\text{O}} \quad (3.32)$$

3.10 CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA EM FUNÇÃO DA ESPÉCIE CARBONATO PRODUZIDA

A espécie do sal solúvel derivada do ácido carbônico reage segundo a reação de decomposição em temperaturas acima de 55°C produzindo o sal neutro insolúvel CaCO₃, assim equacionadas:



Desse equacionamento, obtém-se a relação entre a concentração [HCO₃⁻] e a remoção do [Ca⁺⁺] em função do pH da solução:

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot \text{HCO}_3^- & \text{-----} & \text{Ca}^{++} \\ 2.61,02 & \text{-----} & 40,08 \\ [\text{HCO}_3^-] & \text{-----} & [\text{Ca}^{++}]_{(\text{C})} \end{array}$$

$$[\text{Ca}^{++}]_{(\text{C})} = \frac{40,08 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{2.61,02} \quad (3.33)$$

A concentração da espécie [HCO₃⁻] é calculada pelo produto da fração molar α_{2A} em função do pH do meio pela concentração analítica C_A.

Substituindo-se a Equação 3.19 na Equação 3.18, tem-se:

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_{2C} \cdot \frac{K_{a1C}}{10^{-\text{pH}_{C1}}} \cdot C_C \quad (3.34)$$

Substituindo a Equação 3.27 na Equação 3.26, tem-se:

$$[\text{Ca}^{++}]_{(C) \text{ Removido}} = \frac{40,08 \cdot \alpha_{2C} \cdot K_{a1C}}{2 \cdot 61,02 \cdot 10^{-(\text{pH}_{C1})}} \cdot C_C \quad (3.35)$$

3.11 CÁLCULO DA DUREZA CÁLCICA RESIDUAL TOTAL EM FUNÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS PRODUZIDAS

A dureza cálcica residual na concentração molar é calculada pela diferença da concentração inicial analítica $[\text{Ca}^{++}]_{(\text{analítica})}$ menos a concentração molar do cálcio do fosfato, aconitato e carbonato, respectivamente $[\text{Ca}^{++}]_{(P) \text{ removido}}$, $[\text{Ca}^{++}]_{(A) \text{ removido}}$ e $[\text{Ca}^{++}]_{(C) \text{ removido}}$.

$$[\text{Ca}^{++}]_{\text{residual}} = [\text{Ca}^{++}]_{\text{analítica}} - [\text{Ca}^{++}]_{(P) \text{ removido}} - [\text{Ca}^{++}]_{(A) \text{ removido}} - [\text{Ca}^{++}]_{(C) \text{ removido}} \quad (3.36)$$

$$[\text{Ca}^{++}]_{\text{g.L}^{-1} \text{ Residual}} = 40,08 \cdot [\text{Ca}^{++}]_{(\text{Molar residual})} \quad (3.37)$$

3.12 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE METAIS PESADOS EM FUNÇÃO DO pH DO CALDO DECANTADO

A presença dos elementos dos metais pesados como Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn e outros nas soluções de sacarose (caldo, xaropes e massas cozidas) oriundas dos fertilizantes, agrotóxicos, desgastes das tubulações e equipamentos é levada em consideração em termos de suas respectivas solubilidades.

O princípio do produto de solubilidade pode ser aplicado à formação de precipitados dos hidróxidos metálicos de forma quantitativa. Os precipitados serão formado somente se o produto das concentrações dos cátions metálicos pelos ânions hidroxilas elevados aos seus coeficientes estequiométricos for maior do que o permitido pelo valor do produto de solubilidade do hidróxido metálico $M^{+x}(\text{OH})_x$. Sendo o produto iônico da água $K_w=10^{-14}$ a 25°C igual ao produto das concentrações dos ions hidrogeniônico e hidroxiliônico ($[\text{H}^+].[\text{OH}^-]$) constante, a formação do precipitado de um hidróxido metálico é função do pH da solução. Usando o princípio do produto de solubilidade, é possível calcular o pH mínimo para a

precipitação e sua concentração residual na solução (KOLTOHFF, 1946; TREADWELL, 1956; VOGEL, 1979).

3.13 HIDRÓLISE ÁCIDA (INVERSÃO) DA SACAROSE

Soluções de sacarose têm o teor destes sacarídeo sujeito aos efeitos da acidez do meio e da temperatura durante sua manutenção em meio líquido. Considerando os efeitos correspondentes, destaca-se o conhecimento de sua cinética de transformação em monossacarídeos.

A conversão da sacarose (Sac) em maio aquoso ($\text{Sac} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{G} + \text{F}$) produz glicose (G) e frutose (F), denominada inversão da sacarose tem, como lei de velocidade a seguinte expressão:

$$\Gamma_{\text{Sac}} = k[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Sac}] \quad (3.38)$$

Na qual, $k = f(T, \text{pH})$, é a constante de velocidade.

Para operações a uma determinada temperatura fixa formula-se $k = g(\text{pH})$, de modo que na forma linear $k = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$.

Considerando a hidrólise em meio neutro, $[\text{H}^+] \approx 0$ e $k = k_0$, indicando a ocorrência de reação lenta. Em meio ácido, a reação de hidrólise é acelerada. Este efeito é quantificado em função do pH do meio. Assim, tendo-se, $k_0 \ll k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$, em meio ácido, $k = k_{\text{h}^+} \cdot [\text{H}^+]$.

Na forma logarítmica, tem-se:

$$\ln(k) = \ln(k_{\text{H}^+}) + \ln([\text{H}^+]) \quad (3.39)$$

Na forma exponencial, tem-se:

$$k = k_{\text{h}^+} \cdot e^{-(2,303 \cdot \text{pH})} \quad (3.40)$$

Aplicando a Equação 3.40 na Equação 3.38, obtém-se:

$$\Gamma_{\text{Sac}} = k_{\text{h}^+} \cdot e^{-(2,303 \cdot \text{pH})} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Sac}] \quad (3.41)$$

Introduzindo-se o efeito da temperatura, aplica-se a equação de Arrhenius, de modo que

$k_{h+} = A_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)}$. A Equação 3.42 torna-se:

$$\Gamma_{\text{Sac}} = \left(A_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R.T} + 2,303 \cdot \text{pH}\right)} \right) \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Sac}] \quad (3.42)$$

Admitindo-se hidrólise com elevada concentração de água, $A_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}] = k_0$. Assim, a taxa de consumo da sacarose se formula:

$$\Gamma_{\text{Sac}} = k_h \cdot [\text{Sac}] \quad (3.43)$$

Tendo-se a constante de hidrólise k_h em função da temperatura e do pH, obtém-se:

$$k_h = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R.T} + 2,303 \cdot \text{pH}\right)} \quad (3.44)$$

Substituindo a Equação 3.44 na Equação 3.43, tem-se:

$$\Gamma_{\text{Sac}} = \left(k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R.T} + 2,303 \cdot \text{pH}\right)} \right) \cdot [\text{Sac}] \quad (3.45)$$

Para a aplicação da taxa de inversão da sacarose (Γ_{sca}) faz-se necessário a estimativa dos valores dos parâmetros k_0 , E_a .

Valores de k_h obtidos em função da temperatura a diferentes pHs permitem a estimativa dos parâmetros k_0 e E_a . Para tal fim escreve-se a expressão da constante de hidrólise pela Equação 3.38 na forma linear logarítmica, como segue:

$$\ln(k_h) = \ln(k_0) - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{pH} \right) \quad (3.46)$$

Assim, para valores de $\ln(k_h)$ em função da temperatura, mantendo fixo cada pH, obtém-se uma regressão linear de $\ln(k_h)$ em função de T^{-1} . Desta regressão, com coeficiente angular (E_a/R) e o coeficiente linear $[\ln(k_0) - \text{pH}]$, estima-se k_0 e E_a .

Nas condições estabelecidas, obtém-se $\ln(k_h)$ em função de T^{-1} conforme a Figura 3.7.

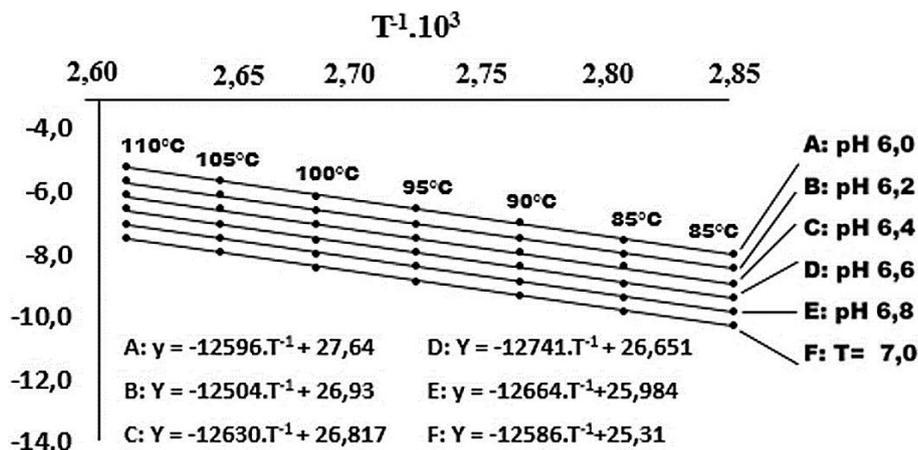


Figura 3.7: Inversão da sacarose. Perfis lineares de $\ln(k_h)$ em função de T^{-1} .

O conhecimento da cinética da hidrólise da sacarose, segundo a taxa de consumo da reação de inversão expressa em função do tempo de operação em meio ácido, e considerando os parâmetros de operação, pH e temperatura, garante prever o teor de sacarose no caldo. O cálculo da pureza é elaborado através do balanço de massa da sacarose no caldo, na operação em batelada conduzida no decantador. Neste balanço, a cinética de consumo (hidrólise) da sacarose está inserida como termo principal.

3.14 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE PIGMENTOS COM CARVÃO ATIVADO

A adsorção dos pigmentos presentes numa solução aquosa com o adsorvente (carvão ativado), tendo atingido o equilíbrio, pode ser equacionada pela aplicação do modelo de Langmuir através de sua isoterma de equilíbrio:

$$\frac{q_p}{q_{pm}} = \frac{K_p C_p}{1 + K_p \cdot C_p} \quad (3.47)$$

Sendo: C_p ($g.L^{-1}$) e q_p ($g.L^{-1}$), respectivamente, as concentrações de equilíbrio do pigmento no líquido e no sólido, e K_p a constante de Langmuir.

3.15 DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE PIGMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO

Um balanço de massa elaborado para o pigmento (C_p) em solução aquosa em escoamento nos interstícios do leito fixo de carvão ativado (porosidade, ϵ_p) de uma coluna

cilíndrica. Duas principais possibilidades de balanço são admitidas, segundo os escoamentos na coluna: escoamento com convecção e dispersão axial, e escoamento pistonado puramente pistonado, sem dispersão.

Considerando fluxos mássico convectivo e dispersivo ($N_p^C = uC_p$; $N_p^D = D_{ax} \frac{dC_p(z,t)}{dz}$)

), e acumulação nos vazios do leito e sobre a superfície do carvão por adsorção para soluções diluídas de pigmento, tem-se:

$$-u \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_p(z,t)}{\partial t} \quad (3.48)$$

$$q_p(z,t) = \text{função}[C_p(z,t)] \quad (3.49)$$

Considerando equilíbrio instantâneo recorre-se à representação de Langmuir para relacionar a concentração do adsorvato na fase fluida com aquela da fase sólida adsorvida. Para baixas concentrações do pigmento a expressão de Langmuir transforma-se na expressão linear seguinte: $q_p(z,t) = K_{eqp} \cdot C_p(z,t)$.

Operando com o escoamento não dispersivo, seja escoamento pistonado ideal, o balanço torna-se:

$$u \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_p(z,t)}{\partial t} \quad 3.50$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O conjunto de métodos, técnicas e procedimentos aplicados no desenvolvimento do processo inovador de purificação e clarificação do caldo da cana-de-açúcar é apresentado a seguir, com justificativa de suas aplicações tendo em vista a realização dos objetivos propostos neste trabalho.

Os experimentos com o caldo de cana-de-açúcar foram inicializados com a aplicação dos químicos dosados, CO₂ por borbulhamento e obtenção de efeitos no caldo, realizados na Usina Trapiche, situada no município de Sirinhaém, Pernambuco, Brasil, durante os meses de outubro a dezembro de 2013, e seguindo até abril de 2014, referente a safra de 2013/2014. Tendo, os experimentos continuados com realização da cinética da decantação do caldo, realizados na Usina União Indústria, situada no município de Primavera, Pernambuco, Brasil, durante os meses de outubro a dezembro de 2015 até janeiro de 2016, referente a safra de 2015/2016. Os experimentos realizados para a validação do modelo matemático referente as perdas de sacarose por inversão nas etapas do tratamento do caldo e nas caixas de evaporação, foram realizados e validados a exatidão dos resultados na Usina Cucaú, situada no município de Rio Formoso, Pernambuco, Brasil, durante os meses de outubro de 2016 a fevereiro de 2017, referente a safra de 2016/2017.

As referidas Usinas têm moagem diária média de cerca de 300 ton.h⁻¹ com regime de 24 h por dia, durante 6 dias da semana, com parada estratégica na segunda feira para manutenção.

A pesquisa teve seu desenvolvimento adaptado às condições oferecidas pelas usinas para que os resultados obtidos fossem os mais representativos à indústria do açúcar.

Os experimentos referentes ao tratamento do caldo *in naturas* da cana-de-açúcar obtido na prensa do laboratório foram realizados a partir de várias amostras universais de 2000 mL que foram fracionados e corrigidos para 18°, 16°, 14° e 12° Brix. O caldo da cana-de-açúcar obtido desta forma não contém produtos químicos adicionados que reagem produzindo novas substâncias, o que garante resultados obtidos sem interferência por reações químicas paralelas desconhecidas.

Todas as análises foram rigorosamente conduzidas seguindo as metodologias e normas credenciadas pela ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*), organismo mundial que reúne as atividades dos Comitês Nacionais. As análises do controle da fabricação do açúcar são realizadas nos próprios Laboratórios Analíticos do Controle de Qualidade das usinas de açúcar, segundo metodologia de Análise de Açúcar (CALDAS, 2012).

O processo de tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar adota na presente pesquisa um conjunto total de três etapas, sendo as duas primeiras químicas com dosagem de produtos químicos e uma terceira etapa final de adsorção. Essas etapas são executadas em operações descontínuas e consecutivas até a produção de uma solução de sacarose translúcida de baixa cor caracterizada pela escala de Cor ICUMSA.

Operando-se em tanques com agitadores foram realizadas interações em fases líquidas, seguidas de decantação sólido-líquido; interações gás-líquido (CO₂-solução) com neutralização e possível precipitação sólido-líquida; e interações adsorptivas líquido-sólido com remoção sobre o sólido adsorvente carvão ativado.

4.1 MATERIAIS

Os materiais usados durante os procedimentos técnicos no laboratório foram os comumente credenciados pelas normas da ICUMSA. Na sequência estão listados aparelhos, equipamentos e utensílios:

- Refratômetro Digital Digimed, Sacarímetro ANALÓGICO, Marca: SACHAROMAT ANALÓGICO, Marca: SHIMIDT/HAENSOH, Modelo: SACCHAROMAT, N° Série: 21447.
- Espectrofotômetro digital, Marca: Micronal, Modelo: B582, 420nm, cubeta de 1cm.
- Balança semi-analítica eletrônica, precisão $\pm 0,001$.
- Pipetas graduadas (10 mL), Espátula de aço inox (10mm x 150mm), Bastões magnético agitador, Bastão de vidro, Bequers, Proveta (2000 mL), Kitassato (1000 mL), Filtro de Guch (10 cm).
- Aquecedor e agitador magnético, Marca Fisaton Brasil, placa 6", Modelo: 752^a, Série: 585665.
- Termômetro de mercúrio, escala interna 0 a 150°C.
- Bomba de vácuo.
- Medidor de pH digital eletrônico Digimed, precisão $\pm 0,01$.

Os reagentes químicos relacionados e usados nas análises da pesquisa (grau PA) estão relacionados a seguir:

- Ácido clorídrico P.A. (FMAIA ou QUÍMICA MODERNA) - Título: Pureza = 36,5 a 38,0%; $d_{20^{\circ}\text{C}}=1,17 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Ácido fosfórico P.A. (VERTEC) - Título: Pureza = 85%; $d_{20^{\circ}\text{C}}=1,71 \text{ g.cm}^{-3}$;
- D-glicose P.A. (ISO FAR) – Título: maior que 98%;
- D-frutose P.A. (ISO FAR) – Título: maior que 98%;

- Cloreto de cálcio P.A. (VERTEC, VETEC) –Título: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Pureza = 99,98%;
- Óxido de cálcio P.A (DINÂMICA) - Título: CaO ; Pureza = 96%;
- Gás carbônico (CO_2) TAG INOVAÇÕES;
- Carvão ativado (CARBOMAFRA 140).

Estão incluídas como análises efetuadas e as correspondentes grandezas envolvidas nesta pesquisa, as seguintes:

- Brix, teor de sólidos totais (% m/m) em uma solução de açúcar; medição com Refratômetro Digital Digimed;
- Pol, teor de sacarose (%_{m/m}) em uma solução de açúcar, determinada por leitura polarimétrica; as medições são realizadas em aparelho polarímetro usado para medir o desvio da luz polarizada Tipo: Sacarímetro SACHAROMAT ANALÓGICO;
- Pureza: teor de sacarose por cento em uma solução; é determinada pela relação Pureza P(%) = $100 \cdot \text{Pol} / \text{Brix}$;
- Cor ICUMSA, determinada pela metodologia ICUMSA pela relação $\text{Cor ICUMSA} = \text{Absorbância da solução}$;
- Densidade aparente, obtida pela relação da massa da solução em uma temperatura específica pelo seu volume na mesma temperatura em relação à densidade da água ($d(T^\circ\text{C}) = m(\text{g})/V(\text{mL})$). A densidade da solução de sacarose foi determinada pela relação $d(\text{g/mL}) = [((0,015726 \times \text{Bríx}^2) + (3,81451 \times \text{Bríx}) + 997,361)]/1.000$, para uma faixa de Brix = 1° a 26° (FERNANDES 2011).
- Concentração de sólidos totais ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), obtida pela relação:

$$C(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) = (\text{Brix da solução})(\text{densidade aparente}).$$

4.1.1 Procedimentos das marchas analíticas

As amostras analisadas conforme a metodologia ICUMSA apresentaram aspecto físico translúcido não havendo a necessidade de serem tratadas com acetato de chumbo. As análises instrumentais foram realizadas em ambiente com temperatura de 20 a 23°C, após estabilização da temperatura da amostra. Seguem os procedimentos desenvolvidas:

- Determinação de Brix (%):
 - Limpar o visor ótico do refratômetro digital;
 - encher com água e zerar;

- encher o cone do visor ótico do refratômetro com um pequeno volume da amostra;
- esperar alguns segundos e anotar a o resultado apresentado no visor.

- Determinação de Pol (%):

- Lavar o tubo polarimétrico com água destilada;
- lavar o tubo polarimétrico com a própria amostra;
- colocar o tubo polarimétrico com a amostra no polarímetro sacarímetro;
- ler o resultado apresentado após estabilização da escala do visor; o resultado polarimétrico obtido representa a Pol lida $Pol_{(LT^{\circ}C)}$ e deve ser corrigida para encontrar a Pol(%) que representa a percentagem de sacarose (%) na solução:

$$Pol_{(L20^{\circ}C)} = Pol_{(L)} \cdot (1 + 0,000255 \cdot (T - 20))$$

$$Pol(\%) = Pol_{(L20^{\circ}C)} \cdot (0,2605 - 0,009882 \cdot Brix)$$

Concentração de sólidos totais (%):

$$SSTD\% = Brix(\%) \cdot d$$

SSTD: sólidos solúveis totais dissolvidos.

Diluição da solução de açúcar (Brix₁ ao Brix₂)

- Diluição de uma solução de açúcar com correção do Brix₁ (Brix inicial) para o Brix₂ (Brix diluído) com adição de uma massa de água, sendo $Brix_1 > Brix_2$, a quantidade de água necessária calculada pela relação matemática:

$$MHDS = 100 \cdot (1 - Brix_2/Brix_1)$$

MHDS: Massa de água para diluir a solução (g);

Consideremos que a massa da solução de açúcar é formada pela massa de açúcar e a massa de água de diluição,

$$MAS = MA + MHDS.$$

$$\text{Massa da solução} = \text{Massa de açúcar} + 100 \cdot (1 - Brix_2/Brix_1)$$

MAS: Massa da solução de açúcar (g);

MA: massa de açúcar (g);

Sólidos solúveis totais dissolvidos em solução de açúcar:

$$- SST(g \cdot cm^{-3}) = Brix_2 \cdot d$$

Cor ICUMSA:

$$- Cor ICUMSA = 10^{-5} \cdot A / (d \cdot Brix \cdot L)$$

$$Cor ICUMSA = 10^{-5} \cdot -\log(100 \cdot T) / (d \cdot Brix)$$

A: Valor da absorvância (420nm);

T: valor da transmitância (420nm);

Brix₂: Brix da solução;

d: densidade da solução (g.cm⁻³)

L: comprimento da cubeta (cm).

Açúcares redutores AR (glicose e frutose):

- Determinação dos AR foi realizada pelo método químico de Eynon-Lane por titulação com 20mL do reagente de Fehling (10mL solução A + solução 10mL da solução B) (CALDAS, 1998; 2005 e 2012).

- Aplicação da técnica:

- Filtrar aproximadamente 500 mL da amostra de caldo em algodão e encher uma bureta de 50 mL;
- Preparar 2 erlenmeyers de 250 mL, adicionando a cada 5 mL da solução A e B de Fehling, mais 50 mL de água destilada e algumas pérolas de vidro;
- Verter da bureta cerca de 5 mL da solução da amostra no erlenmeyers onde se encontra o licor de Fehling (A+B);
- Proceder ao aquecimento até ebulição e manter por 2 minutos;
- Adicionar ao erlenmeyers 2–3 gotas da solução indicadora de azul de metileno 1%;
- Proceder ao gotejamento da solução de caldo na bureta para o erlenmeyers em ebulição até mudança de coloração da solução do azul para incolor;
- Fazer a leitura do volume gasto na titulação e anotar;
- Com o segundo erlenmeyers, posicionar o material novamente patitulação;
- Completar o volume da bureta com a solução contendo a amostra do caldo;
- Verter para o erlenmeyers o volume gasto da primeira titulação menos 1 mL;
- Proceder ao aquecimento até ebulição e manter durante 2 minutos;
- Adicionar 2-3 gota do indicador 1%;
- Proceder ao gotejamento da solução da bureta para o erlenmeyers em ebulição até mudança de coloração da solução do azul para incolor;
- Fazer a leitura do volume gasto Vg na titulação e anotar.

Açúcares redutores AR% = 5 x fator de correção do Licor de Fehling/Vg.

Padrões colorimétrico comparativo da determinação do fósforo expresso como P₂O₅:

- Preparação dos padrões com concentração de P₂O₅ mg.L⁻¹ conhecida:

- Juntar 16 mL da solução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 10%(m/v) em 200 mL da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 10%(m/v);
- A tonalidade desta solução é equivalente a 300 mg.L^{-1} de P_2O_5 ;
- Para concentrações menores se determina a quantidade de água pelas equações $V_i = V_f \cdot C_f / C_i$ e $V_{\text{H}_2\text{O}} = V_i \cdot (C_i - C_f) / C_f$ antes estabelecidas, fixando o volume final igual a 50mL, tendo-se como concentração inicial 300 mg.L^{-1} de P_2O_5 e diluindo-se para as concentrações finais iguais a 275 mg.L^{-1} , 250 mg.L^{-1} , 225 mg.L^{-1} , 200 mg.L^{-1} , 175 mg.L^{-1} , 150 mg.L^{-1} , 125 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} , 75 mg.L^{-1} , 50 mg.L^{-1} e 25 mg.L^{-1} .

Determinação colorimétrica do fósforo expresso como P_2O_5 :

A amostra deve ser previamente preparada, filtrada, diluída conforme a necessidade.

- Pipetar 5mL para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada até a marca de aferição;
- pipetar 10 mL desta solução para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume até a marca de aferição;
- adicionar 4,2 mL da solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2,5% e 6gotas da solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 2,5%;
- aguardar o desenvolvimento da cor por 5 minutos e comparar sua intensidade com a mais próxima dos tubos contendo as soluções padrões de P_2O_5 .

Dureza total (CaO% + MgO%):

- Determinação da dureza total (DT) é realizada pelo método titrimétrico de complexação via titulação com o EDTA e expressa em CaO% e MgO%.

Uso de soluções de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 0,025 N, tampão pH 10, KCN a 10%, coquetel tampão, equivalente em CaCO_3 a 0,025 N, de H_3COH e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, indicadora de $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$, indicadora de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$.

Cálculo da dureza total (CaO% + MgO%):

$$DT = 0,24 \cdot V_{g1} \cdot fc.$$

fc: Fator de correção da concentração da solução de EDTA;

N: Normalidade da solução de EDTA;

V_{g1} : Volume gasto na bureta.

Determinação da Cor ICUMSA por espectrofotometria

- Determinação da cor ICUMSA como função da absorbância e transmitância; Aplicação da lei conhecida como Lei de Lambert – Beer:

- Preparar uma amostra do caldo tratado purificado com 5°Brix;
- Medir a absorbância da solução em espectrofotômetro ajustado em 420 nm e aferido em 0,0 de absorbância ou 100% de transmitância, usando a cubeta de 1 cm de comprimento interno na leitura. A Cor ICUMSA do caldo foi determinada em função da transmitância.

Determinação da pureza do CaO:

- Uso do óxido de cálcio usado para calear o caldo da cana-de-açúcar com pureza maior do que 88% em óxido de cálcio (CaO).

- Pesar 1 g da amostra de cal finamente moída;
- transferir para um balão aferido de 250 mL;
- pesar 15 g de sacarose refinada (grau P.A.) e transferir para o mesmo balão contendo a amostra de cal;
- dissolver a sacarose e a cal com 200 mL de água destilada e permanecer em agitação à frio por 1 hora;
- completar o volume com água destilada até a marca de aferição;
- filtrar a solução de monosacarato de cálcio ($C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$), obtendo-se uma solução translúcido;
- pipetar 25 mL da solução filtrada e transferir para um Erlenmeyer de 250 mL;
- acrescentar 100 mL água destilada e três gotas do indicador Metil-Orange;
- titular com ácido clorídrico a 0,1 N até mudança de cor levemente rosa.

Cálculo: $CaO\% = 2,8.fc.Vb$

Vb = Volume de mL gastos na titulação;

fc = fator de correção da solução de HCl.

4.2 METODOLOGIA OPERACIONAL

Procede-se no presente trabalho a operação do processo de tratamento de purificação do caldo da cana-de-açúcar para a indústria do açúcar branco. Adotou-se como fator predominante da metodologia no o controle das etapas que envolvem os compostos $CaCl_2$, CaO, P_2O_5 , CO_2 e carvão ativado de forma a produzir um caldo clarificado e de elevada pureza.

O processo proposto busca substituir o processo de tratamento do caldo da cana-de-açúcar em prática nas usinas. Assim, algumas etapas do processo clássico são mantidas,

enquanto outras são introduzidas, conferindo mudanças significantes e com repercussão no processo produtivo.

Os usos consagrados de agentes químicos do processo de tratamento na purificação do caldo da cana-de-açúcar são mantidos com CaO como agente coagulante e ao P₂O₅ como agente de floculação.

Adicionalmente ao processo clássico, inova-se primeiro pela introdução do CaCl₂ que tem a função de neutralizar a atividade dos sais alcalinos presentes no caldo da cana-de-açúcar provenientes do campo e metabólico, evitando que atuem por hidrólise alcalina e ação da temperatura degradando os açúcares redutores e intensificando cor no caldo. Em seguida, intensifica-se o processo com o uso do CO₂ como acidificante e neutralizante da alcalinidade residual do caldo da cana-de-açúcar. Na última etapa, consolida-se o processo pela aplicação da adsorção com carvão ativado, atuando na remoção dos corantes presentes no caldo.

4.2.1 Procedimentos operacionais

As seguintes etapas foram operacionalizadas com 2000 mL de caldo em berquer com agitação e aquecido na temperatura de 80°C - 85°C:

- Etapa 1: purificação

- Floculação

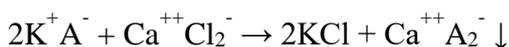
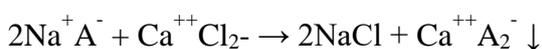
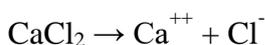
Dosagem do caldo da cana-de-açúcar com CaCl₂, CaO como leite de cal (Ca(OH)₂), P₂O₅ como fosfato de cálcio solúvel e um polímero auxiliar de decantação.

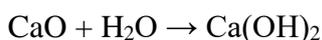
- Decantação

Separação do caldo purificado das impurezas insolúveis como lodo pelo efeito da gravidade. Avaliação em bancada via testes de proveta, procedendo a determinação da curva de decantação, base para o cálculo do decantador.

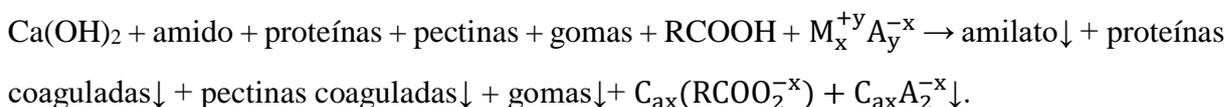
Dosagem do CaCl₂ reações específicas:

Foi preparada uma solução de CaCl₂.2H₂O na concentração de 1,65 molar (valor arredondado de 1,652). Nesta concentração, 2000 mL de caldo dosado com 1 mL da solução contendo 0,243 g de CaCl₂.2H₂O que reagirá com o teor médio de 120 mg.L⁻¹ de Na⁺ + K⁺ presente no caldo da cana-de açúcar, conforme equações químicas:



Dosagem do leite de cal e reações específicas:

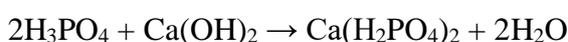
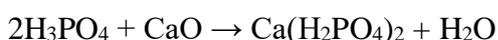
O hidróxido de cálcio reage com substâncias como ácidos orgânicos, aminoácidos, proteínas produzindo substâncias insolúveis precipitáveis.

Dosagem do H₃PO₄ e reações específicas:

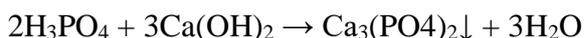
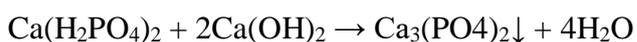
A presença do Ca₃(PO₄)₂ no caldo da cana-de-açúcar durante o tratamento de purificação aumenta a velocidade da decantação e melhora a filtração, contém normalmente de 150 - 300 mg.L⁻¹ de P₂O₅, devendo ser complementado em média com 150 mg.L⁻¹.

Foi preparada uma solução de H₃PO₄ na concentração de 2,11 molar (valor arredondado de 2,114). A quantidade inicial necessária de H₃PO₄ para preparar a solução foi neutralizado parcialmente com CaO ou CaCO₃ ou Ca(OH)₂ e depois completado ao volume da solução. A neutralização é necessária para diminuir a força do ácido no efeito da hidrólise sobre a sacarose no momento que é dosado no caldo. Nesta concentração, 1000 mL de caldo dosado com 1 mL da solução, contém 150 mg.L⁻¹ de P₂O₅. As reações de neutralização parcial e total estão representadas pelas equações químicas:

Reações de neutralizações parciais:

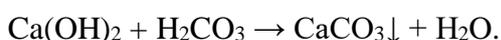


Reações de neutralizações totais:



Etapa 2: neutralização

O caldo decantado aquecido a 80°C - 85°C, é neutralizado pelo borbulhando do CO₂; até reação ácida, pH < 7. O caldo após neutralizado foi filtrado para remover todo o carbonato de cálcio formado. A neutralização ocorre conforme equação química:



Etapa 3: descoloração

Processamento da adsorção do caldo decantado purificado com carvão ativado para remoção dos corantes. A massa de carvão para a adsorção ficou pré-estabelecida de 0,75% a 3,75% em relação a massa do caldo da cana-de-açúcar. Esta dosagem atende a todas as condições de variação de composição do caldo da cana-de-açúcar (Brix).

Foram operadas descolorações em batelada, em tanque de adsorção, atingindo-se o equilíbrio de adsorção em diferentes composições em sólidos totais (Brix).

Com vistas ao escalonamento do processo de adsorção foi operada a adsorção contínua em coluna de leito fixo com o carvão ativado, para tanto usando-se um caldo decantado diluído até 7,5° Brix, mantida a vazão e a massa de carvão no leito. A Figura 4.1 mostra o esquema do sistema do conjunto usado na adsorção do caldo decantado, formado por um béquer contendo o caldo decantado aquecido 55°C e agitação magnética, termômetro, bomba peristáltica, coluna de adsorção com carvão ativado, béquer homogeneizador amostrador do caldo adsorvido e béquer usado como reservatório do caldo descartado.

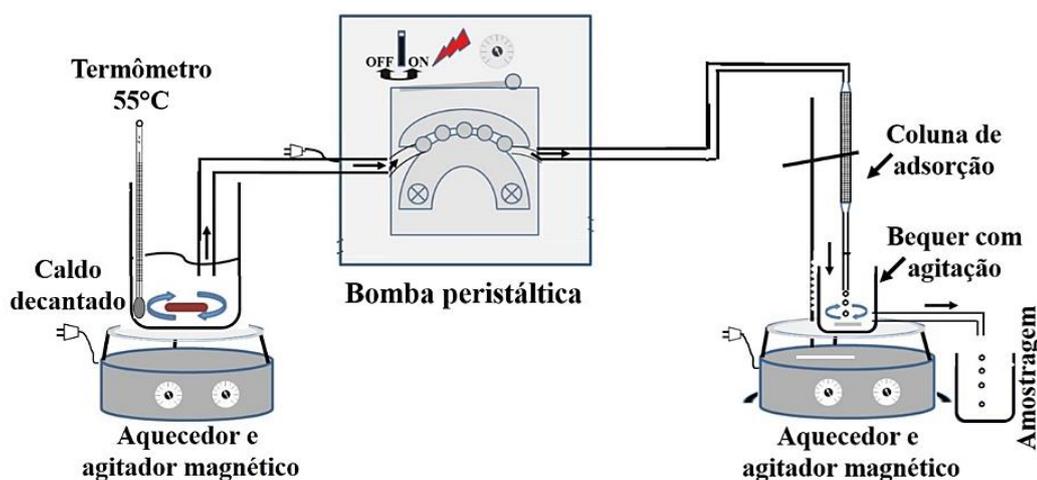
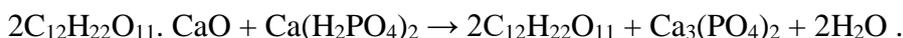


Figura 4.1: Mostra o conjunto caldo decantado, bomba peristáltica, coluna de adsorção, aquecedores agitadores e bequer homogeneizador de amostragem.

O carvão ativado usado na coluna de adsorção do caldo foi do tipo granulado da Carbomáfra 141-S. O carvão ativado foi moído em moinho mecânico regulado para granulometria média correspondente a mesh N° 18 (1,00 mm). O carvão ativado moído foi passado na peneira de mesha N° 16 (1,19 mm) e depois passado na peneira de mesh N° 20 (0,84 mm). A porção de carvão ativado retido na peneira de mesh N° 18 corresponde a mesh N° 18. O carvão ativado antes de ser usado na adsorção do caldo foi lavado com 1000 mL de água destilada fervida e seco a 90°C por 24 h. A coluna usada na adsorção tem o diâmetro interno de 2,0 cm, comprimento de 30,0 cm e foi recheada com 36 g do carvão ativo.

Detalhes adicionais:

O CaO quando substituído pelo uso do sacarato de cálcio ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$) na caleação do caldo reage conforme as equações químicas:



A neutralização do H_3PO_4 deve ser feita sobre agitação constante dosando o leite de cal direto sobre a solução concentrada do H_3PO_4 até que a solução de $Ca(H_2PO_4)_2$ produzida começa a apresentar turbidez; neste ponto, é preciso acidificar com o H_3PO_4 até que a solução permaneça translúcida; caso contrário vai entupir a bomba dosadora. Na prática é viável a neutralização do H_3PO_4 usando o $Ca(OH)_2$ como leite de cal que é de uso na usina para ser dosado no caldo (caleação) da cana-de-açúcar.

Na etapa da decantação do tratamento do caldo da cana-de-açúcar é importante que o teor de P_2O_5 esteja em média de 300 mg.L^{-1} ($250 - 350 \text{ mg.L}^{-1}$), o que normalmente é necessário adicionar ao caldo ácido fosfórico para que ocorra uma floculação e decantação de boa qualidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Os resultados obtidos no presente trabalho de tese são provenientes dos métodos aplicados no desenvolvimento do processo de purificação do caldo de cana-de-açúcar. A intensificação do processo foi evidenciada através dos resultados das medidas físicas, químicas e de qualidade do caldo decantado e clarificado.

Na sequência dos procedimentos, previamente ao início da operação de decantação, duas intervenções preliminares à operação de decantação foram realizadas. Relativamente à primeira intervenção, constatou-se que a adição do cloreto de cálcio no caldo promoveu reação rápida, tornando o meio heterogêneo, tornando o caldo heterogêneo antes da adição do leite de cal. Em seguida, numa segunda intervenção, a presença do hidróxido de cálcio no caldo se fez necessária para a formação de substâncias (inorgânicas, orgânicas) insolúveis proporcionando coagulação e dando origem a flocos grandes que aglutinam, precipitam e se submetem à decantação. Em consequência, o meio líquido resultante contendo o sódio e o potássio nas formas de cloretos, quando submetido à neutralização com o dióxido de carbono apresentou um pH na faixa de 6,6 – 7,2 mantido estável. Tal fato, pode ser justificado pela ausência dos carbonatos de sódio e de potássio, que de outro modo produziram por hidrólise alcalina os hidróxidos correspondentes e na temperatura maior do que 85°C degrada rapidamente a glicose e a frutose.

O caldo decantado apresentou-se límpido e translúcido, mas ainda com coloração alta. Para torná-lo com baixa cor ICUMSA, procedeu-se seu contato com carvão ativado, permitindo-se a remoção dos pigmentos por adsorção. Assim, sob uma eficiência de remoção da cor de até 98% foi alcançada uma cor IMCUSA inferior a 800 e o caldo tratado apresentou aumento da pureza, atingindo valores médios de 92%, significando alta translucidez e cor ICUMSA com valor menor do que a cor do caldo *in natura*.

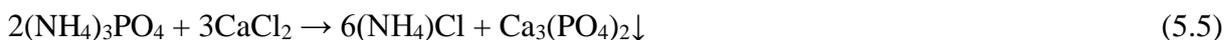
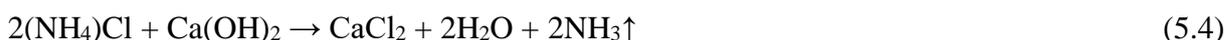
Considerando os efeitos provenientes da presença dos diferentes componentes químicos no caldo de cana-de-açúcar, buscou-se estabelecer predições de comportamento desta fase líquida em função do pH, de modo a controlar as condições que conduzam o caldo decantado a elevados níveis de pureza em sacarose e reduzida coloração. Para tais fins, balanços de massa das espécies iônicas foram elaborados e condições de equilíbrio iônico foram impostas.

5.1.1 Prevenção de formação de bases fortes no caldo de cana-de-açúcar

O caldo de cana 2000 mL adicionado com cloreto de cálcio 120 mg.L⁻¹ apresentou imediata floculação, com indicação da formação de finos flocos, denotando a ocorrência de sais de cálcio insolúveis.

Justificam-se tais efeitos, considerando que o cloreto de cálcio (CaCl₂) quando adicionado no caldo *in natura* permite que o íon Cl⁻ reaja com os cátions Na⁺, K⁺ e NH₄⁺ dos sais inorgânicos e orgânicos oriundos do solo e da cana, conforme a reação química iônica posta de forma generalizada $2Z_x^+A^{-x} + (x^2 - 3x + 3)C_a^{+2}Cl_2^- \rightarrow (2x^2 - 6x + 6)Z_x^{+1}Cl^{-1} + C_a^{+2}_{(x^2-3x+3)}A_2^{-x}\downarrow$, sendo os cátions Na⁺, K⁺ e NH₄⁺ representado por Z⁺, x e y a valência do cátion e ânion respectivamente.

Os sais de sódio, potássio e amônio podem estar presentes no caldo na forma de Na₂SO₄, K₂SO₄, KCl, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂CO₃, o que possibilita a ocorrência das seguintes reações:



A vantagem dos sais Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂CO₃ reagirem com o CaCl₂ produzindo em cloretos NaCl, KCl, NH₄Cl, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂ e CaCO₃ é de evitar reações com o Ca(OH)₂ do leite de cal adicionado ao caldo. Nesta fase da operação, foi bloqueada a formação das bases NaOH e KOH, prevenindo degradações da glicose e frutose presentes no meio, evitando a intensificação da cor do caldo. Os sais do cátion (NH₄)⁺ reagem com o Ca(OH)₂ produzindo o gás amônia (NH₃) que é liberada.

5.2 DECANTAÇÃO E FLOCULAÇÃO DE CALDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR

O fósforo inorgânico (precipitável) presente no caldo da cana-de-açúcar exerce um papel importante na etapa da decantação, tendo efeito sobre a melhoria das etapas de floculação, precipitação e filtração. Um caldo quando apresenta o teor de fósforo expresso em P₂O₅ inferior

a 150 mg.L^{-1} , caldos refratários, possui flocos pequenos, resultando em uma decantação deficiente gerando um caldo turvo.

Os caldos com baixos teores em P_2O_5 são chamados de caldos refratários e devem ser dosados com ácido fosfórico em teores suplementares entre $250 - 350 \text{ mg.L}^{-1}$ para que ocorra uma decantação eficiente. O ácido fosfórico ao ser adicionado no caldo deve ser parcialmente neutralizado com o leite de cal ou carbonato de cálcio para diminuir a sua força ácida. Assim, foram adotadas proporções de 1 mol de CaO para 2 mols de H_3PO_4 ou 1 mol de Ca(OH)_2 com 2 mols de H_3PO_4 ou 1 mol de CaCO_3 com 2 mols de H_3PO_4 . Em todos esses casos se produz o $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$, atenuando desta forma a força ácida, evitando assim inversão precoce da sacarose. Na sequência, este ácido, parcialmente neutralizado, sendo adicionado ao caldo reagiu por completo com o hidróxido de cálcio produzindo o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ insolúvel. Nesta forma de sal pouco solúvel, seu produto de solubilidade em água é na ordem de $K_{\text{Ps}} = 2,07 \times 10^{-27} (\text{mol.L}^{-1})^5$, a 25°C , permitiu obter a sua solubilidade $S = 1,8051 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO

A remoção química do P_2O_5 presente no caldo é fator fundamental para evitar as incrustações cálcicas frequentes dos equipamentos na indústria sucroalcooleira. Por este motivo, paradas programadas são necessárias para limpeza dos trocadores de calor e evaporadores.

Visando a avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar, considerando a presença do ácido fosfórico, procedeu-se previamente um estudo referente a uma solução aquosa com características próximas daquelas do caldo avaliado. Utilizou-se como fundamento o equilíbrio químico de dissociação do ácido fosfórico previsto pelas Equações 3.1, 3.2 e 3.3. Desta aplicação, foi possível representar os perfis das espécies iônicas dissociadas do ácido fosfórico. Na Figura 3.1, os citados perfis de concentração estão representados em função do pH.

A dissociação dos hidrogênios do H_3PO_4 ocorre em função do pH e gera uma ou mais espécies químicas que poderão estar presentes ao mesmo tempo na solução. As ocorrências das espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} quando a solução atingir um pH abaixo de 7,5, significam concentrações altas como fosfatos solúveis, indesejáveis no caso da aplicação ao caldo de cana.

5.3.1 Avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença do ácido fosfórico

Considerando a clarificação do caldo da cana-de-açúcar procedida através da etapa de decantação com adição de hidróxido de cálcio, tem-se como consequência a elevação da alcalinidade do meio. Nas usinas de açúcar a redução desta alcalinidade é feita com a adição do SO_2 e o ácido fosfórico quando necessário. Esta prática comum ocorre sem o controle da formação das espécies iônicas promotoras da formação de sais de cálcio solúveis. No processo tradicional praticado nas usinas, o caldo decantado apresenta um pH sempre menor que 6,9 contando-se com a presença das espécies livres H_2PO_4^- e HPO_4^{--} que permanecem no meio.

No procedimento industrial (usina), tomando como base um pH neutro a referida neutralização do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente em excesso no caldo decantado, é feita de maneira não estequiométrica e excessiva com ácido fosfórico, gerando um meio ácido. Neste caso, são formadas espécies solúveis (H_2PO_4^- , HPO_4^{--}) que interferem na pureza do caldo e provocam inversão, corrosão e incrustações ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) nas tubulações e equipamentos, promovendo perdas de eficiência nos aquecedores e evaporadores, além de diminuir a quantidade de torta produzida com a diminuição da produção de substâncias insolúveis.

Neste trabalho, ao contrário do que ocorre na prática industrial, o ácido fosfórico foi dosado apenas de forma complementar (em menor teores), com o intuito de melhorar a floculação e a decantação, sem se ter o objetivo único de corrigir o pH do caldo. Uma amostra de 1000 mL de caldo foi dosada com 2 mL de H_3PO_4 na concentração de 2,114 molar, equivalente a 150 mg.L^{-1} de P_2O_5 . Foi considerado o complemento de 150 mg.L^{-1} de P_2O_5 o suficiente para um caldo não refratário ($150 - 200 \text{ mg.L}^{-1}$ de P_2O_5). A neutralização do hidróxido de cálcio não foi completa, promovendo ao caldo decantado uma alcalinidade residual com o $\text{pH} \geq 8,3$.

Considerando o ácido H_3PO_4 no caldo da cana-de-açúcar com concentração analítica C de $4,23 \times 10^{-3}$ molar (300 mg.L^{-1} de P_2O_5), as concentrações molares previstas de cada espécie química dissociada do H_3PO_4 são função do pH da solução e segundo esta dependência estão representadas na Figura 3.1. Na faixa de pH 8,3 – 9,5, tomando-se como referência o pH 8,5 foram obtidos os valores das concentrações das espécies derivadas do ácido fosfórico e para fins de comparação foram calculadas também os valores destas mesmas espécies em caldos de cana-de-açúcar tratados com pH 6,6 das usinas Trapiche, União.

Na Tabela 5.1 estão relacionadas as concentrações molares das espécies nas duas condições de acidez, segundo o pH praticado no setor industrial (pH 6,6) e de acordo com o que se recomenda no presente trabalho (pH 8,5).

Tabela 5.1: Concentrações molares das espécies derivadas do ácido fosfórico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).

pH	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	$[\text{HPO}_4^{2-}]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$
6,6	$1,66 \times 10^{-07}$	$3,40 \times 10^{-03}$	$8,31 \times 10^{-04}$	$1,59 \times 10^{-09}$
8,5	$1,27 \times 10^{-10}$	$2,07 \times 10^{-04}$	$4,02 \times 10^{-03}$	$6,10 \times 10^{-07}$

A concentração de cada espécie dissociada do H_3PO_4 está em função do pH do meio (caldo), tendo como resultado sua permanência ou remoção máxima no meio. Comparando as concentrações do meio em pH 6,6 e em pH 8,5, são observadas reduções dos teores do ácido fosfórico e de sua espécie mono dissociada (PO_4^-), enquanto permanecem ou aumentam os teores das espécies di dissociada PO_4^{2-} e tri dissociadas PO_4^{3-} .

5.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO ACONÍTICO

O ácido aconítico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) é um metabólito e está presente no caldo da cana-de-açúcar. É motivo da alta acidez do caldo, significando 85% da acidez total, devida a todos os ácidos presentes. Interfere sobre o consumo de cal durante o tratamento e influencia a inversão da sacarose a curto prazo, quando a cana-de-açúcar é cortada e não processada, baixando a sua pureza em sacarose. O tratamento do caldo deve garantir a máxima remoção deste ácido, buscando manter o pH em faixas nas quais este composto e suas espécies químicas dissociadas presentes nas diferentes formas de sais possam ser removidas durante a decantação.

O efeito do pH pela adição do hidróxido de cálcio no caldo de cana-de-açúcar favorece a formação de sais pouco solúveis do ácido aconítico. De modo a estabelecer predições para tais efeitos, utilizou-se como fundamento o equilíbrio químico de dissociação do ácido aconítico em solução aquosa descrito pelas Equações 3.8, 3.9 e 3.10. Desta aplicação, foi possível representar os perfis das espécies iônicas dissociadas $\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-$, $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$, $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6^{3-}$ do ácido aconítico (Figura 5.2).

As espécies químicas estão presentes na solução em função da faixa do pH peculiar de cada hidrogênio dissociado do $C_6H_6O_6$. No valor do pH 4,5 em destaque da Figura 5.2, indicado pela linha tracejada, mostra-se que as duas espécies químicas $H_5C_6O_6^-$ e $H_4C_6O_6^{2-}$ estão presentes na solução em níveis de concentração iguais, significando um valor elevado da concentração total. Em $pH \geq 8,5$ indica-se que a espécie química $H_3C_6O_6^{3-}$ encontra-se presente em único e maior nível de concentração.

5.4.1 Avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença de ácido aconítico

A presença do ácido aconítico ($C_6H_6O_6$) no caldo da cana-de-açúcar em concentração média de $4,825 \times 10^{-2}$ molar (8400 mg.L^{-1}) é prejudicial, principalmente por promover o escurecimento do açúcar como produto final. Adicionalmente, devido às espécies dos sais de cálcio ácidos ($H_5C_6O_6^-$ e $H_4C_6O_6^{2-}$) derivadas do ácido e diluídas no meio, incrustações nas tubulações, e em trocadores de calor e evaporadores podem ocorrer, o que justifica suas eliminações pelo tratamento. Deve-se ressaltar que as espécies iônicas dissociadas mais solúveis no meio são as mais prejudiciais no aspecto da incrustação.

No caldo da cana-de-açúcar, o ácido aconítico forma precipitados das duas formas isoméricas pouco solúveis (cis, trans) dos seus sais. A forma cis $Ca_3(H_3C_6O_6)_2 \cdot 3H_2O$ apresenta solubilidade cerca de 1,5 - 1,7 g/100g de água a $25^\circ C$, correspondendo a um $K_{Ps} = 1,22 \times 10^{-6} - 2,28 \times 10^{-6} (\text{mol.L}^{-1})^5$ e na forma menos solúvel trans $CaMg(H_3C_6O_6)_2 \cdot 6H_2O$ apresenta solubilidade de 1,3 - 1,5 g/100g a $25^\circ C$, correspondendo a um $K_{Ps} = 3,61 \times 10^{-6} - 7,38 \times 10^{-6} (\text{mol.L}^{-1})^5$ (SASKA, 2010).

Com base no teor médio em $H_6C_6O_6$ presente no caldo, foram determinadas através do balanço de massa iônico as concentrações molares de cada espécie química derivada, em função do pH. Na faixa de pH 8,3 - 9,5, tomando-se como referência o pH 8,5 foram obtidos os valores das concentrações das espécies derivadas do ácido aconítico e relacionadas na Tabela 5.2. Para fins de comparação, foram calculadas também valores destas mesmas espécies em caldos de cana-de-açúcar tratados com pH 6,6 das usinas Trapiche, União.

O tratamento do caldo efetuado na presente pesquisa foi eficiente para garantir a máxima remoção do $C_6H_6O_6$, o que só é possível por via química atingindo-se o $pH \geq 8,3$ no meio, caldo caledado. O caldo decantado em pH de 8,3 a 9,5 permitiu a remoção máxima do $C_6H_6O_6$, evitando o escurecimento do açúcar ao longo do tempo.

Em destaque em $\text{pH} \geq 8,5$ indica-se que a espécie química $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6^{---}$ encontra-se presente em único e maior nível de concentração, o que garante a sua remoção máxima do caldo como $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_2$ insolúvel.

Na Tabela 5.2 estão relacionadas as concentrações molares das espécies nas duas condições de acidez, segundo o pH praticado no setor industrial (pH 6,6) e de acordo com o que se recomenda no presente trabalho (pH 8,5).

Tabela 5.2: Concentrações molares das espécies derivadas do ácido aconítico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).

pH	$[\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6]$	$[\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-]$	$[\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_6^{--}]$	$[\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6^{---}]$
6,6	$1,84 \times 10^{-08}$	$1,16 \times 10^{-04}$	$1,61 \times 10^{-02}$	$3,21 \times 10^{-02}$
8,5	$5,48 \times 10^{-14}$	$2,76 \times 10^{-08}$	$3,03 \times 10^{-04}$	$4,70 \times 10^{-02}$

As concentrações das espécies dissociadas do $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ estão em função do pH do meio (caldo), tendo como resultado sua permanência ou remoção máxima no meio. Comparando as concentrações do meio em pH 6,6 e em pH 8,5, são observadas reduções das concentrações do ácido aconítico não dissociada e de sua espécie mono dissociada, enquanto aumentam as concentrações das espécies di e tri dissociadas, formas removidas.

5.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO CARBÔNICO

O efeito da presença do gás carbônico em água foi realizado utilizando-se como fundamento o equilíbrio químico de dissociação do ácido carbônico (Equações 3.15, 3.16). Desta aplicação, foi possível representar na Figura 3.5 os citados perfis das concentrações das espécies químicas iônicas dissociadas do ácido carbônico em função do pH.

A partir da Figura 3.5, considerando a solução de H_2CO_3 com concentração analítica C de $1,23 \times 10^{-2}$ molar (540 mg.L^{-1}), tem-se as concentrações das espécies nos correspondentes pHs. Considerando o pH 8,3 do caldo decantado as espécies químicas oriundas do ácido carbônico correspondem às concentrações seguintes: $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,37 \times 10^{-4}$ molar; $[\text{HCO}_3^-] = 1,20 \times 10^{-2}$ molar e $[\text{CO}_3^{--}] = 1,34 \times 10^{-4}$ molar.

A dissociação dos hidrogênios do H_2CO_3 ocorre em função do pH e gera uma ou mais espécies químicas que poderão estar presentes ao mesmo tempo na solução. A espécie química solúvel (HCO_3^-), sendo indesejável quanto à ocorrência, está em concentração máxima quando a solução apresentar um pH 8,3; a partir deste pH, a espécie química CO_3^{--} começa a ser

produzida e atinge sua concentração máxima a pH 14,0. A operação na temperatura de 85°C com valor máximo de pH 9,5 elimina a espécie HCO_3^- na forma de CO_3^{--} , precipitando como carbonato de cálcio.

5.5.1 Avaliação do efeito do pH no caldo de cana-de-açúcar decantado com a presença do ácido carbônico

A dispersão do dióxido de carbono modificando o pH do meio e possibilitando baixas solubilidades do carbonato de cálcio no caldo de cana-de-açúcar foi avaliada com base nas predições estabelecidas para a solução aquosa, possuidora de características próximas daquelas do caldo avaliado. As baixas solubilidades das espécies facilitam separações envolvidas na clarificação do caldo. A presença da espécie HCO_3^- solúvel no caldo proporciona incrustações elevadas nas tubulações e equipamentos. Um efetivo controle do pH significa obtenção de baixos teores das espécies solúveis, de modo a reduzir as consequências prejudiciais nas etapas posteriores do processo que usam o caldo clarificado.

No processo estudado no presente trabalho, o caldo depois de decantado com a temperatura média de 80°C a 85°C e pH na faixa de 8,0 a 9,0. Nestas condições, uma pequena fração do Ca^{++} não precipitado estava na forma de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$. Assim, a maneira mais adequada para a remoção deste cálcio foi como CaCO_3 insolúvel. Para isso, foi usado o CO_2 em excesso por borbulhamento com dispersor gasoso, sem a preocupação da adição excessiva, estando garantida sua recuperação em fase gasosa.

O dióxido de carbono quando em solução aquosa foi hidratado formando H_2CO_3 que reagiu com o Ca^{++} do sacarato produzindo o CaCO_3 e sacarose. O CaCO_3 insolúvel foi removido por filtração, procedimento que garantiu a sua remoção, produzindo um caldo decantado com elevada pureza.

Para o caldo decantado nas condições descritas, foi possível deduzir das avaliações representadas na Figura 5.1, que na faixa de pH 8,5 - 9,5 ficam garantidas baixas concentrações das espécies solúveis H_2CO_3 , HCO_3^- e uma alta concentração da espécie precipitante CO_3^{--} . Deve-se ressaltar que as espécies iônicas dissociadas mais solúveis no meio são as mais prejudiciais no aspecto da incrustação. Nesta mesma Figura 5.1 foram indicadas com a linha tracejada as concentrações previstas das espécies na condição de pH praticada nas Usinas Trapiche, União (pH 6,6) e nas condições descritas neste trabalho.

Na Tabela 5.3 estão relacionados os valores das concentrações molares das espécies nas duas condições de acidez, segundo o pH praticado no setor industrial (pH 6,6) e de acordo com o que se recomenda no presente trabalho (pH 8,5).

Tabela 5.3: Concentrações molares das espécies derivadas do ácido carbônico no caldo de cana-de-açúcar. Comparativo nos pHs da Usina (pH 6,6) e proposto (8,5).

pH	[H ₂ CO ₃]	[HCO ₃ ⁻]	[CO ₃ ²⁻]
6,6	4,46x10 ⁻⁰³	7,81x10 ⁻⁰³	1,74x10 ⁻⁰⁶
8,5	8,60x10 ⁻⁰⁵	1,20x10 ⁻⁰²	2,12x10 ⁻⁰⁴

A concentração de cada espécie dissociada do H₂CO₃ avaliada segundo o pH do meio (caldo) indicou redução do teor do ácido carbônico, enquanto mostrou elevação dos teores das espécies mono e dissociadas, forma removida.

Os caldos decantados nas condições operacionais das usinas de açúcar apresentam um pH \simeq 6,6, condição que proporciona alta concentração de Ca⁺⁺ solúvel. A cal usada na caleação contribui em razão do alto teor de CaCO₃, o que proporciona a formação do Ca(HCO₃)₂ devido o pH ácido do caldo decantado. Neste caso, devido à correção do pH do caldo com H₃PO₄ são produzidos sais solúveis como Ca(H₂PO₄)₂ e Ca(HCO₃)₂ que permanecem no caldo decantado. Estes sais solúveis, mantidos no caldo, são transformados pelo calor nos trocadores de calor e evaporadores em sais insolúveis (Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃), e passam a incrustar estes equipamentos.

5.6 INFLUÊNCIA DO pH NA COMPOSIÇÃO IÔNICA DO CALDO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Com destaque foi verificada a influência do pH sobre a eficiência do processo de tratamento do caldo da cana-de-açúcar e referente às características químicas dos ácidos fosfórico, aconítico e carbônico.

Concebeu-se neste trabalho que o ácido fosfórico não foi usado para neutralizar o caldo ou como correção do seu pH final. Evitou-se que o ácido fosfórico dosado em excesso promovesse uma neutralização não estequiométrica da cal, tornando o meio ácido, e gerando espécies com potencial para incrustação nos equipamentos (aquecedores, evaporadores). Diminui-se também a capacidade de produzir uma torta consistente, seca e filtrável, produzindo-se uma torta gelatinosa com aspecto liso de difícil filtração.

No presente desenvolvimento, a complementação em P_2O_5 com 300 mg.L^{-1} dosado no caldo com ácido fosfórico em teores suplementares, entre $250 - 350 \text{ mg.L}^{-1}$, para que ocorresse uma decantação eficiente. O ácido fosfórico ao ser dosado no caldo foi parcialmente neutralizado com o leite de cal em proporção de 1 mol de $Ca(OH)_2$ para 2 mols de H_3PO_4 , de modo a diminuir a sua força ácida. Assim, se produziu o $Ca(H_2PO_4)_2$, evitando a inversão precoce da sacarose. O ácido parcialmente neutralizado, dosado no caldo, reagiu por completo com o $Ca(OH)_2$ produzindo o $Ca_3(PO_4)_2$ insolúvel.

A presença do ácido aconítico ($C_6H_6O_6$) no caldo da cana-de-açúcar é motivo da alta acidez do meio (85% da acidez), representada pelo total dos ácidos contidos no caldo, e responsável pelo consumo da cal e pela inversão da sacarose durante o tratamento, além de promover escurecimento do açúcar quando estocado, com a possibilidade da ocorrência da reação de Maillard (MANARIN, 2016; ZOSSI *et al.*, 2012; THAI, 2013). O tratamento do caldo foi realizado para garantir a máxima remoção deste ácido. Isto foi feito buscando-se manter o pH em faixas nas quais este composto em seu estado iônico mais dissociado, formasse o sal derivado insolúvel, removido durante a decantação.

Na Figura 5.1 estão representados os perfis das frações molares das espécies precipitáveis derivadas dos três ácidos em função do pH. As concentrações molares previstas para as espécies químicas do H_3PO_4 , $C_6H_6O_6$, H_2CO_3 são colocadas em função do pH da solução e representadas na forma de perfis de concentração.

As curvas foram obtidas como predições do modelo matemático elaborado e nelas estão destacadas as faixas em que ocorrem as remoções com máximo de eficiência, indicada pela linha tracejada, o que corresponde ao pH mínimo de 8,3. Valores menores conduzem à formação das espécies ácidas dos sais solúveis. Caldos decantados em pH alcalinos produzem tortas secas e melhores de serem 100% filtradas.

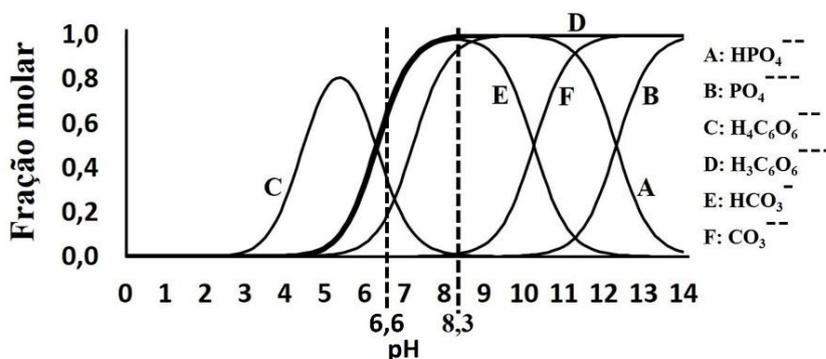


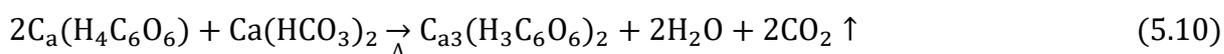
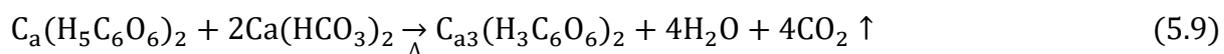
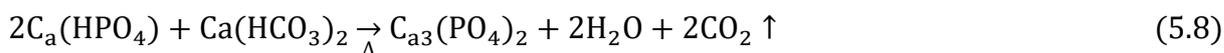
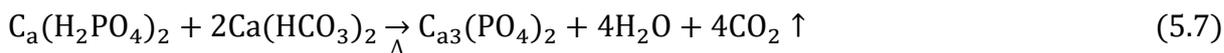
Figura 5.1 Perfis das frações molares das espécies químicas precipitáveis em função do pH. Espécies dissociadas dos ácidos fosfórico, aconítico e carbônico. Condições: Quantidade de cal (CaO) de 1250 mg.L^{-1} , temperatura de 85°C e pressão de 1 atm.

5.7 DUREZA CÁLCICA DO CALDO DECANTADO

Os caldos ácidos decantados que contêm sais ácidos neutros de cálcio oriundos de ácidos fortes têm em sua composição sais de poliácidos não neutros e ácidos livres. De outra forma, caldos alcalinos apresentam em sua composição sacarato de cálcio formado pelo excesso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

No presente desenvolvimento, a dureza cálcica do caldo decantado promovida pelos sais solúveis derivados dos ácidos H_3PO_4 e $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6$ foi reduzida promovendo-se precipitação nas suas formas neutras insolúveis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$.

Os níveis da dureza cálcica removível do caldo dependeram da concentração dos íons solúveis H_2PO_4^- e $\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6^-$ produzidos em função do pH do caldo. Para fins de remoção, o caldo decantado foi dosado com bicarbonato de cálcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, o qual reagiu, conforme equações químicas 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 com os sais solúveis monocálcio dihidrogênio difosfato ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) e monocálcio dihidrogênio diaconitato ($\text{Ca}(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6)_2$). O excesso de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ foi decomposto termicamente produzindo CaCO_3 insolúvel. Nesta etapa os sais insolúveis formados foram removidos por filtração.



A quantidade de cálcio no caldo foi determinada analiticamente, o seu valor total corresponde segundo a ordem dos produtos de solubilidade dos principais sais $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$, CaCO_3 mais aquelas dos sais de cálcio das espécies químicas que não precipitam, tais como o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e outros.

Aplicadas estas condições indicadas, ainda se observou que a dureza do caldo não foi removida completamente, com os sais que não precipitaram tendo permanecido e continuado em todas as etapas, até o final do processo de fabricação.

A dureza total cálcica residual do caldo expressa em termos do $[\text{Ca}^{++}]$ mostrou-se decisiva na qualidade do caldo produzido nas etapas posteriores da fabricação do açúcar. Os sais componentes da dureza influenciaram diretamente na qualidade do caldo decantado e do xarope obtido. Conhecendo-se tais efeitos, buscou-se operar para evitar as causas de

incrustações nos equipamentos, à obtenção das massas cozidas que ocorrem com a diminuição da velocidade de formação dos cristais, a interferência na homogeneidade do tamanho dos cristais e o valor alto (fora da faixa) do fator de segurança do açúcar para estocagem, que mostra-se dependente do teor de cinza.

Nesta sequência, preveniu-se que estes sais ácidos residuais, sob ação do calor, intensificassem suas características ácidas e reagissem com o ferro dos equipamentos, produzindo em menor escala sais duplos insolúveis de ferro e cálcio ($\text{Fe}_2[\text{Ca}(\text{PO}_4)_2]_3$), ($\text{Fe}_2[\text{Ca}(\text{C}_6\text{O}_6)_2]_3$), causadores de incrustações na superfície do metal, fator de diminuição do coeficiente de transmissão de calor das superfícies aquecedoras.

Nas condições praticadas nas usinas, com pH de 6,6 a 6,9, os caldos apresentaram altos teores em P_2O_5 e $\text{H}_6\text{C}_6\text{O}_6$, respectivamente de 200 mg.L^{-1} e 1680 mg.L^{-1} , promovendo durezas cálcicas médias em $[\text{Ca}^{++}]$ de 800 mg.L^{-1} . O pH da solução caldo decantado na faixa de 8,5 - 9,5 proposta neste trabalho, comum a todas as espécies presentes neste meio, correspondeu à condição particular de precipitação dos sais fosfato tricálcico, aconitato de tricálcico e carbonato de cálcio.

No caldo decantado, as concentrações analíticas dos ácidos fosfórico e aconítico foram de $2,82 \times 10^{-3}$ molar (P_2O_5 , 300 mg.L^{-1}) para o ácido fosfórico, $9,65 \times 10^{-2}$ molar (1680 mg.L^{-1}) para o ácido aconítico e $1,23 \times 10^{-2}$ molar (540 mg.L^{-1}) para o CO_2 na temperatura de 85°C e $101,325 \text{ kPa}$, proporcionando a produção de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

O cálculo das concentrações molares das espécies solúveis $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}(\text{H}_5\text{C}_6\text{O}_6)_2$, admitiu suas remoções como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$ pela adição do $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Constatou-se um excesso na forma do CaCO_3 . Foi considerado que para cada mol das espécies solúveis que promove a dureza foi removido 1 mol de Ca^{++} .

5.7.1 Dureza cálcicas removida e residual

Predições baseadas sobre no modelo matemático (Equações 2.23, 2.26, 2.29 e 2.31) fundamentado no balanço iônico das espécies solúveis no caldo decantado permitiram determinar as durezas cálcicas removida e residual Ca^{++} (g.L^{-1}) em função do pH da solução. Por esta via foi possível estabelecer previsões sobre o efeito incrustante que o fluido caldo provoca nos equipamentos pós-decantação.

Na presente pesquisa, para fins de avaliação, tomou-se como referência uma solução de sacarose pura que apresenta média de pH $6,7 \pm 0,01$. Desta forma, se o caldo é tratado pelo

processo proposto deve apresentar o pH mais próximo de 6,7; o caldo decantado pelo processo das usinas apresenta $\text{pH} < 6,7$, os íons Ca^{++} solúveis estarão combinados como sais ácidos contaminantes que promovem a acidez como espécies ácidas livres. Por outro lado, se o caldo purificado apresentar $\text{pH} > 6,7$ conterá íons Ca^{++} solúveis combinados como monosacarato de cálcio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$) devido ao excesso de CaO dosado no caldo ou remanescente.

Na indústria sucroalcooleira é comum os caldos serem decantados em meio ácido, o que justifica apresentarem durezas cálcicas CaO com valor médio de 600 mg.L^{-1} e teor de fosfatos com valores entre $100 - 300 \text{ mg.L}^{-1}$ (média de 200 mg.L^{-1}), o que é motivo de incrustações constantes nos aquecedores e evaporadores.

A dureza residual é formada pelos sais de cálcio de todas as espécies solúveis nitrato, nitrito, acetato, citrato, sais das espécies precipitadas malato, malonato, espécies estudadas ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$, CaCO_3) que estão em concentrações abaixo do produto de solubilidade e as espécies que permanecem no meio em função do pH.

O caldo decantado nas usinas com pH 6,6 apresentou dureza analítica média residual em Ca^{++} na faixa de $150 - 250 \text{ mg.L}^{-1}$, valores que estão coerentes com 212 mg.L^{-1} determinado pelo modelo de equilíbrio iônico.

O caldo tratado pelo processo intensificado, depois de adicionado com CaCl_2 120 mg.L^{-1} , CaO 1250 mg.L^{-1} e H_3PO_4 200 mg.L^{-1} , decantado com pH 8,3, apresentou dureza residual analítica na faixa de $80 - 120 \text{ mg.L}^{-1}$ valores que estão coerentes com 142 mg.L^{-1} determinado pelo modelo de equilíbrio iônico.

Foi observada uma diferença média de 70 mg.L^{-1} , entre as durezas Ca^{++} calculadas pelo equilíbrio iônico na condição do processo tradicional e pelo processo intensificado. Indica-se que este valor a menos foi causado pela ação do CaCl_2 e pH do caldo decantado alcalino.

Nas Figuras 5.2a, 5.2b, 5.2c, 5.2d estão representados os perfis da dureza cálcica [Ca^{++}] em função do pH do caldo caracterizado nas concentrações analíticas iniciais da caleação de 700 mg.L^{-1} , 800 mg.L^{-1} , 900 mg.L^{-1} , 1000 mg.L^{-1} . A dureza foi promovida pelos sais das espécies solúveis (H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6^-$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)_2$), e suas remoções ocorreram através dos sais insolúveis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_6)_2$ e CaCO_3 .

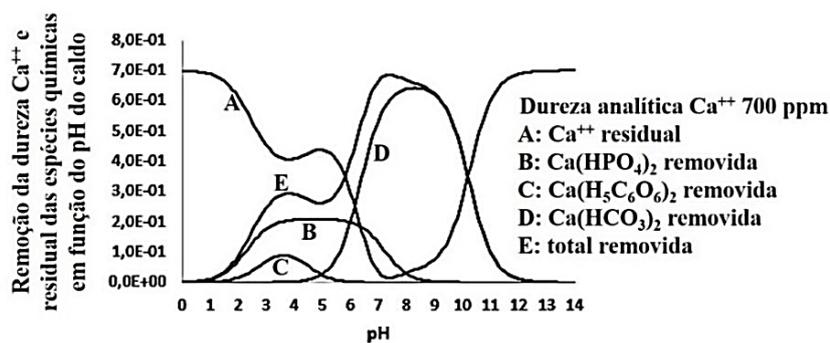


Figura 5.2a: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 700 mg.L^{-1} , 65 °C.

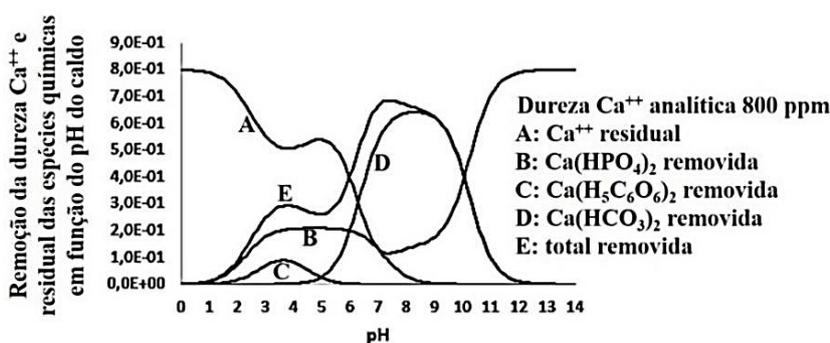


Figura 5.2b: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 800 mg.L^{-1} , 65 °C.

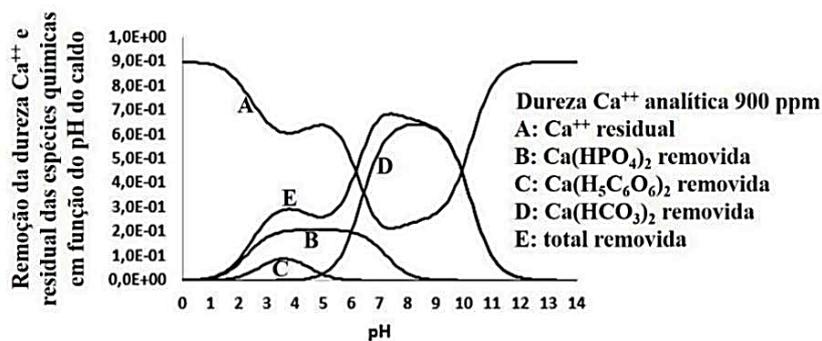


Figura 5.2c: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 900 mg.L^{-1} , 65 °C.

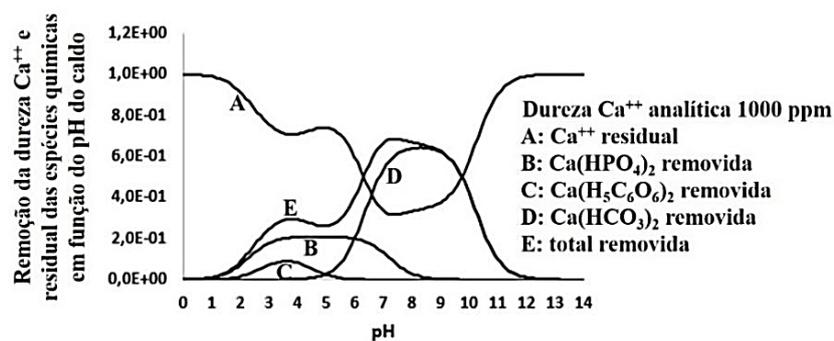


Figura 5.2d: Perfis de dureza cálcica em função do pH. Condições: Caldo de cana-de-açúcar, dureza analítica inicial Ca^{++} 1000 mg.L^{-1} , 65 °C.

A dureza cálcio promovida pelas ocorrências das espécies químicas solúveis presentes na solução são removidas em maior parte por precipitação em função pH.

A curva da dureza residual $[Ca^{++}]$ foi representada pela linha (A) resultante da precipitação dos sais $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(H_3C_6O_3)_2$ e $CaCO_3$, visto que suas remoções não foram completas. As curvas representadas pelas linhas (B) e (C) indicam a remoção das durezas cálcicas $[Ca^{++}]$ promovidas, respectivamente, pelos sais ácidos solúveis derivados dos ácidos fosfórico e aconítico. A remoção da dureza $[Ca^{++}]$ como $Ca_3(PO_4)_2$ representada pela linha (B) só foi completa em pH maior que 8,3. A linha (D) representa a dureza $[Ca^{++}]$ removida como $CaCO_3$, promovida pelo sacarato de cálcio. A dureza $[Ca^{++}]$ removida como $CaCO_3$, representada pela linha (D), indica que a redução foi eficiente, o que pode ser explicado pela disponibilidade do ácido carbônico devido o borbulhamento do CO_2 em excesso.

A velocidade da reação de neutralização do $Ca(OH)_2$ com o CO_2 a $85^\circ C$ produzindo $CaCO_3$ (carbonatação) é baixa, o que foi necessário um tempo de reação de 15 minutos para a neutralização, apresentando um pH residual na faixa 6,6 a 7,2. Desta forma, é preciso que o caldo fosse mantido na temperatura de carbonatação em tanque com volume suficiente à residência necessária para completar a reação. Na sequência, remove-se o $CaCO_3$ formado via filtro prensa, para prosseguir com o seu fluxo operacional.

5.7.2 Remoção adicional da dureza cálcica com dióxido de carbono

Procedendo modificação no processo industrial, operou-se de modo que o pH do caldo caleado não fosse corrigido com o ácido fosfórico, resultando uma alcalinidade com pH maior que 8,0. Isto ocorreu devido a presença do Ca^{++} solúvel como sacarato de cálcio de reação alcalina. Indica-se que o cálcio do sacarato foi facilmente mineralizado com o CO_2 borbulhado no caldo aquecido, produzindo $CaCO_3$ insolúvel. Conhecido a concentração do CO_2 no caldo em fração molar indicada pela Tabela 2.12.

O referido procedimento foi realizado com o dióxido de carbono sendo dosado em excesso no caldo formando o ácido carbônico ($CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$), o qual reagiu com o Ca^{++} solúvel do monosacarato de cálcio ($H_2CO_3 + C_{12}H_{22}O_{11}.CaO \rightarrow CaCO_3\downarrow + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), liberando a sacarose e produzindo $CaCO_3$ insolúvel, que por sua vez foi removido por filtração.

Remoções complementares, em razão da permanência no caldo de sais ácidos solúveis de cálcio foi possível com a adição de bicarbonato de cálcio na temperatura mínima de $80^\circ C$. A espécie solúvel $Ca(HCO_3)_2$, derivada do ácido carbônico, reage com o monosacarato de

cálcio produzindo o sal neutro (CaCO_3) insolúvel e a sacarose: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$.

Nesta condição a remoção da dureza cálcica Ca^{++} dependeu exclusivamente da quantidade do monosacarato de cálcio e CO_2 dissolvido no caldo.

5.7.3 Efeito da alcalinidade do caldo promovida pelo monosacarato de cálcio

Durante a operação de decantação, intensificada pela adição da cal (CaO), recorre-se ao controle do pH do meio como uma forma de garantir características de qualidade do caldo. Inicialmente, durante a transição da faixa ácida-neutra para a faixa alcalina, podem ser observadas rápidas variações de pH, que no entanto, mostram-se mais lentas e gradativas na sequência do aumento de alcalinidade.

No caso do caldo decantado, dosado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (leite de cal), foi possível verificar um pH alcalino no meio, mesmo aplicando uma dosagem baixa sem excesso. Quantidades mínimas que apenas promoveram a transição, já estabeleceram pH básico no meio. Neste caso, a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ significa a dissociação do Ca^{++} provocada pela sua hidrólise lenta.

A presença do monosacarato de cálcio garante o pH básico do meio. A sacarose em solução aquosa reage tanto com o CaO como com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzindo sacaratos ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot n\text{CaO}$) em proporções estequiométricas de n (1, 2, 3) formando o mono, di e trissacarato de cálcio.

Os resultados de experiências realizadas com uma solução aquosa de sacarose a 15° Brix estão representados na Figura 5.3 mostrando a variação do pH em função da concentração do monosacarato de cálcio formado, pela adição do CaO .

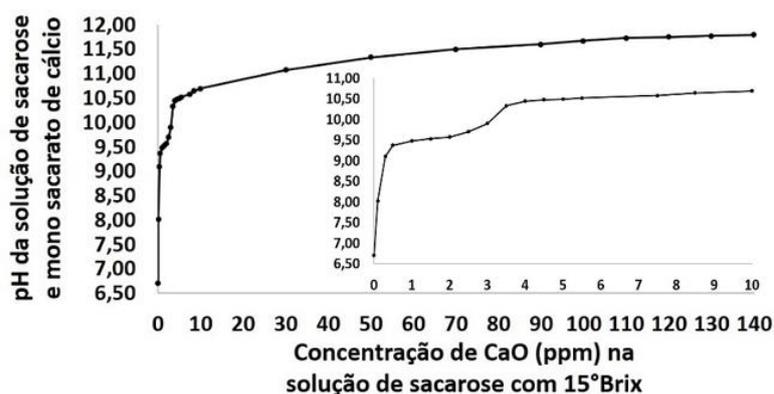


Figura 5.3 Variação da acidez em função da concentração de monosacarato de cálcio. Condições: Solução de sacarose, 15° Brix, 23 °C.

Observou-se que a transição de pH 6,7 para 10 ocorre com a adição de reduzidas quantidades de CaO e além das quais a elevação da alcalinidade se dá apenas de forma complementar.

Nas experiências realizadas, destacando situações assemelhadas à de um caldo de cana-de-açúcar industrial, preparou-se 100 g de uma solução de sacarose a 15° Brix, na temperatura 23°C, variando-se a dosagem com CaO, desde 0,1 mg, elevando-se gradativamente até o valor de 140 mg.

No nível de 0,3 mg de CaO foi observado um pH igual a 9,10. Com a adição de mais CaO até a solução conter 3,5 mg foi observada uma leve variação do pH para 10,33. Dosagem gradativas até 140 mg, atingiram pH de 11,79, com comportamento típico da dissociação das substâncias ácidas e básicas.

Desta forma, concluiu-se das experiências que um caldo decantado que apresentou um pH de 9,10 continha em CaO o teor de 3,0 mg.L⁻¹, o equivalente em CaO a 3000 mg.ton⁻¹ de caldo, dureza cálcica muito inferior ao valor médio em CaO de 600 mg.ton⁻¹ de caldo decantado na prática das usinas. Indica-se o controle do pH no nível alcalino, proposto pela inovação neste trabalho, sem excesso de CaO.

As literaturas consagradas da área de tecnologia do açúcar estão de acordo que o caldo decantado apresentando pH mínimo de 8,0 filtra melhor e apresenta uma torta mais seca, humidade possível entre 50 a 60 %.

5.8 TEOR RESIDUAL DE FÓSFORO NO CALDO DECANTADO

A presença do fósforo no caldo como P₂O₅ residual foi detectada em níveis de concentrações muito mais baixas, conforme mostra a Tabela 5.4, comparadas aos valores

normalmente encontrados nos caldos tratados pelos processos tradicionais de clarificação praticado pelas usinas de açúcar.

Evidenciou-se que pelo processo intensificado a concentração residual média de P_2O_5 removido de caldos com 18°, 16°, 14°, 12° Brix, Tabela 5.4, não dependeu deste grau Brix. Tendo-se como base de referência a média da concentração de P_2O_5 residual de caldos tratados pelas usinas, é de 150 – 200 $mg.L^{-1}$, os resultados da referida tabela mostraram elevada eficiência na etapa de decantação.

Tabela 5.4: Concentrações residuais médias de P_2O_5 no caldo tratado pelo processo intensificado e analisado por método colorimétrico.

Brix	P_2O_5 (mg.L-1)
18	< 25
16	< 50
14	< 25
12	< 25

5.9 CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE METAIS PESADOS NO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Para fins de avaliação dos teores de ferro no caldo, tomou-se como base uma solução em que o metal apresenta-se na forma de $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$. O metal teve precisão de ser removido pelo efeito do pH após adição de $Ca(OH)_2$. Aplicaram-se as duas condições operacionais adotadas pelo processo tradicional em pH 6,6 e o processo inovador em pH 8,3.

O produto de solubilidade do $Fe(OH)_2$ é $K_{ps} = 4,87 \times 10^{-17} \text{ mols}^{-3}$ e do $Fe(OH)_3$ $K_{ps} = 2,79 \times 10^{-39} \text{ mol}^{-4}$ (DEAN, 1999). Sabendo-se que o cátion $[M^{+x}]_{(pH)} = K_{PS} \cdot 10^{-(x \cdot pH)} \cdot KW^{-x}$ (PRUTTON, 1944), foram obtidas as concentrações residuais $[Fe^{+2}]$ e $[Fe^{+3}]$ em função do pH 6,6 e 8,3, respectivamente.

Na solução de pH 6,6 a concentração de $[Fe^{+2}]$ foi de $1,72 \times 10^3 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $[Fe^{+3}]$ foi de $2,47 \times 10^{-12} \text{ mg.L}^{-1}$. Na solução de pH 8,3 a concentração de $[Fe^{+2}]$ foi de $6,83 \times 10^{-1} \text{ mg.L}^{-1}$ e de $[Fe^{+3}]$ foi $1,96 \times 10^{-17} \text{ mg.L}^{-1}$. Assim, nestas ordens de grandeza foi obtido que a remoção dos metais foi mais eficiente em pH alcalino.

5.10 TRATAMENTO DO CALDO *IN NATURA* DA CANA-DE-AÇÚCAR

O processamento do caldo da cana-de-açúcar *in natura* tem como etapa inicial, pós coleta, sua submissão à operação de decantação com vistas à sedimentação de materiais em

suspensão. Tendo em vista a condução do processamento, deve-se considerar como ponto de partida a situação real de cada caldo, único em termos das características físicas-químicas.

Os recursos tecnológicos usados no experimento foram uma máquina fotográfica profissional marca CANON modelo EOS D60, 20 MPixel eletrônica, lente EFS Stabilizer 18 mm x 135 mm, disparador remoto eletrônico programado e tripé com recursos de regulagem multifuncional no enquadramento da imagem.

5.10.1 Clarificação do caldo de cana-de-açúcar

O caldo da cana-de-açúcar *in natura* coletado em volume de 2000 mL com 21,33° Brix inicial foi diluído para 16,00° Brix. Após corrigido seu Brix foi submetido a operação de decantação em proveta de 2000 mL escalonada com a régua em milímetro.

A Figura 5.4, mostra a proveta escalonada de forma que foi possível obter a leitura da altura da interface da zona clarificada e a zona de concentração uniforme, durante toda o processo da decantação do caldo.

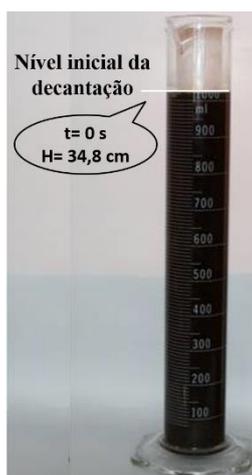


Figura 5.4: Mostra a altura inicial do caldo no início da decantação.

Os recursos usados permitiram o acompanhamento da evolução cinética da decantação com a obtenção dos dados sequenciais com alta precisão do tempo e definição de imagem na altura da fase intermediária do líquido clarificado em $t= 0$ s a $t= 1281$ s.

As Figuras 5.5, mostram a sequência obtida da evolução da curva da 5decantação em função do tempo.

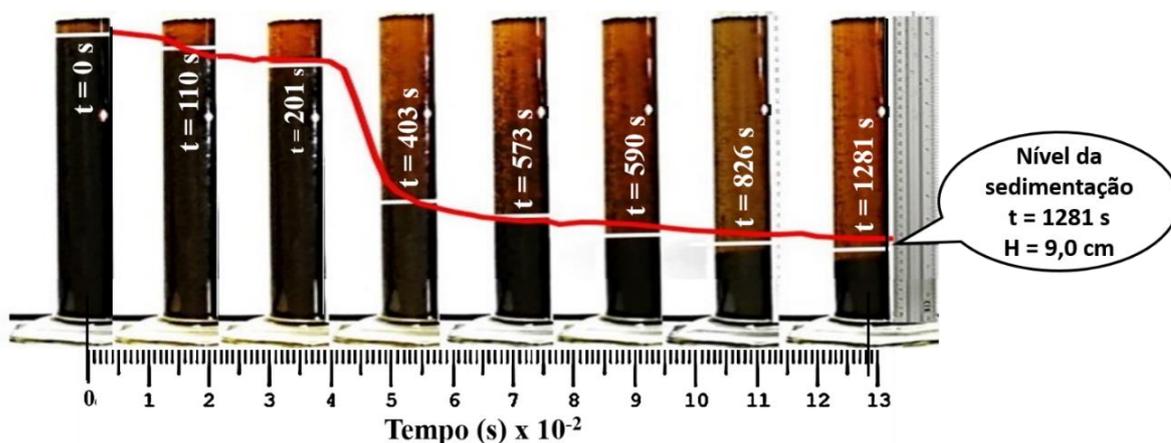


Figura 5.5: Evolução do nível da sedimentação do caldo na decantação.

Durante a operação de decantação-sedimentação são desenvolvidas etapas segundo os mecanismos assim detalhados:

- no contato líquido-sólido ocorre um fluxo descendente das partículas sólidas e ascendente do líquido que permeia no meio (sólido-líquido);
- destacam-se no meio líquido as zonas de clarificação e concentração uniforme, entre as quais se estabelece a dinâmica descendente flóculos formados pelas partículas aglutinadas e ascendente do líquido;
- quando a concentração de sólidos na zona de concentração uniforme atinge um valor em que as partículas se afastam umas das outras a permeação do líquido se estabelece.

No presente desenvolvimento da decantação do caldo da cana-de-açúcar foi realizado um experimento que mediu a variação da altura (cm) da interface formada entre a zona de clarificação e a zona de concentração uniforme, em formação devido à sedimentação, em função do tempo (s) de operação.

Os resultados decorrentes geraram um perfil de intervalos característico da curva de sedimentação conforme a Tabela A1.4, marcados com linhas pontilhadas, do qual se evidenciou o valor do tempo necessário para a diminuição da concentração de sólidos na zona de concentração uniforme, ponto crítico e compactação dos sedimentos.

A Figura 5.6 mostra o perfil da curva de sedimentação constituída no tempo inicial $t_0=0$ e final $t=1281$ s, correspondendo no eixo das abcissas 1,0 igual a 100 segundos.

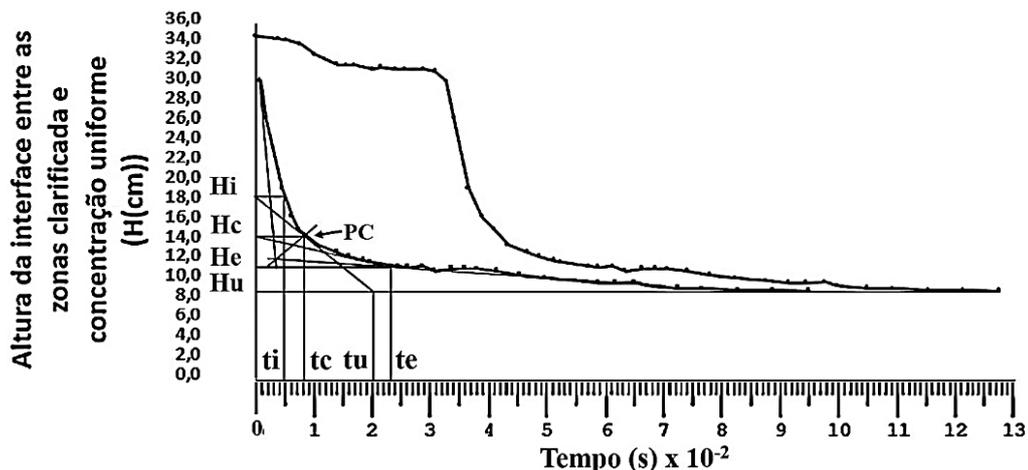


Figura 5.6: Evolução da concentração de sólidos no caldo no nível da sedimentação na decantação.

Da curva, observou-se que entre o tempo inicial $t=0$ s, tinha-se uma altura de $H_0=34,80$ cm, e para $t=309$ s mediu-se uma altura de 31,2 cm. Neste tempo, houve uma transferência de partículas sólidas que saíram diretamente da zona de concentração constante para a zona de transição e se distribuíram para zona de concentração variável, tendo-se como consequência a diminuição da concentração da zona de concentração uniforme. Neste intervalo de tempo, não houve uma decantação eficiente, de modo a se obter uma separação entre a zona clarificada e a zona de concentração uniforme, fenômeno conhecido como efeito da sedimentação impedida (LUZ, 2004; 2005). Este efeito é causado pelo excesso de sólidos aglutinados no caldo e por se ter a área seccional da proveta menor que aquela necessária para que ocorra permeação do líquido com o fluxo ascendente da água e descendente dos sólidos. Neste intervalo, ocorreu a diminuição da concentração dos sólidos aglutinados, permitindo pelo deslocamento descendente das partículas e ascendente do líquido, constituindo a formação da zona clarificada. Após o tempo de 328 s, evidenciou-se a decantação com formação crescente da zona clarificada com altura de 30,2 cm.

Por motivo do efeito da sedimentação impedida, o intervalo de tempo de $t=0$ s a 309 s da curva gerada pela decantação não foi considerado no cálculo da área do clarificador. A curva foi reconstruída e teve o tempo $t=0$ a partir do tempo $t=328$ s. Este procedimento evitou-se erros por prolongamento das linhas inclinadas nas determinações dos tempos t_i , t_c , t_u , t_e e suas respectivas alturas H_i , H_c , H_u e H_e .

A Figura 5.7 mostra o perfil da curva de decantação com o início no tempo 0s e altura H 30,2 cm, para efeito da determinação dos tempos t_c , t_u , t_e correspondendo as suas alturas H_c , H_e e H_u , respectivamente, correspondendo no eixo das abcissas 1,0 igual a 100 segundos.

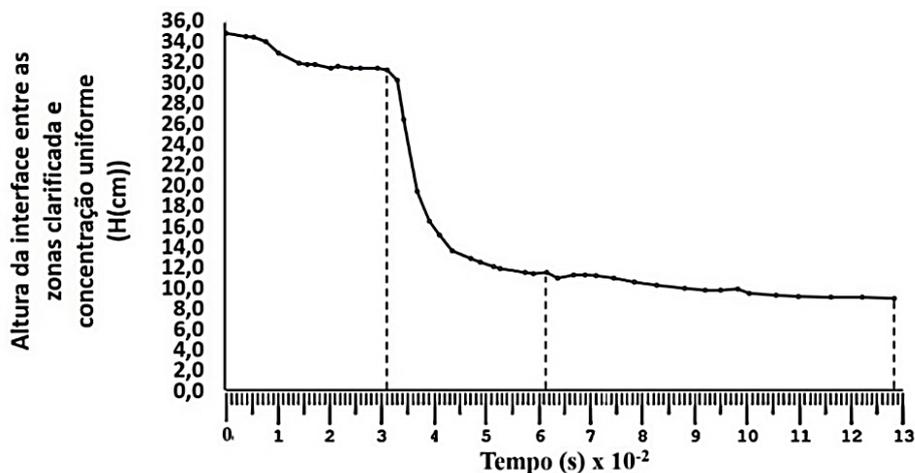


Figura 5.7: Evolução da concentração de sólidos no caldo no nível da sedimentação na decantação. (A): Evolução completa, (B): Evolução pós tempo de impedimento. Determinação dos pontos crítico (PC), tempo de mínimo (t_i), tempo crítico (t_c), tempo de *underflow* (t_u), tempo espessamento ou mínimo (t_e).

A Figura 5.7 mostra que o ponto crítico (PC) da sedimentação corresponde ao tempo de 80 s e a uma altura de 14,8 cm. O tempo de *underflow* foi 200 s e altura de 9,80 cm. Finalizou-se o processo da decantação com a compactação máxima dos sedimentos no tempo de 1281 s e altura de 9,0 cm.

O perfil da curva de sedimentação depende da concentração inicial dos sólidos totais em suspensão. De um modo geral, para que ocorra a decantação é necessário que a concentração de sólidos em suspensão forme flocos, posicionados afastados entre si, de modo que possa ocorrer a permeação do líquido entre as partículas. Em tais condições, a quantidade de flocos por unidade de área da secção transversal não deve ultrapassar um certo valor que é específico, o qual está limitado a área geométrica do clarificador.

As impurezas contidas no caldo a serem sedimentadas têm seus teores relacionados à concentração do grau Brix, que repercute diretamente sobre a viscosidade do meio líquido. De modo operacional, o processo de sedimentação é intensificado pela embebição, durante a extração do caldo. A água de embebição usada na extração do caldo, exerce influência direta sobre a relação sólidos/líquido, quando aumentada, dilui o caldo, baixa a viscosidade e diminui o tempo da sedimentação. A eficiência da sedimentação é maior quanto mais baixo for o Brix

do caldo misto. Porém, deve-se tomar o cuidado com a quantidade de água usada na extração do caldo para não prejudicar a etapa da evaporação.

Considerando o interesse por operações de sedimentação, avaliou-se o tempo em que estas são conduzidas, envolvendo-se a velocidade do processo, que interfere diretamente sobre sua eficiência.

A Figura 5.8 mostra a velocidade (cm.s^{-1}) de sedimentação dos sólidos aglutinados em função do tempo de operação (t), caracterizando-se a zona de clarificação, no eixo das abcissas 1,0 igual a 100 segundos.

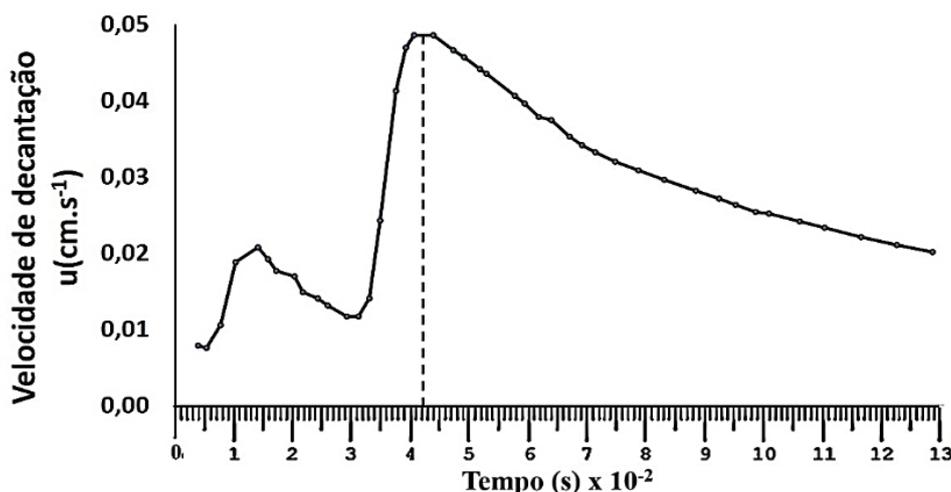


Figura 5.8: Velocidade de decantação em função do tempo de operação.

A Figura 5.8 mostra que a curva da velocidade de sedimentação no intervalo inicial de $t = 0 \text{ s}$ a $t = 140 \text{ s}$ ocorreu aumento de velocidade, tendo valor máximo indicado pela linha tracejada de $0,049 \text{ cm.s}^{-1}$. No intervalo de $t = 140 \text{ s}$ a $t = 309 \text{ s}$ com velocidades respectivamente de $0,021 \text{ cm.s}^{-1}$ e $0,012 \text{ cm.s}^{-1}$ ocorreu diminuição da velocidade, devido ao efeito da sedimentação impedida.

A sedimentação de caldos que apresentam altas cargas em sólidos totais (cana suja de terra, argila) promovem de forma caracterizada a paralização da sedimentação do caldo, fenômeno do impedimento da sedimentação.

No intervalo de 309 s a 436 s o processo da sedimentação ocorreu em regime de aceleração da decantação constante. No tempo correspondente a 436 s sua velocidade foi

máxima alcançando o valor de $0,049 \text{ cm.s}^{-1}$. No intervalo de 636 s a 1281 s, ocorreu apenas compactação dos sólidos sedimentados.

A Figura 5.9 mostra a evolução da concentração dos sólidos na zona de concentração variável em função do tempo operação, no eixo das abcissas 1,0 igual a 100 segundos.

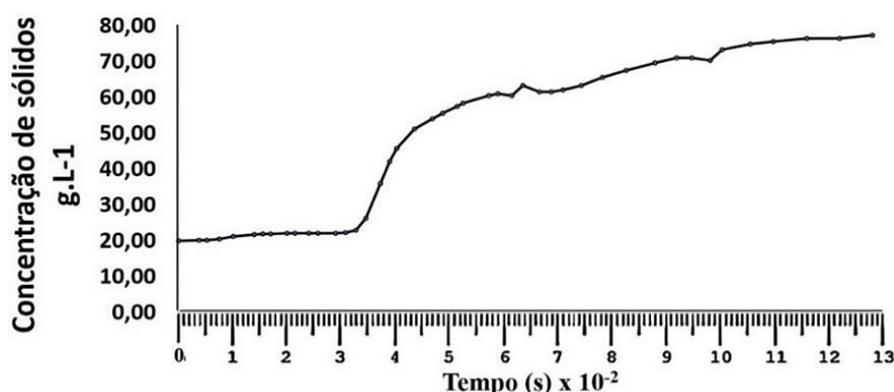


Figura 5.9: Concentração dos sólidos em função do tempo de operação.

A eficiência da sedimentação é quantificada por área de secção transversal ao fluxo de sedimentação/decantação. Desta forma, é correto que a área do clarificador seja dimensionada para um caldo com concentração médio de 16° Brix. O tempo de clarificação é proporcional à altura da saída do caldo clarificado, ponto de overflow. Por outro lado, a capacidade do clarificador não depende da sua altura, sendo a área da secção transversal determinante no dimensionamento do clarificador. A altura está em função da capacidade volumétrica do equipamento, tempo de residência e capacidade de produção do caldo no clarificador (HUGOT, 1950; 1969; 1974; 1986; LUZ, 2004; 2005).

5.10.2 Determinação da área da secção transversal do clarificador

A determinação da área da secção transversal do clarificador é o parâmetro principal relacionado a eficiência da clarificação, enquanto a altura está em função da capacidade de armazenamento e depende da capacidade do processo. Os cálculos foram aplicados considerando 16° Brix pré-estabelecidos e comuns a todos os caldos.

A curva experimental da decantação forneceu as alturas de sedimentação em função do tempo que possibilitaram a determinação da área transversal de decantação. Os cálculos seguiram as metodologias tradicionais de Kynch e Talmadge-Fitch (GUIMARAES, 2010;

LUZ, 2004; 2005) que foram comparadas ao método simplificado indicado pela literatura (HUGOT, 1950; 1969; 1974; 1986).

O método de Hugot considera a vazão do caldo igual ao valor da tonelada de cana moída por hora, o que fica coerente em números, comparados com o volume do caldo diluído (caldo misto).

O valor da altura da saída do caldo clarificado no tempo útil foi de 1,041 m, calculado pelo método de Kynch e Talmadge-Fitch (LUZ, 2004; 205), o qual multiplicado pelo fator de 1,632 correspondente ao valor prático da altura média pré-estabelecida de 1,7 m (1,75 m médio teórico) do intervalo de 1,5 a 2,0 (sugerido por HUGOT, 1950; 1969; 1974; 1986). Este valor é usado na determinação da área mínima, que multiplicada pelo número total de compartimentos determina a área total do clarificador.

O caldo diluído (misto), de pureza de 80,04% com sólidos (não açúcares) precipitáveis iniciais de 2,040%, teve sua pureza elevada para 81,65% com sólidos (não açúcares) residuais de 0,041%, tendo-se uma decantação com rendimento operacional de 98%. O tempo útil de 200 s de decantação obtido experimentalmente foi necessário para o caldo decantar com a citada eficiência e apresentar translucidez com altura de espessamento He de 11,40 cm.

A altura total do decantador (clarificador) é um parâmetro que influencia diretamente na capacidade volumétrica. Tecnicamente a altura é estabelecida em 5 m comum a maioria dos clarificadores, o que atende à necessidade volumétrica do tempo da decantação para a maioria das qualidades dos caldos; caso contrário, poderá ser acrescentado outro clarificador.

Experiências de decantação de caldo da cana-de-açúcar em escala de laboratório, podem ser usadas como base para o escalonamento de operações em nível industrial. Nos dois casos tem-se condições similares, mas incorrendo-se sobre as diferenças de escalas que envolvem tratamentos de maiores volumes nas operações industriais. Assim, maiores depósitos de sólidos (lodo) e maiores volumes de caldo na zona de clarificação se formam na decantação escalonada. Caracterizando as operações nas duas escalas tem-se segundo técnica já descrita em:

- no laboratório, a curva representada pela interface entre altura da zona clarificada e a zona de espessamento versus tempo de decantação, formada por H_{i1} , altura final (inferior) da zona de clarificação e H_{o1} , altura inicial (superior) da zona de clarificação na proveta;
- no clarificador industrial, as dimensões; H_{i2} , altura final (inferior) da zona clarificada e H_{o2} , altura inicial (superior) total do clarificador.

Operando-se em tempos que permitem decantações completas são observados diferentes perfis de concentração de sólidos entre as posições das interfaces da zona de clarificação e a zona de espessamento dos sólidos sedimentados. Nestas duas posições, as concentrações são as mesmas, tanto nas operações de laboratório quanto naquela industrial. No entanto, a altura na escala industrial o seu perfil segue uma escala maior, portanto mais detalhada em variação de concentração.

A curva experimental da operação no laboratório pode ser representada em altura normalizada versus tempo normalizado, estimando-se um valor para o tempo máximo da decantação na escala industrial que corresponde à altura pré-fixada de 170 cm (faixa 150 - 200 cm; HUGOT, 1950, 1969, 1974, 1986). O que torna possível a determinação na escala industrial do tempo de espessamento (t_{e2}) em função da altura de espessamento (H_{e2}) estimada na escala industrial pela relação: $\frac{t_{e1}}{t_{e2}} = \frac{H_{e1}}{H_{e2}}$.

A área determinada é função da vazão de alimentação do caldo (Q_0), concentração de sólidos no caldo de alimentação (C_0), concentração de sólidos no ponto crítico (C_c), concentração de sólidos no caldo espessado (C_e), altura mínima do caldo clarificado (H_i) e altura do ponto crítico (H_c), calculada pela expressão matemática:

$$A = \frac{Q_0 C_0 t_c}{v} \cdot \left(\frac{1}{C_c} - \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.59)$$

A simulação feita utilizando o método de Kynch e Talmadge-Fitch (valores calculados) recorre aos parâmetros da curva de decantação experimental ($9,659 \times 10^{-4}$ TCH, tempo de espessamento, altura máxima do caldo, altura do clarificador, diâmetro do clarificador) e faz predições para as capacidades de 300 TCH e 400 TCH, praticadas nas usinas de açúcar. Estas simulações são comparadas com os cálculos correspondentes elaborados pelo método de Hugot, evidenciando os mesmos resultados.

Na Tabela 5.5, apresenta os parâmetros e dimensões do decantador com base nos resultados de laboratório e segundo as capacidades industriais de caldo decantado praticadas em usinas de açúcar. Assim, os cálculos das áreas determinadas pelos métodos de Kynch, Talmadge-Fitch e Hugot são compatibilizados pelas predições geradas com o método aplicado de acordo com a curva de decantação.

Tabela 5.5: Predição de produção industrial de caldo decantado.

Parâmetros calculados	1 tonelada de cana produz $\approx 10^{+6} \text{ cm}^3$					
	Método de Kynch e Talmadge-Fitch			Método de Hugot		
	Experimental em proveta	Simulação industrial		Experimental em proveta	Simulação industrial	
TCH	$9,659 \times 10^{-4}$	300	400	$9,659 \times 10^{-4}$	300	400
Capacidade cm^3	1000	310583	414110	$9,659 \times 10^{-4}$	310583	414110
Tempo de espessamento s	curva exp: 230	calculado: 2400	calculado: 2400	nd	padrão: 9000	calculado: 9000
	calculado: 240					
Altura máxima do caldo espessado cm	curva exp: 9,80	180,44	180,44	nd	150 a 200 usado: 170,00	150 a 200 usado: 170,00
	calculado: 7,73					
Altura do clarificador cm	real exp: 58,66	1298,14	1498,96	real: 58,66 calculado: 35,37	padrão: 500	padrão: 500
	calculado: 35,37					
Diâmetro cm	real exp: 6,00 calculado: 4,66	2596,28	2997,92	real 6,00 calculado 4,66	865,43	999,31
Número de compartimentos cm	1	1	1	Nd	4	4
Número de clarificadores	1	1	1	1	3	3
Área mínima unitária cm^2	Nd	441177	588235	$1,42 \times 10^{-4}$	441177	588235
Área mínima total cm^2	17,05 cm^2	5294118	7058824	$1,71 \times 10^{-2}$	5294118	7058824

Obs.: nd, não determinado.

No presente desenvolvimento a área da seção transversal do decantador (clarificador) foi calculada para a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, tomando como base os dados da curva de decantação obtidos com o teste da proveta.

As medidas obtidas, representam a realidade da sedimentação do caldo de cana-de-açúcar em unidade de bancada, permitiram à obtenção de dados fundamentais da sedimentação (concentração de sólidos em função da altura, altura em função do tempo, velocidade de sedimentação, altura da zona de espessamento e altura total do clarificador) os quais aplicados em processo de escalonamento permitem os cálculos da área seccional de clarificadores industriais. Em destaque, conclui-se pela indicação do presente método com base experimental para o cálculo da área do clarificador usado na sedimentação do caldo da cana-de-açúcar.

5.11 INVERSÃO DA SACAROSE DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O controle das perdas de sacarose por reação de inversão durante o tratamento do caldo no processo de fabricação do açúcar recorre em destaque aos efeitos dos parâmetros operacionais pH e da temperatura. A perda influencia diretamente o rendimento do processo, tendo como consequência menor produção da sacarose e aumento da quantidade de mel final. De modo a se estabelecer previsões das perdas por inversão foi desenvolvido um modelo matemático que permitiu calcular a quantidade de sacarose invertida em função do pH e da temperatura. Para tal fim, foi feita uma formulação sobre o período de 1 hora de duração do tratamento do caldo.

Os teores de açúcares redutores (AR) e sacarose no caldo *in natura* e no caldo tratado purificado foram determinados para identificar se houve perda de sacarose por degradação ou inversão. Na Tabela 5.6 estão apresentados os teores de AR e de sacarose (Pol, %) entre o caldo *in natura*, o caldo tratado purificado.

Tabela 5.6: Variação dos teores de AR e sacarose no caldo *in natura* e no caldo tratado. Condições: Caldo de cana-de-açúcar tratado com CaCl_2 (100 – 120 mg.L^{-1}), CaO (1250 mg.L^{-1}), P_2O_5 (300 mg.L^{-1}) na temperatura de 85 °C.

Amostra	Caldo <i>in natura</i>				Caldo tratado				Diferença	
	AR(i)%	Brix(i)	Pol(i)	Pureza(i)	AR(f)%	Brix(f)	Pol(f)	Pureza(f)	AR(i)% - AR(f)%	Pol(i) - Pol(f)
01	0,86	17,85	14,02	78,53	0,87	17,47	14,02	80,24	0,01	0,00
02	0,92	18,93	15,26	80,60	0,93	18,43	15,26	82,79	0,01	0,00
03	0,98	18,35	15,08	82,18	0,98	17,93	15,08	84,11	0,00	0,00
04	0,87	19,31	15,42	79,83	0,89	18,95	15,42	81,35	0,02	0,00
05	1,17	16,07	13,33	82,97	1,16	15,76	13,32	84,60	-0,01	-0,01
06	0,89	18,37	15,01	81,69	0,90	17,97	15,01	83,51	0,01	0,00
07	0,98	17,50	13,98	79,89	0,97	17,05	13,98	82,00	-0,01	0,00
08	1,18	17,14	13,74	80,19	1,18	16,73	13,74	82,16	0,00	0,00
09	0,88	17,18	13,98	81,36	0,88	17,77	13,98	83,35	0,00	0,00
10	1,08	18,04	14,81	82,07	0,97	17,58	14,81	84,22	-0,11	0,00

Obs.: (-) valores negativos é erro da leitura de análise, considerar (0,00).

Constatações indicaram que nas condições praticadas os teores em AR não aumentaram e não houve diminuição da Pol, significando que não houve perda da sacarose por inversão; também, não houve diminuição dos AR com concentração constante da sacarose, significando que não houve degradação dos AR contidos no caldo tratado.

Neste contexto, considerando as diferentes condições operacionais de tratamento do caldo de cana-de-açúcar, as perdas de sacarose no caldo tratado clarificado podem ser determinadas pela Equação (3.39) conforme o modelo matemático proposto:

$$r_{\text{Sac}} = K_0 \cdot \exp^{-\left(\frac{E_a}{R.T} + 2,303 \cdot \text{pH}\right)} \cdot [\text{Sac}] \quad (3.39)$$

Na Tabela 5.7 estão apresentadas perdas de sacarose do caldo clarificado para uma moagem de 400 ton cana.h⁻¹ (336000 kg de caldo com 47040 kg de sacarose), Fibra de 16%, Pol de 14% em condições pré-estabelecidas de temperatura e pH calculadas por HUGOT (1950, 1969, 1974, 1986) e o pelo método proposto.

Tabela 5.7: Perdas de sacarose no caldo de cana-de-açúcar. Predições pelo método proposto e pelo método indicado por HUGOT (1950, 1969, 1974, 1986). Condições: caldo aquecido por 1 hora a 95°C em pH variados.

pH	Perda kg método de Hugot	Perda % método de Hugot	Perda kg modelo matemático	Perda % modelo matemático
6,0	65,708	0,140	68,188	0,145
6,1	52,191	0,111	53,769	0,114
6,2	41,455	0,088	42,485	0,090
6,3	32,928	0,070	33,637	0,072
6,4	26,154	0,056	26,686	0,057
6,5	20,774	0,044	21,212	0,045
6,6	16,501	0,035	16,895	0,036
6,7	13,107	0,028	13,482	0,029
6,8	10,411	0,022	10,780	0,023
6,9	8,269	0,018	8,636	0,018
7,0	6,568	0,014	6,931	0,015

Tabela 5.7: Compara-se as perdas na temperatura de 95°C no intervalo de pH de 6,0 - 7,0 calculadas pelo modelo matemático proposto e pelo método indicado por Hugot, observa-se valores decrescente com o aumento do pH, justificando plenamente as predições do modelo.

5.12 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM CARVÃO ATIVADO

As operações de adsorção com carvão ativado utilizaram um carvão de origem Carbomafra 140-S que foi analisado pelo método BET e apresentou o valor da área superficial de 608 m²/g e volume de poros 0,4378 cm³.g⁻¹.

Referente às condições de operação foi realizada a avaliação do ponto de carga zero (PCZ, pH em que a carga líquida da superfície é zero) do carvão ativado buscando-se verificar a dependência em relação ao pH do meio fluido, o qual afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de polarização do adsorvato. Os resultados indicam um PCZ zero em um pH de 7,3, enquanto o pH do caldo decantado é de 6,6-7,8.

A evolução do processo de adsorção envolveu uma cinética de cerca de 10 minutos, contando do início do contato caldo-adsorvente até o equilíbrio de adsorção. Foram avaliadas amostras de caldo de 18°, 16°, 14° e 12° Brix, na temperatura de 85°C, utilizando-se um volume de caldo de 150 mL. As massas de carvão ativado usadas para adsorver o caldo até o equilíbrio em cada Brix foram de 1,21 g; 1,89 g; 2,58 g; 3,27 g; 3,96 g; 4,65 g; 5,34 g e 6,03 g.

A determinação da capacidade de adsorção dos pigmentos presentes no caldo do carvão ativado foi determinada a partir da relação $q_p = V_L(C_0 - C_t)/m_{CA}$; sendo, q_p a capacidade de adsorção dos pigmentos sobre meio adsorvente em um tempo t , C_0 a concentração (cor ICUMSA) inicial dos pigmentos na solução, C_t a concentração (cor ICUMSA) dos pigmentos no tempo t , V_L volume de caldo e m_{CA} massa do carvão ativado.

Os resultados das experiências de equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado com diferentes caldos identificados por seus teores de sólidos de 18 a 12 °Brix estão listados nas Tabelas 5.8a, 5.8b, 5.8c e 5.8d. Os experimentos foram realizados com medidas da massa de carvão e da cor do caldo.

5.13 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Medidas feitas através da cor da solução, segundo sua transmitância considera que $C_p = \alpha \text{Cor}$, com α a constante que relaciona cor e concentração do pigmento.

A representação do comportamento da operação de contato de adsorção em batelada é feita via balanço de massa no adsorvedor permitindo formular a seguinte expressão:

$$\frac{(C_{p0} - C_p) \cdot V_L}{m_s} = q_p \quad (5.11)$$

Sendo C_{p0} a concentração inicial do pigmento no líquido, V_L o volume da solução e m_s a massa do adsorvente.

Medidas feitas após contato fluido-sólido, com estabilidade do equilíbrio forneceram os valores de equilíbrio de C_p e q_p . Para aplicá-los à Equação 5.12 são feitas as seguintes formulações:

$$\frac{(C_{p0} - C_p) \cdot V_L}{m_s} = q_p; \quad \frac{\alpha \cdot (\text{Cor}_0 - \text{Cor}) \cdot V_L}{m_s} = q_p$$

$$\alpha' \cdot (\text{Cor}_0 - \text{Cor}) = q_p; \quad \frac{\alpha \cdot V_L}{m_s} = \alpha'$$

A equação de Langmuir na sua forma linear se expressa por:

$$\frac{1}{q_p} = \frac{1}{K_p \cdot q_{p_m}} \cdot \left(\frac{1}{C_p} \right) + \frac{1}{q_{p_m}} \quad (5.12)$$

Substituindo q_p em função da cor, tem-se:

$$\frac{1}{\alpha' \cdot (\text{Cor}_0 - \text{Cor})} = \frac{1}{K_p \cdot q_{p_m}} \cdot \left(\frac{1}{C_p} \right) + \frac{1}{q_{p_m}} \quad (5.13)$$

Como $C_p = \alpha \cdot \text{Cor}$ e $\alpha' = \frac{\alpha \cdot V_L}{m_s}$, sendo $\alpha \cdot V_L = \text{cte}$, obtém-se:

$$\frac{1}{(\text{Cor}_0 - \text{Cor})} = \frac{\alpha'}{K_p \cdot q_{p_m}} \cdot \left(\frac{1}{\alpha \cdot \text{Cor}} \right) + \frac{\alpha'}{q_{p_m}} \quad \therefore$$

$$\frac{m_s}{(\text{Cor}_0 - \text{Cor})} = \frac{\alpha \cdot V_L}{K_p \cdot q_{p_m}} \cdot \left(\frac{1}{\alpha \cdot \text{Cor}} \right) + \frac{\alpha \cdot V_L}{q_{p_m}} \quad (5.14)$$

Na forma linear, a adequação à aplicação das medidas de cor, consegue-se:

$$\frac{m_s}{(\text{Cor}_0 - \text{Cor})} = a \cdot \left(\frac{1}{\text{Cor}} \right) + b \quad (5.15)$$

Sendo $a = \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \frac{1}{K_p \cdot q_{p_m}}$ e $b = \frac{\alpha'}{q_{p_m}}$ de modo que $a = \frac{\alpha}{q_{p_m}} \cdot \frac{V_L}{K_p \cdot q_{p_m}}$ e $b = \frac{\alpha}{q_{p_m}} \cdot \frac{V_L}{m_s}$.

A constante de equilíbrio de adsorção é estimada pelo produto $K_{eqp} = K_p \cdot q_{p_m}$.

5.13.1 Aplicação do modelo de equilíbrio e avaliação paramétrica

Nas duas últimas colunas das Tabelas 5,8a, 5.8b, 5.8c e 5.8d. estão expressos valores em termos das coordenadas lineares da equação de equilíbrio de adsorção de Langmuir (Equação 3.41), expressa em coordenadas lineares pela Equação 5.16, desenvolvida anteriormente.

$$\frac{1}{\frac{(\text{Cor}_0 - \text{Cor}_{\text{eq}})}{\text{ms}}} = \frac{\alpha}{K_p \cdot q_{p_m}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{\alpha \cdot \text{Cor}_{\text{eq}}}{\text{VL}}} \right) + \frac{\alpha \cdot V_L}{q_{p_m}} \quad (5.16)$$

Tabela 5.8a: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 18° Brix, Cor₀ ICUMSA 62240), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).

Massa de Carvão	Cor _{eq}	(Cor ₀ -Cor _{eq})/ms	Cor _{eq} /Vol líquido
1,21	9782	43533	65,216
1,89	6840	29257	45,600
2,58	4596	22324	30,638
3,27	3411	17987	22,738
3,96	2788	15016	18,589
4,65	2258	12905	15,053
5,34	1725	11340	11,499
6,03	1451	10089	9,676

Tabela 5.8b: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 16° Brix, Cor₀ ICUMSA 61769), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).

Massa de Carvão	Cor _{eq}	(Cor ₀ -Cor _{eq})/ms	Cor _{eq} /Vol líquido
1,21	6518	45852	43,451
1,89	4230	30387	28,197
2,58	3085	22727	20,563
3,27	2097	18244	13,983
3,96	1352	15259	9,016
4,65	1012	13072	6,745
5,34	766	11431	5,106
6,03	473	10174	3,153

Tabela 5.8c: Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 14° Brix, Cor₀ ICUMSA 61001), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).

Massa de Carvão	Cor _{eq}	(Cor ₀ -Cor _{eq})/ms	Cor _{eq} /Vol líquido
1,21	3800	47469	25,334
1,89	2437	30928	16,245
2,58	2082	22818	13,879
3,27	1157	18297	7,713
3,96	808	15203	5,386
4,65	620	12991	4,135
5,34	478	11341	3,189
6,03	343	10068	2,287

Tabela 5.8d. Equilíbrio de adsorção pigmento (caldo de cana-de-açúcar)-carvão ativado. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL, 12° Brix, Cor₀ ICUMSA 59786), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2).

Massa de Carvão	Cor _{eq}	(Cor ₀ -Cor _{eq})/ms	Cor _{eq} /Vol líquido
1,21	2470	47565	16,464
1,89	1700	30675	11,333
2,58	1113	22722	7,422
3,27	687	18069	4,580
3,96	462	14983	3,082
4,65	319	12794	2,126
5,34	296	11148	1,975
6,03	229	9885	1,526

Na Tabela 5.9 estão listados os valores das constantes de equilíbrio de adsorção para cada caldo, considerando o grau Brix da solução inicial do contato com o adsorvente carvão ativado e a sua cor inicial firmada pela presença dos pigmentos. Estão acrescentados os menores valores de cores finais.

Tabela 5.9. Constantes de equilíbrio de adsorção pigmento-carvão ativado. Efeito da concentração de sólidos no caldo de cana-de-açúcar. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85 °C, pH 6,6-7,8 ± 0,2.

Grau Brix	COR ₀ (ICUMSA inicial)	COR _f (ICUMSA final)	K _{eqp}
18	62240	1451	1332,15
16	61769	473	3099,17
14	61001	343	6437,77
12	59786	229	9146,34

Na Figura 5.10 estão representados os equilíbrios de adsorção pigmento-carvão ativado, experimental e calculado, obtidos com caldos de diferentes graus Brix (Tabelas 5.8a, 5.8b, 5.8c, 5.8d). Os valores calculados foram estimados via modelo.

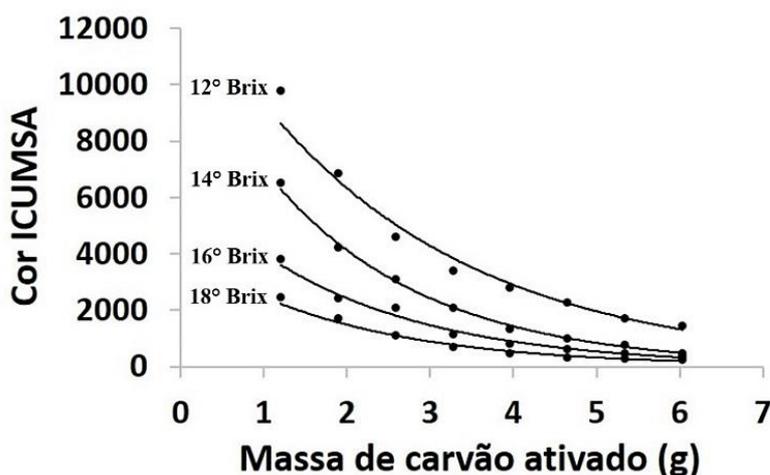


Figura 5.10 Equilíbrio de adsorção pigmento-carvão ativado. Experimental versus predição do modelo de Langmuir. Efeito da concentração de sólidos no caldo de cana-de-açúcar. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85°C, pH 6,6 - 7,8

As constantes de equilíbrio de adsorção estimadas estão representadas em função do Grau Brix do caldo na Figura 5.11.

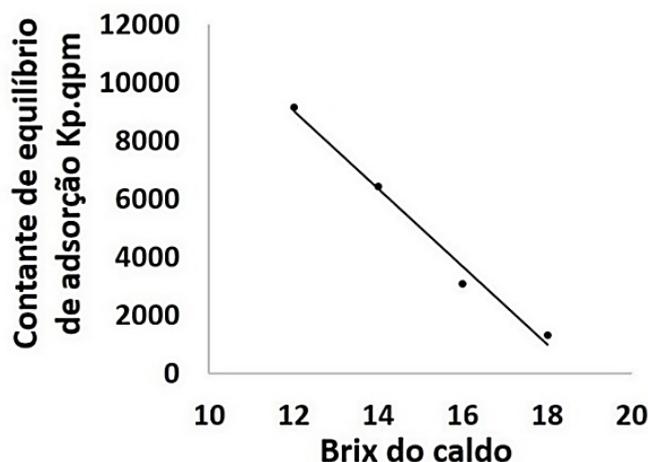


Figura 5.11. Constante de equilíbrio de adsorção em função do grau Brix do caldo. Condições: caldo de cana-de-açúcar (150 mL), g de carvão ativado (Carbomafra 140-S), 85°C, pH 6,6 - 7,8 ± 0,2.

A Tabela 5.10 mostra as constantes de equilíbrio K_{eqp} para a aplicação nas condições operacionais na temperatura de 85°C para 18, 16, 14, 12 °Brix, obtidas em função das condições experimentais da coluna de leito fixo em bancada com o uso da equação de Van't Hoff ($K_{eqp}^0(85^\circ\text{C}) = K_{eqp}(55^\circ\text{C}) \cdot \exp(-\Delta H/RT)$).

Tabela 5.10: Constantes de equilíbrios de adsorção caldo-carvão ativado. Efeito da temperatura. Condições: coluna a 55°C (vazão 20 cm³.min⁻¹, leito fixo 36 g de carvão Carbomafra 140-S), batelada a 85°C; caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor₀ ICUMSA 38954, 55 °C, pH 6,8-7,4 ± 0,2.

Brix	$K_{eqp}(85^\circ\text{C})$	$K_{eqp}(55^\circ\text{C})$	ΔH	$K_{eqp}(55^\circ\text{C})$
7,5	15046,75*	13048,85**		
12	9020,80*	7823,02***	558,105***	30751,509***
14	6342,60*	5500,43***		
16	3664,40*	3177,84***		

*Calculada pela equação $q_p = V_L(C_0 - C_t)/m_{CA}$; ** $t_{sat}(70\text{ minutos})$; *** calculada pela equação de Van't Hoff ($K_{eqp}(85^\circ\text{C}) = K_{eqp}(55^\circ\text{C}) \cdot \exp(-\Delta H/RT)$).

5.14 AVALIAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

5.14.1 Avaliação experimental em coluna de bancada

Na sequência do processo da adsorção foi desenvolvido um processo contínuo em coluna de leito fixo de bancada. Nesta operação, o caldo foi diluído para 7,5° Brix, mantido em constante agitação com aquecimento na temperatura de 55°C e adsorvido na coluna com 36 g de carvão ativado. A vazão de alimentação do caldo na coluna foi constante de 20,0 cm³.min⁻¹ e ao sair da coluna foi recolhido em um bequer 50 mL com agitação e mantido o nível do

volume constante de 25 mL correspondendo um tempo de residência de 2,08 s com saída lateral para retirada da amostra. A cada 10 minutos foi iniciada uma amostragem com volume constante e analisado a cor do caldo.

O caldo foi adsorvido em processamento contínuo com vazão de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ com Brix 7,5 (cor ICUMSA 38954), atingindo remoção de 98,22% (cor ICUMSA 800) na metade do tempo (35 min) de saturação leito fixo de carvão ativado (36 g), estabelecido o tempo de saturação em cerca de 70 minutos com cor ICUMSA de 35045. Os dados obtidos permitiram a construção da curva de adsorção, cor ICUNSA residual do caldo em função do tempo.

A Figura 5.12, mostra a evolução da curva de ruptura em termos da cor residual do caldo obtido em função do tempo de adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado.

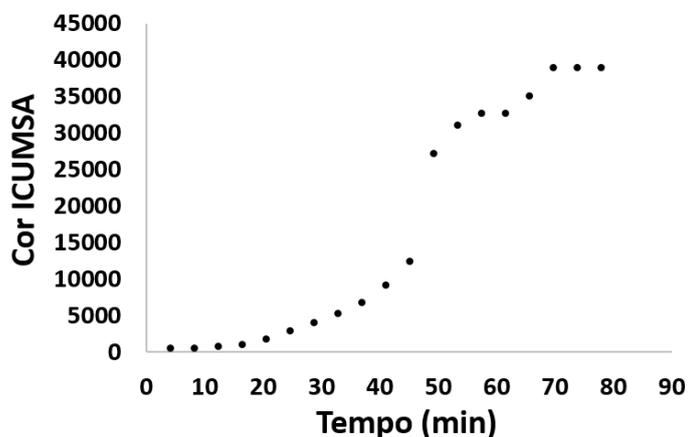


Figura 5.12 Curva de ruptura da adsorção pigmento-carvão ativado em coluna de leito fixo. Frações residuais de pigmentos. Condições: caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor ICUMSA 38954, vazão $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, leito fixo 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), $55 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6,8-7,8 $\pm 0,2$.

Na Figura 5.12 observa-se que o início da saturação do leito de carvão correspondeu ao ponto de ruptura de cerca de 18 minutos. A saturação do leito ocorreu acima de 48 minutos.

As condições precursoras identificadas nos experimentos de adsorção em bancada mostram possibilidades de aplicação do processo intensificado em escala industrial contínua em leito fixo. No entanto, para se operar a adsorção das quantidades de caldo produzidas nas unidades de decantação das usinas se verifica a necessidade de uma elevada carga de adsorvente, o que pode inviabilizar, em termos de custos, a solução via adsorção. De modo a contornar esta elevação de custos necessários às operações em coluna de adsorção são indicados os seguintes procedimentos:

- operar de modo contínuo na unidade de adsorção com parte da corrente do caldo, reduzindo a coloração deste caldo desde a entrada até a saída;
- efetuar mistura do caldo processado por adsorção com o caldo não tratado por esta via, fazendo uma diluição dos teores de pigmento do caldo decantado total, obtendo-se uma coloração reduzida e compatível para a produção de um caldo final.

Assim com o exemplo, tendo-se uma vazão do caldo decantado $Q_d = 300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com cor IMCUSA inicial $C_0 = 38954$, reparte-se esta corrente entre uma corrente que passa pela unidade de adsorção com $7,5^\circ$ Brix e a corrente restante que segue sem adsorção do caldo decantado. Na saída das colunas da unidade de adsorção, é fornecido um caldo adsorvido com vazão $Q_{ad} = 101,462 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ tendo cor IMCUSA $C_{ad} = 800$ (cor final depende da qualidade do açúcar fabricado). Em seguida, recompõe-se a corrente de caldo ($Q_d = 338,048 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), procedendo-se uma mistura das correntes de caldo não adsorvido com aquela do caldo adsorvido. Em termos da concentração em pigmentos isto significa uma diluição que resulta em uma mistura final de cor reduzida, ou seja, um caldo com cor_f ICUMSA 29945.

O processo intensificado, na etapa de adsorção, apresentou valores de remoção dos pigmentos significantes indicando seu potencial com etapa a ser implementada no processo industrial. Insistindo sobre os custos devidos à aquisição de grandes cargas de carvão ativado, torna-se importante indicar medidas que podem ser adotadas para tornar mais viável a introdução desta etapa da clarificação do caldo. Assim, podem ser incluídas as seguintes principais providências:

- seleção de carvões ativados com características envolvendo maiores áreas superficiais e atividades para adsorção dos pigmentos do caldo;
- incluir no processo a redução de custos devidos às etapas de regeneração do carvão ativado por extração/dessorção com água;
- usar o carvão ativado saturado e desativado, após esgotado a sua capacidade de adsorção, como combustível nas caldeiras.

O processo evolutivo de remoção do pigmento do caldo de cana-de-açúcar na coluna de leito fixo de carvão ativado foi observado através da medida de cor do caldo na saída do leito. Tal indicação foi constatada pelo crescimento da fração residual dos pigmentos (C_p/C_{p0}) em função do tempo.

As experiências de adsorção do caldo de cana-de-açúcar em operação contínua, realizadas em uma coluna de leito fixo em escala de bancada, permitiram obter indicações do comportamento do sistema, com vistas a eliminação de cor da solução aquosa de sacarose.

A utilização dos dados obtidos no citado sistema deve conduzir ao escalonamento do processo de clarificação do caldo. Numa primeira etapa, adota-se a aplicação de um modelo ideal para o escoamento, associado às interações de adsorção do pigmento contido na fase líquida com o adsorvente carvão ativado que compõe o leito fixo da coluna. De forma mais realista aplica-se o modelo para escoamento com dispersão axial.

5.15 MODELAGEM DA ADSORÇÃO DOS PIGMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Um balanço de massa foi elaborado para o pigmento (C_p) que causa cor na solução aquosa em escoamento nos interstícios do leito fixo de carvão ativado (porosidade, ε_p) de uma coluna cilíndrica. Duas principais possibilidades de balanço são admitidas, segundo os escoamentos na coluna: escoamento com convecção e dispersão axial, e escoamento pistonado sem dispersão axial.

Considerando fluxos convectivo dispersivo e associando a relação de equilíbrio de Langmuir (3.41) para soluções diluídas de pigmento, foi obtido o seguinte:

$$-u \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_p(z,t)}{\partial t} \quad (3.41)$$

$$q_p(z,t) = K_{eqp} \cdot C_p(z,t) \quad (3.42)$$

De forma mais condensada, são apresentadas a equação de balanço e as condições inicial e de contorno:

$$-u \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2} = [\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s K_{eqp}] \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} \quad (5.17)$$

$$-u \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_p(z,t)}{\partial z^2} = k' \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t}; \quad k' = [\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s K_{eqp}] \quad (5.18)$$

$$t = 0, \forall z, C_p = 0$$

$$z = 0, \forall t, uC_{p0} = uC_p - Dax \frac{dC_p}{dz} \Big|_{z=0}$$

$$z = L, \forall t, dC_p / dz = 0$$

5.15.1 Adsorção em leito fixo com escoamento pistonado

Operando com o escoamento não dispersivo, seja escoamento pistonado ideal, o balanço de massa torna-se:

$$u \frac{\partial C_p(z, t)}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial C_p(z, t)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_p(z, t)}{\partial t} \quad (5.19)$$

Em que u , ε e ρ_f são a velocidade do fluido, a porosidade do leito e a massa específica do adsorvente, respectivamente.

Considerando equilíbrio instantâneo recorre-se à representação de Langmuir para relacionar a concentração do adsorvato na fase fluida com aquela da fase sólida adsorvida.

Para baixas concentrações do pigmento a expressão de Langmuir transforma-se na expressão linear seguinte: $q_p(z, t) = K_{eqp} \cdot C_p(z, t)$, e na forma derivada

$$\frac{d q_p(z, t)}{d t} = K_{eqp} \cdot \frac{d C_p(z, t)}{d t}.$$

$$\text{Identificando-se que } C_A = f(z, t), \text{ escreve-se: } dC_A = \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_t \cdot dz + \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_z \cdot dt.$$

Para $C_A = \text{constante}$, $dC_A = 0$ e derivando a equação anterior com relação ao tempo, e representando a velocidade ($U_c = [dz/dt]$) da frente de propagação da concentração do adsorvato, resulta o modelo de adsorção com escoamento pistonado fornece a expressão da velocidade de propagação (U_{Cp} , cm/min) da saturação do leito fixo.

$$U_{Cp} = U \cdot [\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot K_{eqp}]^{-1} \quad (5.20)$$

Sendo L_c é o comprimento da coluna, d_c o diâmetro da coluna, Q a vazão do fluido na saída da coluna. O cálculo de U_{Cp} conduz à estimativa do tempo de saturação da coluna quando da

operação contínua. Assim, com $U_{cp} = \frac{L_c}{t_{sat}}$, calcula-se: $t_{sat} = \frac{L_c}{U_{cp}}$, os operacionais tem os seguintes valores: $Q_c = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $L_c = 28 \text{ cm}$, $d_c = 1,7 \text{ cm}$, $\varepsilon_c = 0,67$, densidade do carvão ativado, $\rho_s = 0,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e constante de equilíbrio de adsorção, $K_{eqp} = 13048,85$ (7,5° Brix) a 55°C. A velocidade do fluido é obtida por $U = \frac{Q}{A_T}$, com a área da secção transversal da coluna $A_T = \frac{\pi \cdot d_c^2}{4}$.

Considerando o modelo idealizado, em um primeiro cálculo, deve-se obter um tempo de ruptura coincidente com o tempo de saturação a 55°C. Assim, tem-se $U_{CP} = 0,35 \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ e o tempo de saturação de 70 minutos.

Conclui-se que a saturação da coluna deve ocorrer após 30 minutos de operação, considerando o escoamento pistonado, o que não condiz com a realidade verificada na experiência.

Com base no modelo aplicado, é possível estabelecer previsões para tratamentos de caldos com diferentes graus Brix, tendo em vista processamentos em leito fixo. Condizentes com a realidade industrial a 85°C, caldos com graus de 16 °Brix, 14 °Brix e 12 °Brix podem ser avaliados. A partir de suas constantes de equilíbrio, respectivamente, 6342,60 e 9020,80 recorrendo-se à Equação $t_{sat} = L \cdot (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot k / U$, são calculados os tempos de saturação de $t_{sat(14 \text{ °Brix})} = 17,3 \text{ min}$ e $t_{sat(12 \text{ °Brix})} = 22,7 \text{ min}$.

Nas condições praticadas nas experiências feitas em bancada tem-se um volume de 720 cm^3 , 7,5° Brix tratado em uma hora ($Q \cdot t_{sat} = 12 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot 60 \text{ min}$), e para tanto usou-se 36 g de carvão ativado.

5.15.2 Adsorção em leito fixo com escoamento em dispersão axial

Abordando de forma mais realista aplica-se o modelo para escoamento com dispersão axial formulado através da Equação 5.21. A solução da referida equação feita para a posição de saída coluna de leito fixo conduziu ao seguinte resultado:

$$C_p(1, t) = \frac{1}{[1 + e^{-k(t-t_0)}]} \quad (5.21)$$

Sendo k um coeficiente que se apresenta como função da velocidade de escoamento (u), da dispersão axial (D_{ax}) e da constante de equilíbrio de adsorção, segundo a solução expressa pela Equação 5.21, obtida na saída da coluna em $Z = L$. Assim, de modo a representar a citada

curva medida na saída da coluna, buscou-se evidenciar a evolução da concentração do pigmento ($C_p(L, t)$) no caldo na saída do leito fixo de carvão ativado. Na Figura 5.13 a curva de ruptura está representada a partir das medidas realizadas na saída da coluna de carvão ativado ($z = L$, experimental) e através da solução das equações do modelo acima formulado (Equação 5.21, em $z = L$).

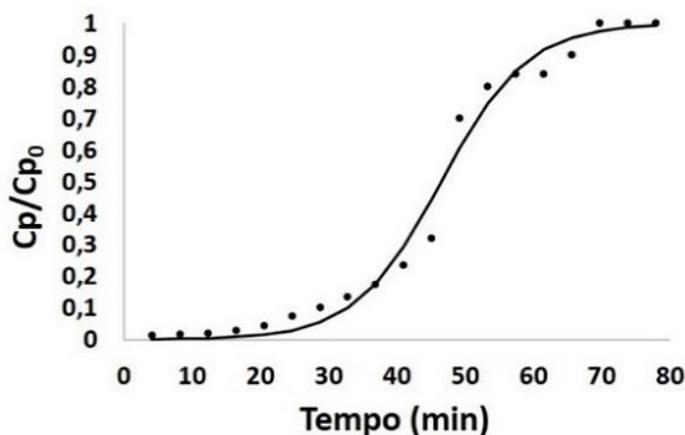


Figura 5.13. Curva de ruptura de pigmentos na saída da coluna de leito fixo de carvão ativado. Experimental versus modelo. Condições: caldo de cana-de-açúcar 7,5 °Brix, cor₀ ICUMSA 38954, vazão 12 cm³/min, leito fixo 36 g carvão ativado (Carbomafra 140-S), 55 °C, pH 6,8-7,8 ± 0,2.

Com base no ajuste do modelo foram estimados os valores dos parâmetros e postos na solução identificada pela função da Equação $f(t) = L / \{1 + A + \exp[-k \cdot (t - t_0)]\}$. Os parâmetros assumiram os valores seguintes: $L = 1$, $A = 2,05$, $k = 0,16 \text{ min}^{-1}$, $t_0 = 42 \text{ min}$.

Na operação que se passa em escoamento real, sob efeitos de mistura e dispersão no meio poroso, tem-se como resultado uma saturação após 48 minutos. Assim, o presente resultado serve como indicação para o tempo de início da saturação da coluna, denotado pelo tempo de ruptura estimado.

5.16 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Avaliando o processo intensificado que potencializa a substituição do processo convencional de tratamento de clarificação do caldo da cana-de-açúcar destinado a fabricação do açúcar branco, se procede um comparativo referenciado ao processo praticado na indústria, destacando-se os seguintes itens:

PROCESSO CONVENCIONAL	PROCESSO INTENSIFICADO
Características do Caldo de Cana-de-Açúcar	- Características do Caldo de Cana-de-Açúcar
Alcalinidade em Na ⁺ e K ⁺ não controlada	- Alcalinidade em Na ⁺ e K ⁺ neutralizada
Decantação na faixa ácida pH 5,6 - 6,6	- Decantação na faixa alcalina pH 8,0 – 9,5
Faixa de pH inadequada para remoção do ácido aconítico	- Faixa de pH adequada para remoção do ácido aconítico
Aumento da pureza pós-decantação 0,6% - 1,4%	- Aumento da pureza pós-decantação 0,9% - 1,8%
Correção do pH do caldo decantado com H ₃ PO ₄	- Correção do pH do caldo decantado com CO ₂
Promoção do pH pelo H ₃ PO ₄	- pH do caldo natural sem promoção de acidez
Dureza do caldo decantado Ca ⁺⁺ alta	- Dureza do caldo decantado Ca ⁺⁺ baixa
Promotores de incrustação em alta concentração	- Promotores de incrustação em baixa concentração
Maior inversão da sacarose	- Menor inversão da sacarose
T=100°C, pH=6,6: perda de 5,87%	- T=100°C, pH=7: perda de 2,41%
Pigmentos permanecem em todas as etapas do processo	- Parte significativa dos pigmentos removidos na etapa da decantação
Remoção deficiente dos metais pesados	- Remoção eficiente dos metais pesados

6 CONCLUSÕES

Posicionadas nas etapas iniciais e determinantes do processo de produção do açúcar, a purificação e a clarificação do caldo bruto extraído mostram-se decisivas na sequência de operações que culminam com a obtenção da sacarose com elevada qualidade industrial. Referenciada às etapas praticadas nas usinas, a presente pesquisa, focada sobre a decantação e seu produto (caldo), desenvolveu e aplicou métodos e técnicas com vistas ao melhoramento da qualidade do caldo, constituindo uma intensificação abrangente sobre o conjunto das operações.

A avaliação do processo de decantação realizada em laboratório indicou que as operações ocorreram com velocidades de decantação semelhantes às aquelas recomendadas e praticadas na indústria, produzindo um meio líquido translúcido com volume do lodo compactado de 95 cm³ para cada litro de caldo decantado. As condições operacionais da decantação permitiram manter as mesmas características dos sólidos floculados e do lodo decantado encontradas no processo industrial. Desta forma, a área necessária do decantador calculada como 529,42 m² foi compatível com aquela predita pelo método de Kynch, Talmadge-Fitch para uma capacidade de 310 m³/h (± 300 ton cana/h) e confirmada pela estimativa do método de Hugot.

Previamente à decantação foram adicionados os compostos químicos CaCl₂, CaO, e P₂O₅, e posteriormente a esta operação, de forma suplementar foi borbulhado CO_{2(g)}, exercendo-se o controle preciso de pH do meio, o que promoveu a elevação da eficiência de remoção das impurezas.

Seguindo o fluxo operacional do processo de purificação do caldo, com o intuito de intensificar a decantação, na sequência da introdução dos aditivos químicos (CaCl₂, CaO, P₂O₅), foram promovidas precipitações de sais e compostos inicialmente solúveis, constatando-se o seguinte:

- insolubilização dos sais de sódio e potássio devido às reações com o CaCl₂;
- precipitação de complexos de cálcio derivados das reações de ácidos, proteínas, ceras, amido e goma com CaO ou Ca(OH)₂;
- formação e precipitação do sal Ca₃(PO₄)₂ por reação do cálcio com o P₂O₅;
- identificação de residual de fósforo na forma de P₂O₅ com valor mínimo de 25 mg.L⁻¹, inferior aos valores situados na faixa 150 – 200 mg.L⁻¹, encontrados nos caldos decantados pelo processo convencional;

- verificação da ocorrência de decantação em pH 8,3 na faixa de precipitação do ácido aconítico;
- elevação da pureza dos caldos decantados na faixa 2,0% - 3,0% a mais do que a pureza do caldo pré decantado; valores na faixa 0,6% - 1,4% correspondem às purezas dos caldos decantados pelo processo tradicional.

Complementando a decantação o caldo de cana-de-açúcar foi dosado com CO₂, que agiu como neutralizante do meio e mineralizador do cálcio solúvel. Desta operação foi possível concluir que:

- foi liberada a sacarose do sacarato de cálcio no caldo obtendo-se o CaCO₃ insolúvel, que precipitou;
- foi promovida a remoção quase completa dos metais pesados do caldo (ao nível de pH 8,3), obtendo-se concentrações residuais da ordem de $6,83 \times 10^{-1}$ mg.L⁻¹ em Fe⁺⁺ e $1,96 \times 10^{-17}$ mg.L⁻¹ em Fe⁺⁺⁺ ;
- foi calculada a dureza residual pelo equilíbrio iônico para o pH 8,3, permitindo estimar um valor em Ca⁺⁺ de 70 mg.L⁻¹, valor médio coerente com os resultados analíticos colorimétricos de 50 – 75 mg.L⁻¹.

Na sequência, o caldo límpido, mas ainda com coloração, teve sua clarificação consolidada via adsorção em leito de carvão ativado, quando os corantes foram removidos do meio líquido por adsorção com carvão ativado. Por esta via, o caldo de cana-de-açúcar tratado pelo processo intensificado foi considerado de elevada qualidade, caracterizado pela elevação de sua pureza em sacarose, com eficiências na remoção da cor de 95,87% no Brix 12; 93,77% no Brix 14; 89,45% no Brix 16; 84,28% no Brix 18, consideradas reduzidas colorações posicionadas nas faixas de cor ICUMSA 600 -1000.

O processo de clarificação intensificado, recorrente às adições do CaCl₂, CaO ou Ca(OH)₂, P₂O₅, CO₂ como neutralizante e submetido à operação de adsorção com carvão ativado, produziu um caldo de cana-de-açúcar de alta qualidade (elevado teor de sacarose, límpido e transparente, baixa dureza cálcica) o que qualificou este procedimento para substituir os processos convencionais destinados à fabricação do açúcar branco. Nas condições do tratamento intensificado, em pH 8,3, não se constatou perda de açúcares, permanecendo inalteradas as concentrações dos açúcares redutores e da sacarose.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando os benefícios potenciais de inovações possíveis na linha de tratamento do caldo da cana-de-açúcar, sugere-se o tema focado no tratamento do caldo por carbonatação com oxidantes químicos como o oxigênio do ar (O_2), combinados com dióxido de carbono (CO_2) e CaO .

8 REFERÊNCIAS

ADOLPH, Lange Norbert. **Handbook of chemistry**. New York: Editora McGraw-Hill Book Company Inc., 1961. p. 1198-1204.

ADOLPH, Lange Norbert. **Handbook of chemistry**. 10. ed. New York: Mcgraw-Hill Book Company Inc., 1961. 1 v. 1969p.

ALBUQUERQUE, Fernando Medeiros de. **Processo de fabricação do açúcar**. 3. ed. Recife: Editora Universitária UFPE, 2011. cap. 1, p. 73.

ALVES, Fernanda Viginotti. **Interferência do amido e da dextrana na análises tecnológicas do caldo de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Piracicaba, SP: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2012.

ARGUIMBAU, Francisco. **Combustibles y combustión**. 1. ed. Buenos Aires: Editora Jose Montesó, 1950. 334p.

ARAÚJO, Frederico A. Dantas de. Clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação In: SEMINÁRIO REGIONAL SOBRE CANA-DE-AÇÚCAR, 10, 2006, Olinda, PE. **Anais eletrônicos...** Olinda: STAB, 2006. Disponível em: <www.stabsetentrional.org.br>. Acesso em: 03 jun. 2013.

ARAÚJO, Frederico A. Dantas de. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências & Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 01-06, 2007.

ARMAS, Roberto de; MARTINEZ, Maritza; VICENTE, Carlos. Free and conjugation polyammonies and phenols in raw and alkaline-clarified sugarcane juices. **Journal of agriculture and food chemistry**, v. 47, p. 3086-3092, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf980715%2B>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

ARQUED, Antonio Porta. **Fabricacion del azucar**. Barcelona: Salvat Editores, 1955. cap. 30, p. 515-527.

ARQUED, Antonio Porta. La utilizacion del bagazo. In: _____. **Fabricacion del azucar**. Barcelona: Salvat Editores, 1955. cap. 36, p. 496-499.

BAIKOW, V. E. Manufacture and refining of raw sugar. In: _____. **Clarification of cane juice**. Netherlands: Elsevier Publishing Company, 1966. cap.7, p. 99-110.

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

BIRCH, G. G.; PARKER, K. J. **Sugar: science and technology**. London: Applied Science Publishers, 1979.

BIRCH, G. G.; PARKER, K. J. Colour in the sugar industry. In: _____. **Sugar: science and technology**. London: Applied Science Publishers, 1979. cap. 4, p. 97-127.

BORGES, Élcio Ribeiro. **Desenvolvimento de um processo biotecnológico para a produção de ácido succínico *Actinobacillus succinogenes***. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2011.

BOSQUILHA, G. E. Manual de química: potencial de um eletrodo E⁰. In: _____. **Eletroquímica**. 1 ed. São Paulo: Editora Rideel. 1999. cap. 20, p. 491-522.

BOVI, Roberto; SERRA, Gil Eduardo. Folhas verdes, folhas secas, fibra do colmo e a clarificação do caldo de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 457-463, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162001000300003>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

BOYD, Robert N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. cap. 34, p. 1271-1273.

BOYD, Robert N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. cap. 35, p. 1322.

BRUCI, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. México: 5. ed. Person Education de México, 2008. Impreso in México. 1448p.

BUTLER, James Newton. **Ionic equilibrium a mathematical approach**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1964. 547p.

CALDAS, Celso Silva. **Escurecimento do açúcar branco: influência do processo e do tempo de armazenamento**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2012.

CALDAS, Celso. Caldos. In: _____. **Novo manual para laboratórios sucroalcooleiros**. Piracicaba: STAB, 2012. cap. 4, p. 89-159.

CALDAS, Celso. **Manual de análises selecionadas para usina de açúcar**. Maceió: Sindicato do Açúcar e do Alcool do Estado de Alagoas, 1998.

CALDAS, Celso. **Novo manual para laboratórios sucroalcooleiros**. Piracicaba: STAB, 2012. 738p.

CALDAS, Celso. **Teoria das análises básicas sucroalcooleiras**. Maceió: Ed. Central Analítica, 2005.

CALDAS, Celso. Titrimetria. In: _____. **Teoria básica das análises sucroalcooleiras**. Maceió: UFAL, 2005. cap. 8, p. 97-140.

CALDAS, Celso; CURURIPE, Usina. **Teoria básicas das análises sucroalcooleiras**. Maceió: UFAL, 2005. 172p.

CALVET, Enrique. Acidos aciclicos. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1943. Tomo IV. cap. 23, p. 675-780.

CALVET, Enrique. Constitucion de los dissacáridos. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1943. Tomo IV. cap. 19, p. 580-583.

CALVET, Enrique. Disoluciones de gases em líquidos. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1945. Tomo I. cap. 4, p. 108-119.

CALVET, Enrique. Hexosas. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1943. Tomo IV. cap. 19, p. 565-572.

CALVET, Enrique. Lipocromos o pigmentos carotinoides. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1944. Tomo V. cap. 2, p. 81-84.

CALVET, Enrique. Serie Heterociclica. In: _____. **Química general aplicada a la industria**. Buenos Aires, 1944. Tomo V. cap. 24, p. 803-882.

CAMPOS, José Roberto; VIEIRA, M. Bernadete S.; CAMPOS JÚNIOR, Luiz V. de. Emprego do amido de araruta gelatinizado com hidróxido de sódio como auxiliar de floculação de águas para abastecimento. **Revista DAE**, v. 63, n. 136, p. 63, 1984. Disponível em: <<http://www.revistadae.com.br/novosite/artigo.php?id=1171>>. Acesso em: 03 jun. 2013.

CAPUTO, Marina Maitto. Resposta de Genótipo de cana-de-açúcar à aplicação de indutores de amadurecimento. *Bragantina*, Campinas, v. 67, n. 1, p. 15-23, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v67n1/a02v67n1.pdf>>. Acesso em 20 out. 2017.

CARVALHO, Renato Ferreira de. **Dossiê técnico**: beneficiamento dos derivados da cana de açúcar (melado e açúcar mascavo). Salvador: RETEC/BA, 2007. 21p.

CASTRO, Heizir F. de. **Processos químicos industriais II**: apostila 1: indústria açucareira. São Paulo: USP, 2011. 19p.

CASTRO, Sebastião Beltrão de. **Tecnologia do açúcar**. Recife: Editora Universitária UFPE, 2007. cap. 1, p. 34.

CASTRO, Sebastião Beltrão de. **Tecnologia do açúcar**. Recife: Editora Universitária UFPE, 2007. cap. 4, p. 109.

CASTRO, Sebastião Beltrão de. **Tecnologia do açúcar**. Recife: Editora Universitária UFPE, 2007. cap. 6, p. 129.

CEBALLOS-SCHIAVONE, Carla Homem de Melo. **Tratamento Térmico do Caldo da Cana-de-açúcar Visando a Redução de Contaminantes Bacterianos – *Lactobacillus* – na Produção de Etanol e Eficiência de Tratamento do Fermento por Etanol**. Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos. Piracicaba, SP: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2009.

CREMA, Leandra Cristina. **Clarificação por Flotação com Ar Dissolvido (FAD) da calda de açúcar cristal para produção de açúcar refinado**. Dissertação de Mestrado. São José do Rio Preto, SP: Universidade Estadual Paulista, 2012.

DAMODARAM, Srinivasan; PARKIN, Kirki L.; OWEN, R. Carboidratos. In: _____. **Química de alimentos de fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. cap. 3, p. 125-126.

DEAN, John A. **Lange's handbook chemistry**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1999. cap. 8.8.

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

DENARDIN, Cristiane Casagrande and SILVA, Leila Picolli da. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas**. Santa Maria, Cienc. Rural. 2009, vol.39, n.3, pp.945-954. Acesso em: Jan 09, 2009. ISSN 1678-4596. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782009005000003>>.

DOHERTY, William O. S.; RACKEMANN, Darryn. W. Same aspects of calcium phosphate chemistry in sugar cane clarification. **International Sugar Journal**, v. 111, n. 1327, p. 448-455, 2009.

ERNANDES, Fernanda M. P. G., GARCIA-CRUZ, Crispin Humberto. **Levana Bacteriana: aspectos tecnológicos, características e produção**. Londrina. Londrina, v. 26, n. 1, p. 71-82, 2005. Disponível em: <http://www.ibilce.unesp.br/Home/Departamentos/EngeTecAlimentos/Levana_Bacteriana.pdf>. Acesso em: 14 set 2017.

ERNANDES, Fernanda Maria Pagane Guerreschi. **Produção de Levana por *Barcillus subtilis* *Zimomonas mobilis* utilizando três meios de cultura sintéticos e um alternativo (caldo de cana-de-açúcar)**. Dissertação apresentada ao Instituto de Biociência Letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto, SP: Universidade Estadual de Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2006.

FABRE, René; TRUHAUT, René. Derivados gasosos do enxofre. In: _____. **Toxicologia**. Lisboa, 1971. p. 113-118.

FAVERO, Diego Matos. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação**. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná, 2011.

FAVERO, Diego Matos; HAMERSKI, Fabiane; AQUINO, Arislete Dantas. Starch and ICUMSA color removal in sugarcane juice clarified by carbonatation. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 36, n. 4, p. 745-751, 2014. Disponível em: <https://www.google.com.br/?gfe_rd=cr&ei=7exYVqvVHMyLxATh8K24DA#q=Starch+and+ICUMSA+color+removal+in+sugarcane+juice+clarified+by+carbonatation>. Acesso em: 01 out. 2014.

FERNANDES, Antônio Carlos. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar**. 2. ed. Piracicaba: STAB, 2003.

FIGUEIREDO, Izabel Cristina; MACIEL, Bruno Ferreira; MACIEL, Marcos Omir. A qualidade da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de álcool. **Nucleus**, Piracicaba, ed. especial, p. 82-92, 2008. Disponível em: <http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC0QFjAC&url=http%3A%2F%2Fdialnet.unirioja.es%2Fdescarga%2Farticulo%2F4037531.pdf&ei=eZ4LVJD6C9TbsATxkYCABA&usg=AFQjCNFFR6VKjP7t6Nz5M3Nfr_LNX13bg>. Acesso em: 05 set. 2014.

FRANÇA, Norival. **Ação da radiação ultravioleta na redução da microbiota do caldo de cana para produção de cachaça**. Dissertação de Mestrado. Alfenas, MG: Universidade José do Rosário Vellano, 2010.

GONÇALVES, José Evaristo. **Caracterização química e energética de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis***. Dissertação de Mestrado. Botucatu, SP: Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, 2006.

GOUVEIA, Deybi Santos. **Obtenção de pós nanométricos de hidróxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som**. Tese de Doutorado. São Paulo, SP: IPEN, 2008.

GUIMARÃES, Filipe Augusto Vasconcelos. **Revisão nos métodos de dimensionamento de espessadores e comparação dos métodos industriais**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2010.

GUTIERREZ, L. E.; FERRARI, S. E.; ORELLI JUNIOR, A. A. Ácidos orgânicos de caldo de três variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) em quatro estágios de maturidade. **Na. Esc. Super. Agric. Luis de Queiroz**, v. 46, n. 1, p. 41-52, 1989. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0071-12761989000100002>. Acesso em: 18 maio 2015.

HAMERSKI, Fabiane. **Estudos de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2009.

HAMERSKI, Fabiane; AQUINO, Arislete Dantas de; NDIAYE, Papa Matar. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação-ensaios preliminares. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 3, p. 337-341, 2011.

HILSDORF, Jorge Wilson. **Química tecnológica: cálculo do poder calorífico**. São Paulo: Thomson, 2004.

HONIG, Pieter. **Princípios de tecnologia azucareira**. Mexico: Companhia Editorial Continental S.A., 1974. Tomo I. cap. 23, p. 437-464.

HONIG, Pieter. Reacciones fundamentales del processo de clarificacion. In _____. **Principios de tecnologia azucareira**. 1. ed. Mexico: Companhia Editorial Continental S.A., 1974. Tomo 1. cap. 13, p. 437-464.

HONIG, Pieter. Tecnologia quimica del processo de purificacion. In _____. **Principios de tecnologia azucareira**. 1. ed. Mexico: Companhia Editorial Continental S.A., 1974. Tomo 1. cap. 12, p. 423-435.

HUGOT, Emile. **La sucrerie de cannes**. Paris: Dunod, 1950. cap. 19, p. 210-216.

HUGOT, Emile Defecation. In: _____. **Handbook of cane sugar engineering**. Amsterdam, 1986. cap. 24, p. 309-406.

HUGOT, Emile. **Manual para ingenieros azucareros**. 3. ed. Paris: Dunod, 1974. 872 p.

HUGOT, Emile. Production de la vapeur. In: _____. **La sucrerie de Cannes**. Paris: Dunod, 1950. cap. 39, p. 608-707.

JENKINS, G. H. **Introduction cane sugar thecnology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Scientific Published Company Inc., 1979. p. 172-188.

KOLTOHFF, I. M.; SANDELL, E. B. **Textbook of quantitative inorganic analysis**. New York: The MacMillan Company, 1946.

KULKARNI, D. P.. Cane Sugar Manufacture in India. The Sugar Technologist's & Association of India Consultant center, New Delhi, India, 1996.

LEHNINGER, Albert L. **Fundamentos de bioquímica**. São Paulo, 1980. cap. 5, p. 94-100.

LEME JÚNIOR, Jorge; BORGES, José Marcondes. **Açúcar de cana**. Viçosa, MG: Editora Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, 1965. 328p.

LIDE, David R. **Handbook of chemistry and physics**. 89. ed. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

LIDE, David R. **Handbook of chemistry and physics**. 95. ed. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.

LIMA, Roberta Bergamin. **Processo de clarificação de caldo da cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: IPEN, 2012.

LOPES, Toni Jefferson; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.

LUCHINI, Paulo Dirceu. **Teores de Nutrientes Minerais e Metais Pesados em Açúcar Mascavo Produzidos por Diferentes Sistemas Orgânicos e Convencioais**. Disertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroecologia e Desenvolvimento Rural como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM AGROECOLOGIA E DESENVOLVIMENTO RURAL. Araras, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2014.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador L. M. de. **Tratamento de minérios**. 4. ed. rev. e amp. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. p. 579-591.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina A. **Tratamento de minérios**. 5. ed. rev. e amp. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 649-663.

MANARIM, G. R.; DE AGUIAR, C. L. Removal of pigments from sugarcane cells by adsorbent chromatographic column. **Ann Chromatogr Sep Tech.**, v. 2, n. 1, 2016. Disponível em:

<https://www.google.com.br/?gfe_rd=cr&ei=7exYVqvVHMyLxATh8K24DA#q=Removal+of+Pigments+from+Sugarcane+Cells+by+Adsorbent+Chromatographic+Column>. Acesso em: 30 set. 2016.

MANTELATTO, Paulo Eduardo. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2005.

MARTINS, Nilo Gustavo Souza. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Piracicaba, SP: USP, 2004.

MASSARINE, Giulio. **Fluidodinâmico em sistemas particulados**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Coppe/UFRJ, 2001. 152p. Disponível em: <http://novo.more.ufsc.br/relatorio_tecnico/inserir_relatorio_tecnico>. Acesso em: 04 jan. 2016.

MAURICIO, Danilo Rameo Castillo. **Análisis y efectos de los procesos de sulfitación de jugo y meladura sobre el color del azúcar producida, para el proceso de disolucion em uma refinaria**. Trabajo de Graduación. San Carlos, Guatemala: Facultad Ingeniería, 2012.

MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 6^a. Ed. São Paulo: Thomson, 2005. v.2.

MORRISON, Robert T. BOYD, Robert Neilson. **Química orgânica**. 1 Ed. Lisboa: Fundação Calostre Gulbenkian, 1973.

MORRISON, Robert Thornton. BOYD, Robert Neilson. **Organic Chemistry**. Sixth Edition. New Delhi: Prentice-Hall of India, 2002.

MORRISON, Robert T. Carbohydrates II. Disacharides and Polissacarideos

MERHEB, Graciela de Amaral. **Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2009.

MEZARоба, S.; MENEGUETTI, C. C. Processos de produção do álcool etílico de cana-de-açúcar e os possíveis reaproveitamentos dos resíduos resultantes do sistema. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 4, 2010, Paraná, PR. **Anais...** Disponível em: <WWW.fecilcam.br/anais_iveepa/arquivos/9/9-07.pdf>. Acesso em: 03 ago. 2010.

MONGELO, Arnaldo Ibanhe. **Validação de métodos baseados em visão computacional para automação da contagem de viabilidade de leveduras em indústrias alcooleiras**. Dissertação de Mestrado. Campo Grande, MS: Universidade Católica Dom Bosco, 2012.

MOODLEY, M. Preliminary results on the decolourisation of melt with hydrogen peroxide. In: _____. **Proceedings of the south african sugar technologists' association**. Durban: Sugar Milling Research Institute, 1992. p. 151-154.

NGUYEN, Danny M. T.; DOHERTY, William O. S. Phenolics in sugar cane juice: potential degradation by hydrogen peroxide and Fenton's reagent. In: BRUCE, Robin C. (Ed.). **Proceedings of the Australian society of sugar cane technologists**. Mackay, Queensland: Australian Society of Sugar Cane Technologists, 2011.

NOBREGA, Carneiro da Cunha; PAIVA, José do Egito de. **Tecnologia de pós-colheita da cana-de-açúcar: apostila de tecnologia**. Recife: UFRPE, 2009.

NUNES, Janaina Ferreira. **Estudos das sedimentações gravitacionais de suspensões floculentas**. Dissertação de Mestrado. Uberlândia, MG: Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

OLIVEIRA, A. C. G.; SPOTO, M. H. F.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G.; SOUZA, C. P.; GALO, C. R. Efeitos do processamento térmico e da radiação gama na conservação de caldo de cana puro e adicionado de suco de frutas. **Ciência Tecnologia e Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 863-873, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/29.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

PAULINO, Ana Izabel Sagura. **Estudo da aplicação de carboximetilcelulose em vinhos brancos e rosados**. Dissertação de Mestrado. Beja: Instituto Politécnico de Beja, 2013.

PAVÃO, Marcos Antônio. Influência da Cigarrinha das Rízes (*Mahanarva fimbriolata*) e da Adubação na Qualidade do Caldo da Cana-de-açúcar. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroecologia e Desenvolvimento Rural como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM AGROECOLOGIA E DESENVOLVIMENTO RURAL em Agroecologia em Desenvolvimento Rural. Araras, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2012.

PAYNE, John H. **Sugar cane factory analytical company**. 5 ed. New York: Elsevier Publishing Company, 1968. 175p.

PEREIRA, Bruno Alves. **Agro indústria canavieira: uma análise sobre o uso da água na produção sucroalcooleira**. Dissertação de Mestrado. Brasília, DF: Universidade de Brasília, 2009.

PERRY, John H. Eletrotermia gasosa. In: _____. **Manual del ingeniero químico**. Mexico, 1966. Tomo II. seccion 28, p. 2803-2884.

PIERCE, Willis C.; SAWYER, Donald T.; HAENISCH, Edward L. **Quantitative analysis**. 4 ed. London: John Willey and Sons Inc., 1958. 497p.

PILA, Luiz. Ácidos polipróticos. In: _____. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos Científicos Editoras S. A., 1980. cap. 24, p. 783-827.

PINTO, Thiago César de Souza. **Aplicação de técnicas clássicas para polpas não floculadas de dimensionamento de espessadores aplicadas as suspensões de salmouras e lodo biológicos**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2007.

PINTO, Thiago César de Souza; LIMA, José Renato Batista de; JÚNIOR, Deovaldo de Moraes; LEAL FILHO, Laurindo de Sales. Dimensionamento de espessadores: validação experimental de três técnicas convencionais. **Mineração**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 243-249, 2009.

PRADO, Gustavo Otero. **Clarificação do caldo de cana**. Monografia de Graduação. Uberlândia, MG: Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

PROMRAKSA, Arwut. **Reduction of dextran contamination in raw sugar production**. Tese de Doutorado. Tailândia: Suranaree University of Tecnology, 2008.

PRUTTON, Carl F.; MARON, Samuel H. The solubility product. In: _____. **Fundamental principles of physical chemistry**. Toronto: The Macmillan Company, 1944. chapter 16, p. 496-498.

PUIG, Inácio. **Curso geral de química**. Porto Alegre: Globo, 1939. cap. 43, p. 460-462.

RABELO, Sarita Cândida. **Avaliação e otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** Tese de Doutorado. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2003.

RALPH, G.; HUDSON, S. B. **Manual do engenheiro: combustíveis e combustão.** Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico LTDA, 1961.

RAMPAZO, Érick Malheiros. **Atividades de enzimas oxidativas em caldo de cana-de-açúcar em função de sistema de plantio.** Dissertação de Mestrado. Presidente Prudente, SP: Universidade do Oeste Paulista, 2011.

REECE, Niconor Niconei. **Optimizing aconitate removal during clarification.** Tese de Doutorado. Louisiana: Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2003.

REIS, Kleber Menezes. **Dimencionamento de espessadores.** Monografia de Graduação. Ouro Preto, MG: Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

RICHTER, Carlos A. Rações de precipitações: termodinâmica das reações químicas, In: _____. **Água: métodos e tecnologia de tratamento.** 4. ed. 2009. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 2015. cap. 5, p. 37-46.

RIESENFELD, Ernesto H. Los metales alcalinotérros, In: _____. **Tratado de química inorgânica.** Provenza, Barcelona: Ed. Manuel Marín, 1944. Cap. 4, p. 486-499.

RIESENFELD, Ernesto H. Combinaciones oxigenadas del fósforo, In: _____. **Tratado de química inorgânica.** Provenza, Barcelona: Ed. Manuel Marín, 1944. cap. 2, p. 292 - 300.

SANTOS, Alessandra Marques dos. **Estudo da influência da complementação no mosto sobre o processo de fermentação alcoólica em batelada.** Dissertação de Mestrado. Maceió, AL: UFAL, 2008.

SANTOS, Diego Henrique dos. **Efeito residual da adubação de plantio com torta de filtro e fosfato solúvel na produtividade e qualidade da cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado. Botucatu, SP: Universidade Estadual de Paulista, 2012.

SANTOS, Fernando Almeida. **Análise de trila dos principais constituintes orgânicos e inorgânicos sobre a cor do caldo em cultivares da cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado. Viçosa, MG: UFV, 2008.

SANTOS, Manuel Terencio dos. **Processo de recuperação de açúcar do melaço de cana para a indústria sucroalcooleira pelo método da bicarbonatação.** Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2006.

SANTOS, Maria Célia Reis dos. **Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardente de cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado. São Caetano do Sul, SP: Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2009.

SASKA, M.; ZOSSI, B. S; LIU, H. Removal of colour in sugar cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation. **International Sugar Journal**, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/265924582_Removal_of_colour_in_sugar_cane_juice_clarification_by_defecation_sulfitation_and_carbonation?enrichId=rgreq-aa3e6bac944cbb7e533127c86e824f7a-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzI2NTkyNDU4MjtBUzozMTQ1MDc3NDA1NDkxMjFAMTQ1MTk5NTg5NjMwOQ%3D%3D&el=1_x_2>. Acesso em: 12 set. 2014.

SILVA, Deise Paula. **Thiametoxam em cana-de-açúcar manejada com maturadores**. Dissertação de Mestrado. Botucatu, SP. Universidade Estadual Paulista, 2012.

SILVA, Rodolfo Benedito da; PORTO, Alexandre Gonçalves; WOLQUIND, Célia Szuchman; SILVA, Fabrício Schwanz da; SILVA, Flavio Teles Cravalho da. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar. **Gepros: Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, v. 1, p.59-71, 2008. Disponível em: <http://r.search.yahoo.com/_ylt=AwrSbjZmmRNULoQAte7z6Qt.;_ylu=X3oDMTE0dTVuc3AzBHNIYwNzcgRwb3MDMgRjb2xvA2dxMQR2dGlkA01TWUJSMDJfMQ--/RV=2/RE=1410599398/RO=10/RU=http%3a%2f%2frevista.feb.unesp.br%2findex.php%2fgepros%2farticle%2fdownload%2f735%2f215/RK=0/RS=nsBxBnmK_REi.4Ru7o2V.4kATME->. Acesso em: 12 set. 2014.

SMITH, Julian C.; HARRIOT, Peter. Separaciones basadas en el movimiento de partículas a través de fluidos, clarificadores e espesadores. In: _____. **Operaciones unitarias em ingeniería química**. 4. ed. Madrid: McGrawHill, 1991. sec. 5, p. 1032.

SPENCER, Emma F. Azúcares y otros constituintes de la cana y de sus productos. In: _____. **Manual de fabricantes de azúcar de caña y químicos azucareros**. 7. ed. ver. e aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. cap. 16, p. 220-225.

SPENCER, Emma F. Extracción del jugo. In: _____. **Manual de fabricantes de azúcar de caña y químicos azucareros**. 7. ed. ver. e aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. cap. 3, p. 20-41.

SPENCER, Emma F. Fases econômicas de la industria azucarera. In: _____. **Manual de fabricantes de azúcar de caña y químicos azucareros**. 7. ed. ver. e aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. cap. 1, p. 1.

SPENCER, Emma F. Materia prima. In: _____. **Manual de fabricantes de azúcar de caña y químicos azucareros**. 7. ed. ver. e aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. cap. 2, p. 8-19.

SPENCER, Emma F. Purificación del jugo. In: _____. **Manual de fabricantes de azúcar de caña y químicos azucareros**. 7. ed. ver. e aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. cap. 6, p. 52-79.

TERÁN, G. A. Goyes. **Reingeniería del proceso de clarificación del jugo de cana em el ingenio azucarero del Norte Iancem**. Tese de Doutorado. Quito: Universidad Central del Ecuador, 2006.

THAI, Caroline C. C. D.. Studies on the Clarification of Juice from Whole Sugar Cane Crop. Phd Tesis, Queensland University of Technology. 2013.

TREADWELL, F. P. **Tratado de química analítica: análises cualitativa**. 7. ed. Barcelona: M. Marím, 1956. v. 1.

UMEBARA, Tiemi. **Micro filtração de caldo de cana: caracterização do caldo permeado e retentado**. Dissertação de Mestrado Curitiba, PR: UFPR, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol: safra 2000/2001**. Única, São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1617&safra=2000%2F2001&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 07 dez 2015.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **União da Indústria da cana-de-açúcar**. Única, São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em: 07 dez. 2015.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Relatório de sustentabilidade**. Única, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/multimedia/publicacao/>>. Acesso em: 07 dez. 2015.

URBANO, Alice Paula Alves. **Microencapsulação de fármaco peptídicos em pectina pelo método de emulsificação/gelificação interna a albumina como fármaco modelo**. Dissertação de Mestrado. Coimbra, PT: Universidade de Coimbra, 2004.

VILA, Fabiana Cristina. **Identificação dos Flavanóides com atividades antioxidantes da cana-de-açúcar**. Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica). São Carlos, SP: USP, 2006.

VOGEL, Arthur Israel. **Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis**. 5. ed. London and New York: Longman, 1979. 544p.

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou. 1981. v. 2.

WEAST, Robert C.; SELBY, Samuel M.; HODGMAN, Charles D. **Handbook of chemistry and physics**. 45. ed. Cleveland: The Chemical Rubber Co., 1964.

WONGHON, M. **Tecnologia para clareamento de açúcar sem uso de enxofre entra em fase de testes**. Rede de Agricultura Sustentável: RAS, Recife, nov. 2005. Disponível em: <<http://www.agrisustentavel.com/san/clareamento.htm>>. Acesso em: 15 abril 2008.

ZAPATA, Nicola Javier Gil. **Aconitic acid from sugarcane: production and industrial application**. Dissertação de Mestrado. Louisiana: Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2007.

ZAPPI, Enrique V. Antocianinas e antocianidinas. In: _____. **Tratado de química orgânica**. Buenos Aires: Ed. El Ateneo, 1942. Tomo II 3ª Parte. cap. 25, p. 1233.

ZAPPI, Enrique V. Compuestos pirânicos. In: _____. **Tratado de química orgânica**. Buenos Aires: Ed. El Ateneo, 1942. Tomo II 3ª Parte. cap. 25, p. 1208-1210.

ZAPPI, Enrique V. Constitución de la clorofila. In: _____. **Tratado de química orgânica**. Buenos Aires: Ed. El Ateneo, 1942. Tomo II 3ª Parte. cap. 23, p. 1112-1118.

ZAPPI, Enrique V. Oxiderivados de los carotenos. In: _____. **Tratado de química orgânica**. Buenos Aires: Ed. El Ateneo, 1942. Tomo II 3ª Parte. cap. 22, p. 1014-1015.

ZOSSI, B. Silvia; SOROL, Natalia; SASTRE, Marcos; RUIZ, R. Marcelo. Validación de la metodología ICUMSA "Draft Method N° 3" para determinar la concentración de almidón en jugos de caña de azúcar. **Rev. ind. agric. de Tucumán**, Las Talitas, v. 88, n. 1, p. 23-27, 2011. Disponible em <http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-30182011000100003&lng=es&nrm=iso>. Acesso em: 08 maio 2016.

ZOSSI, B. Silvia, Cárdenas, Gerónimo J., Sorol, Natalia y Sastre, Marcos. Análisis del proceso de sulfitación en la remoción de compuestos no azúcares en jugos de variedades de caña de Tucumán (R. Argentina). **Rer. Ind. Agríc. de Tucumán, Argentina**. Tomo 89, n. 2, p. 9-24, 2012. Disponible em <<https://pt.scribd.com/document/356558237/Analisis-del-proceso-de-sulfitacion-en-la-remocion-de-compuestos-no-pdf>>. Acesso em: 08 maio 2016.

APENDICE A - TABELAS

A1.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO

A Tabela A1.1 apresenta valores das concentrações molares das espécies químicas $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ e $[PO_4^{3-}]$ a partir das Equações 3.4, 3.5, 3.6 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH do meio na concentração analítica C_P de $4,23 \times 10^{-3}$ molar (300 mg.L^{-1}).

Tabela A1.1: Concentrações das espécies químicas do H_3PO_4 a $4,23 \times 10^{-3}$ molar (300 mg.L^{-1}) no equilíbrio químico em função do pH em meio aquoso.

pH	$[H_3PO_4]$	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$[PO_4^{3-}]$	pH	$[H_3PO_4]$	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$[PO_4^{3-}]$
0,5	9,84E-01	1,60E-02	3,12E-09	4,73E-21	7,5	2,09E-06	3,40E-01	6,60E-01	1,00E-05
1,0	9,51E-01	4,90E-02	3,01E-08	1,45E-19	8,0	2,72E-07	1,40E-01	8,60E-01	4,13E-05
1,5	8,60E-01	1,40E-01	2,72E-07	4,13E-18	8,5	3,00E-08	4,89E-02	9,51E-01	1,44E-04
2,0	6,60E-01	3,40E-01	2,09E-06	1,00E-16	9,0	3,11E-09	1,60E-02	9,84E-01	4,72E-04
2,5	3,80E-01	6,20E-01	1,20E-05	1,83E-15	9,5	3,14E-10	5,11E-03	9,93E-01	1,51E-03
3,0	1,63E-01	8,37E-01	5,15E-05	2,47E-14	10,0	3,14E-11	1,62E-03	9,94E-01	4,77E-03
3,5	5,78E-02	9,42E-01	1,83E-04	2,78E-13	10,5	3,11E-12	5,06E-04	9,85E-01	1,49E-02
4,0	1,90E-02	9,80E-01	6,03E-04	2,89E-12	11,0	3,01E-13	1,55E-04	9,54E-01	4,58E-02
4,5	6,09E-03	9,92E-01	1,93E-03	2,93E-11	11,5	2,74E-14	4,46E-05	8,68E-01	1,32E-01
5,0	1,93E-03	9,92E-01	6,10E-03	2,93E-10	12,0	2,13E-15	1,10E-05	6,76E-01	3,24E-01
5,5	6,02E-04	9,80E-01	1,91E-02	2,89E-09	12,5	1,25E-16	2,04E-06	3,97E-01	6,03E-01
6,0	1,83E-04	9,42E-01	5,79E-02	2,78E-08	13,0	5,44E-18	2,80E-07	1,72E-01	8,28E-01
6,5	5,14E-05	8,37E-01	1,63E-01	2,47E-07	13,5	1,95E-19	3,18E-08	6,18E-02	9,38E-01
7,0	1,20E-05	6,19E-01	3,81E-01	1,83E-06	14,0	6,44E-21	3,32E-09	2,04E-02	9,80E-01

A1.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO ACONÍTICO

A Tabela A1.2 apresenta resultados obtidos das concentrações molares das espécies química $[H_6C_6O_6]$, $[H_5C_6O_6^-]$, $[H_4C_6O_6^{2-}]$ e $[H_3C_6O_6^{3-}]$, a partir das Equações 3.11, 3.12, 3.13 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH do meio na concentração analítica C_A de $4,82 \times 10^{-2}$ molar (8400 mg.L^{-1}).

Tabela A1.2: Concentrações das espécies químicas do $H_6C_6O_6$ a $4,82 \times 10^{-2}$ molar (8400 mg.L^{-1}) no equilíbrio químico em função do pH em meio aquoso.

pH	$[H_6C_6O_6]$	$[H_5C_6O_6^-]$	$[H_4C_6O_6^{2-}]$	$[H_3C_6O_6^{3-}]$	pH	$[H_6C_6O_6]$	$[H_5C_6O_6^-]$	$[H_4C_6O_6^{2-}]$	$[H_3C_6O_6^{3-}]$
0,5	4,80E-02	2,41E-04	2,65E-08	4,20E-14	7,5	5,19E-11	2,61E-06	2,86E-03	4,54E-02
1,0	4,75E-02	7,55E-04	2,62E-07	1,31E-12	8,0	1,71E-12	2,72E-07	9,44E-04	4,73E-02
1,5	4,59E-02	2,31E-03	2,53E-06	4,02E-11	8,5	5,48E-14	2,76E-08	3,03E-04	4,79E-02
2,0	4,16E-02	6,62E-03	2,30E-05	1,15E-09	9,0	1,74E-15	2,77E-09	9,61E-05	4,81E-02
2,5	3,20E-02	1,61E-02	1,76E-04	2,80E-08	9,5	5,52E-17	2,77E-10	3,04E-05	4,82E-02
3,0	1,82E-02	2,90E-02	1,01E-03	5,04E-07	10,0	1,75E-18	2,77E-11	9,63E-06	4,82E-02
3,5	7,33E-03	3,69E-02	4,05E-03	6,41E-06	10,5	5,52E-20	2,78E-12	3,05E-06	4,82E-02
4,0	2,15E-03	3,42E-02	1,19E-02	5,94E-05	11,0	1,75E-21	2,78E-13	9,63E-07	4,82E-02
4,5	4,50E-04	2,26E-02	2,48E-02	3,93E-04	11,5	5,52E-23	2,78E-14	3,05E-07	4,82E-02
5,0	6,53E-05	1,04E-02	3,60E-02	1,80E-03	12,0	1,75E-24	2,78E-15	9,63E-08	4,82E-02
5,5	7,00E-06	3,52E-03	3,86E-02	6,12E-03	12,5	5,52E-26	2,78E-16	3,05E-08	4,82E-02
6,0	5,72E-07	9,09E-04	3,15E-02	1,58E-02	13,0	1,75E-27	2,78E-17	9,63E-09	4,82E-02
6,5	3,37E-08	1,70E-04	1,86E-02	2,95E-02	13,5	5,52E-29	2,78E-18	3,05E-09	4,82E-02
7,0	1,45E-09	2,31E-05	8,02E-03	4,02E-02	14,0	1,75E-30	2,78E-19	9,63E-10	4,82E-02

A1.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH EM SOLUÇÕES AQUOSAS DO ÁCIDO CARBÔNICO

A Tabela A1.3 apresenta resultados obtidos das concentrações molares das espécies química $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, e $[CO_3^{2-}]$ a partir das Equações 3.17, 3.18, 3.19 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH do meio na concentração analítica em H_2CO_3 de $1,23 \times 10^{-2}$ molar (761 mg.L^{-1}), concentração analítica C_C que corresponde a $540 \text{ (mg.L}^{-1})$ em CO_2 em solução aquosa $85^\circ C$ a pressão de $101,325 \text{ kPa}$.

Tabela A1.3: Concentrações das espécies químicas do H_2CO_3 a $1,23 \times 10^{-2}$ molar (540 mg.L^{-1}) no equilíbrio químico em função do pH em meio aquoso na temperatura de $85^\circ C$ na pressão de $101,325 \text{ kPa} \equiv 1 \text{ atm}$.

pH	$[H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$	pH	$[H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$
0,50	1,23E-02	1,71E-08	3,02E-18	7,50	8,21E-04	1,14E-02	2,02E-05
1,00	1,23E-02	5,40E-08	3,02E-17	8,00	2,71E-04	1,19E-02	6,68E-05
1,50	1,23E-02	1,71E-07	3,02E-16	8,50	8,60E-05	1,20E-02	2,12E-04
2,00	1,23E-02	5,40E-07	3,02E-15	9,00	2,64E-05	1,16E-02	6,49E-04
2,50	1,23E-02	1,71E-06	3,02E-14	9,50	7,49E-06	1,04E-02	1,84E-03
3,00	1,23E-02	5,40E-06	3,02E-13	10,00	1,79E-06	7,86E-03	4,40E-03
3,50	1,23E-02	1,70E-05	3,02E-12	10,50	3,18E-07	4,43E-03	7,84E-03
4,00	1,22E-02	5,38E-05	3,01E-11	11,00	4,23E-08	1,86E-03	1,04E-02
4,50	1,21E-02	1,68E-04	2,98E-10	11,50	4,71E-09	6,56E-04	1,16E-02
5,00	1,18E-02	5,17E-04	2,90E-09	12,00	4,89E-10	2,15E-04	1,21E-02
5,50	1,08E-02	1,50E-03	2,65E-08	12,50	4,95E-11	6,89E-05	1,22E-02
6,00	8,52E-03	3,75E-03	2,10E-07	13,00	4,97E-12	2,19E-05	1,22E-02
6,50	5,13E-03	7,14E-03	1,26E-06	13,50	4,98E-13	6,92E-06	1,23E-02
7,00	2,27E-03	9,99E-03	5,60E-06	14,00	4,98E-14	2,19E-06	1,23E-02

A1.4 DADOS DA EVOLUÇÃO CINÉTICA DA CURVA DE DECANTAÇÃO DO CALDO DA ANA-DE-AÇÚCAR

A Tabela A1.4 mostra os resultados experimentais que geraram o perfil dos intervalos característico da curva de sedimentação, obtido a altura em função do tempo, até a compactação dos sedimentos, ($t_0= 0$ e final $t= 1281$ s).

Tabela A1.4: Dados experimentais obtidos da curva de decantação, altura, velocidade e concentração dos sólidos em função do tempo.

Tempo da curva experimental (s) Leitura real do tempo	Tempo da curva após o impedimento da decantação (s) Tempo experimental	Altura do espessado do espessado H (cm)	Velocidade u (cm/s)	Concentração C_{Hi} (g.L ⁻¹)
0	- x -	34,8	-x-	19,99
38	- x -	34,5	0,008	20,16
53	- x -	34,4	0,008	20,22
76	- x -	34,0	0,011	20,46
101	- x -	32,9	0,019	21,14
140	- x -	31,9	0,021	21,81
156	- x -	31,8	0,019	21,88
170	- x -	31,8	0,018	21,88
201	- x -	31,4	0,017	22,16
215	- x -	31,6	0,015	22,01
241	- x -	31,4	0,014	22,16
258	- x -	31,4	0,013	22,16
290	- x -	31,4	0,012	22,16
309	- x -	31,2	0,012	22,30
328	0	30,2	0,014	23,04
346	18	26,4	0,024	26,35
373	45	19,4	0,041	35,86
390	62	16,5	0,047	42,16
403	75	15,2	0,049	45,77
436	108	13,6	0,049	51,15
469	141	12,9	0,047	53,93
488	160	12,5	0,046	55,65
514	186	12,1	0,044	57,49
526	198	11,9	0,044	58,46
573	245	11,5	0,041	60,49
590	262	11,4	0,040	61,02
615	287	11,5	0,038	60,49
636	308	11,0	0,037	63,24
688	360	11,3	0,034	61,56
710	382	11,2	0,033	62,11
744	416	11,0	0,032	63,24
783	455	10,6	0,031	65,63
826	498	10,3	0,030	67,54
880	552	10,0	0,028	69,57
919	591	9,8	0,027	70,99
948	620	9,8	0,026	70,99
981	653	9,9	0,025	70,27
1003	675	9,5	0,025	73,23
1055	727	9,3	0,024	74,80
1098	770	9,2	0,023	75,62
1160	832	9,1	0,022	76,45
1220	892	9,1	0,021	76,45
1281	953	9,0	0,020	77,30

A1.5 CONCENTRAÇÕES DE CÁTIONS DE METÁIS PESADOS PRESENTES NO CALDO EM FUNÇÃO DO pH DO CALDO DECANTADO

As Tabelas A1.5.1, A1.5.2, A1.5.3, A1.5.4, A1.5.5, A1.5.6, A1.5.7 apresentam as concentrações dos cátions metálicos (M^{+x}) em mol.L⁻¹ e g.L⁻¹ em função do pH de precipitação.

Tabela A1.5.1: Concentração do cátion metálicos (Fe^{+2}) em função do pH da solução.

pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	Ph	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	7,72E-02	4,31E+00	8,40	7,72E-06	4,31E-04
6,60	3,07E-02	1,72E+00	8,60	3,07E-06	1,72E-04
6,80	1,22E-02	6,83E-01	8,80	1,22E-06	6,83E-05
7,00	4,87E-03	2,72E-01	9,00	4,87E-07	2,72E-05
7,20	1,94E-03	1,08E-01	9,20	1,94E-07	1,08E-05
7,40	7,72E-04	4,31E-02	9,40	7,72E-08	4,31E-06
7,60	3,07E-04	1,72E-02	9,60	3,07E-08	1,72E-06
7,80	1,22E-04	6,83E-03	9,80	1,22E-08	6,83E-07
8,00	4,87E-05	2,72E-03	10,00	4,87E-09	2,72E-07
8,20	1,94E-05	1,08E-03	10,20	1,94E-09	1,08E-07

Tabela A1.5.2: Concentração do cátion metálicos (Fe^{+3}) em função do pH da solução.

pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	1,76E-16	9,83E-15	8,40	1,76E-22	9,83E-21
6,60	4,42E-17	2,47E-15	8,60	4,42E-23	2,47E-21
6,80	1,11E-17	6,20E-16	8,80	1,11E-23	6,20E-22
7,00	2,79E-18	1,56E-16	9,00	2,79E-24	1,56E-22
7,20	7,01E-19	3,91E-17	9,20	7,01E-25	3,91E-23
7,40	1,76E-19	9,83E-18	9,40	1,76E-25	9,83E-24
7,60	4,42E-20	2,47E-18	9,60	4,42E-26	2,47E-24
7,80	1,11E-20	6,20E-19	9,80	1,11E-26	6,20E-25
8,00	2,79E-21	1,56E-19	10,00	2,79E-27	1,56E-25
8,20	7,01E-22	3,91E-20	10,20	7,01E-28	3,91E-26

Tabela A1.5.3: Concentração do cátion metálicos (Al^{+3}) em função do pH da solução.

Ph	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	8,20E-11	2,21E-09	8,40	8,20E-17	2,21E-15
6,60	2,06E-11	5,56E-10	8,60	2,06E-17	5,56E-16
6,80	5,18E-12	1,40E-10	8,80	5,18E-18	1,40E-16
7,00	1,30E-12	3,51E-11	9,00	1,30E-18	3,51E-17
7,20	3,27E-13	8,81E-12	9,20	3,27E-19	8,81E-18
7,40	8,20E-14	2,21E-12	9,40	8,20E-20	2,21E-18
7,60	2,06E-14	5,56E-13	9,60	2,06E-20	5,56E-19
7,80	5,18E-15	1,40E-13	9,80	5,18E-21	1,40E-19
8,00	1,30E-15	3,51E-14	10,00	1,30E-21	3,51E-20
8,20	3,27E-16	8,81E-15	10,20	3,27E-22	8,81E-21

Tabela A1.5.4: Concentração do cátion metálicos (Cr⁺²) em função do pH da solução.

Ph	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	3,17E+01	1,65E+03	8,40	3,17E-03	1,65E-01
6,60	1,26E+01	6,56E+02	8,60	1,26E-03	6,56E-02
6,80	5,02E+00	2,61E+02	8,80	5,02E-04	2,61E-02
7,00	2,00E+00	1,04E+02	9,00	2,00E-04	1,04E-02
7,20	7,96E-01	4,14E+01	9,20	7,96E-05	4,14E-03
7,40	3,17E-01	1,65E+01	9,40	3,17E-05	1,65E-03
7,60	1,26E-01	6,56E+00	9,60	1,26E-05	6,56E-04
7,80	5,02E-02	2,61E+00	9,80	5,02E-06	2,61E-04
8,00	2,00E-02	1,04E+00	10,00	2,00E-06	1,04E-04
8,20	7,96E-03	4,14E-01	10,20	7,96E-07	4,14E-05

Tabela A1.5.5: Concentração do cátion metálicos (Cr⁺³) em função do pH da solução.

pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	3,98E-08	2,07E-06	8,40	3,98E-14	2,07E-12
6,60	9,98E-09	5,19E-07	8,60	9,98E-15	5,19E-13
6,80	2,51E-09	1,30E-07	8,80	2,51E-15	1,30E-13
7,00	6,30E-10	3,28E-08	9,00	6,30E-16	3,28E-14
7,20	1,58E-10	8,23E-09	9,20	1,58E-16	8,23E-15
7,40	3,98E-11	2,07E-09	9,40	3,98E-17	2,07E-15
7,60	9,98E-12	5,19E-10	9,60	9,98E-18	5,19E-16
7,80	2,51E-12	1,30E-10	9,80	2,51E-18	1,30E-16
8,00	6,30E-13	3,28E-11	10,00	6,30E-19	3,28E-17
8,20	1,58E-13	8,23E-12	10,20	1,58E-19	8,23E-18

Tabela A1.5.6: Concentração do cátion metálicos (Co⁺²) em função do pH da solução.

pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	9,38E+00	5,53E+02	8,40	9,38E-04	5,53E-02
6,60	3,74E+00	2,20E+02	8,60	3,74E-04	2,20E-02
6,80	1,49E+00	8,76E+01	8,80	1,49E-04	8,76E-03
7,00	5,92E-01	3,49E+01	9,00	5,92E-05	3,49E-03
7,20	2,36E-01	1,39E+01	9,20	2,36E-05	1,39E-03
7,40	9,38E-02	5,53E+00	9,40	9,38E-06	5,53E-04
7,60	3,74E-02	2,20E+00	9,60	3,74E-06	2,20E-04
7,80	1,49E-02	8,76E-01	9,80	1,49E-06	8,76E-05
8,00	5,92E-03	3,49E-01	10,00	5,92E-07	3,49E-05
8,20	2,36E-03	1,39E-01	10,20	2,36E-07	1,39E-05

Tabela A1.5.7: Concentração do cátion metálicos (Co⁺³) em função do pH da solução.

pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹	pH	mol.L ⁻¹	g.L ⁻¹
6,40	1,01E-21	5,95E-20	8,40	1,01E-27	5,95E-26
6,60	2,54E-22	1,49E-20	8,60	2,54E-28	1,49E-26
6,80	6,37E-23	3,75E-21	8,80	6,37E-29	3,75E-27
7,00	1,60E-23	9,43E-22	9,00	1,60E-29	9,43E-28
7,20	4,02E-24	2,37E-22	9,20	4,02E-30	2,37E-28
7,40	1,01E-24	5,95E-23	9,40	1,01E-30	5,95E-29
7,60	2,54E-25	1,49E-23	9,60	2,54E-31	1,49E-29
7,80	6,37E-26	3,75E-24	9,80	6,37E-32	3,75E-30
8,00	1,60E-26	9,43E-25	10,00	1,60E-32	9,43E-31
8,20	4,02E-27	2,37E-25	10,20	4,02E-33	2,37E-31

A2.1 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS RESIDUAIS PRODUZIDAS EM FUNÇÃO DO pH DO CALDO

A Tabela A2.1.1 apresenta valores das concentrações molares das espécies químicas $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ e $[PO_4^{3-}]$ a partir das Equações 3.4, 3.5 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH do meio na concentração analítica residual de $2,818 \times 10^{-3}$ molar (200 mg.L^{-1}).

Tabela A2.1.1: Concentrações residuais das espécies químicas do H_3PO_4 a $2,818 \times 10^{-3}$ molar (200 mg.L^{-1}) no equilíbrio químico em função do pH da solução.

pH	$[H_3PO_4]$	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$[PO_4^{3-}]$
6,4	1,89E-07	2,44E-03	3,77E-04	4,55E-10
6,5	1,45E-07	2,36E-03	4,59E-04	6,96E-10
6,6	1,10E-07	2,26E-03	5,54E-04	1,06E-09
6,7	8,35E-08	2,15E-03	6,64E-04	1,60E-09
6,8	6,25E-08	2,03E-03	7,88E-04	2,39E-09
6,9	4,63E-08	1,89E-03	9,25E-04	3,53E-09
7,0	3,39E-08	1,74E-03	1,07E-03	5,15E-09
7,1	2,45E-08	1,59E-03	1,23E-03	7,43E-09
7,2	1,75E-08	1,43E-03	1,39E-03	1,06E-08

A Tabela A2.1.2 apresenta resultados obtidos das concentrações molares das espécies química $[H_6C_6O_6]$, $[H_5C_6O_6^-]$, $[H_4C_6O_6^{2-}]$ e $[H_3C_6O_6^{3-}]$, a partir das equações 3.11, 3.12 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH do meio na concentração analítica residual de $9,65 \times 10^{-3}$ molar (1680 mg.L^{-1}).

Tabela A2.1.2: Concentrações residuais das espécies químicas do $H_6C_6O_6$ a $9,65 \times 10^{-3}$ molar (1680 mg.L^{-1}) no equilíbrio químico em função do pH da solução.

pH	$[H_6C_6O_6]$	$[H_5C_6O_6^-]$	$[H_4C_6O_6^{2-}]$	$[H_3C_6O_6^{3-}]$
6,40	1,22E-08	4,88E-05	4,25E-03	5,35E-03
6,50	6,74E-09	3,39E-05	3,72E-03	5,89E-03
6,60	3,68E-09	2,33E-05	3,21E-03	6,41E-03
6,70	1,98E-09	1,58E-05	2,74E-03	6,89E-03
6,80	1,05E-09	1,06E-05	2,32E-03	7,32E-03
6,90	5,56E-10	7,03E-06	1,94E-03	7,71E-03
7,00	2,91E-10	4,62E-06	1,60E-03	8,04E-03
7,10	1,51E-10	3,02E-06	1,32E-03	8,33E-03
7,20	7,79E-11	1,96E-06	1,08E-03	8,57E-03

A Tabela A2.1.3, apresenta resultados obtidos das concentrações molares das espécies química $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, e $[CO_3^{2-}]$ a partir das Equações 3.18, 3.19 formuladas, estabelecendo uma previsão do efeito do pH 6,4 do meio na concentração analítica residual em H_2CO_3 de $5,83 \times 10^{-3}$ molar ($361,61 \text{ mg.L}^{-1}$), com concentração analítica inicial de 540 mg.L^{-1} em CO_2 em solução aquosa $85^\circ C$ a pressão de $101,325 \text{ kPa}$.

Tabela A2.1.3: Concentrações residuais das espécies químicas do ácido carbônico em função do pH da solução, no equilíbrio químico.

pH	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
6,40	5,83E-03	6,44E-03	9,06E-07
6,50	5,13E-03	7,14E-03	1,26E-06
6,60	4,46E-03	7,81E-03	1,74E-06
6,70	3,83E-03	8,44E-03	2,37E-06
6,80	3,25E-03	9,02E-03	3,19E-06
6,90	2,73E-03	9,54E-03	4,24E-06
7,00	2,27E-03	9,99E-03	5,60E-06
7,10	1,88E-03	1,04E-02	7,32E-06
7,20	1,54E-03	1,07E-02	9,52E-06

A2.2 CONCENTRAÇÃO DA DUREZA Ca⁺⁺ PROMOVIDA PELOS SAIS SOLÚVEIS DAS ESPÉCIES H₂PO₄⁻, H₅C₆O₆⁻ E HCO₃⁻ EM FUNÇÃO DO pH DO CALDO

Tabela A2.2, apresenta as concentrações residuais da dureza cálcica promovida pelas espécies solúveis Ca(H₂PO₄)₂, Ca(H₅C₆O₆)₂, Ca(HCO₃)₂ removida em função da concentração analítica inicial do Ca⁺⁺.

Tabela A2.2: Concentração residuais da dureza cálcica promovida pelas espécies solúveis Ca(H₂PO₄)₂, Ca(H₅C₆O₆)₂, Ca(HCO₃)₂ removida e residual em função da concentração analítica inicial do Ca⁺⁺.

pH	Dureza [Ca ⁺⁺] residual				
	Dureza inicial Ca ⁺⁺ 0,7g.L ⁻¹	Dureza inicial Ca ⁺⁺ 0,8g.L ⁻¹	Dureza inicial Ca ⁺⁺ 0,9g.L ⁻¹	Dureza inicial Ca ⁺⁺ 1,0g.L ⁻¹	Dureza inicial Ca ⁺⁺ 1,1g.L ⁻¹
6,6	1,12E-01	2,12E-01	3,12E-01	4,12E-01	5,12E-01
6,8	6,51E-01	1,65E-01	2,65E-01	3,65E-01	4,65E-01
7,0	3,43E-02	1,34E-01	2,34E-01	3,34E-01	4,34E-01
7,2	1,91E-02	1,19E-01	2,19E-01	3,19E-01	4,19E-01
7,4	1,55E-02	1,15E-01	2,15E-01	3,15E-01	4,15E-01
7,6	1,87E-02	1,19E-01	2,19E-01	3,19E-01	4,19E-01
7,8	2,49E-02	1,25E-01	2,25E-01	3,25E-01	4,25E-01
8,0	3,17E-02	1,32E-01	2,32E-01	3,32E-01	4,32E-01
8,2	3,84E-02	1,38E-01	2,38E-01	3,38E-01	4,38E-01
8,4	4,52E-02	1,45E-01	2,45E-01	3,45E-01	4,45E-01
8,6	5,28E-02	1,53E-01	2,53E-01	3,53E-01	4,53E-01
8,8	6,25E-02	1,62E-01	2,62E-01	3,62E-01	4,62E-01
9,0	7,59E-02	1,76E-01	2,76E-01	3,76E-01	4,76E-01

A2.3 CONSTANTES DE HIDRÓLISE Kh DA SACAROSE EM FUNÇÃO DO pH e TEMPERATURA DO CALDO DECANTADO

A Tabela A2.3 das constantes de hidrólises Kh, foi construída conforme a Equação 3.38 do modelo matemático formulada.

Tabela A2.3: Constantes de hidrólise obtida pelo modelo matemático.

T°C	1/K	Constantes de hidrólise $K_h = K_0 \cdot \text{Exp}\left(\frac{E_a}{R \cdot T} + 2,303 \cdot \text{pH}\right) \text{ s}^{-1}$					
		6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0
110	2,610E-03	5,547E-03	3,456E-03	2,171E-03	1,374E-03	8,770E-04	5,639E-04
105	2,644E-03	3,589E-03	2,236E-03	1,404E-03	8,872E-04	5,674E-04	3,648E-04
100	2,680E-03	2,294E-03	1,430E-03	8,980E-04	5,686E-04	3,628E-04	2,333E-04
95	2,716E-03	1,449E-03	9,032E-04	5,673E-04	3,592E-04	2,292E-04	1,474E-04
90	2,754E-03	9,042E-04	5,634E-04	3,539E-04	2,240E-04	1,430E-04	9,191E-05
85	2,792E-03	5,566E-04	3,468E-04	2,178E-04	1,376E-04	8,800E-05	5,658E-05
80	2,832E-03	3,380E-04	2,106E-04	1,323E-04	8,374E-05	5,343E-05	3,436E-05
75	2,872E-03	2,023E-04	1,261E-04	7,917E-05	5,012E-05	3,198E-05	2,056E-05
70	2,914E-03	1,193E-04	7,433E-05	4,669E-05	2,956E-05	1,886E-05	1,213E-05
65	2,957E-03	6,925E-05	4,315E-05	2,710E-05	1,716E-05	1,095E-05	7,040E-06
60	3,002E-03	3,955E-05	2,464E-05	1,548E-05	9,800E-06	6,253E-06	4,021E-06
55	3,047E-03	2,221E-05	1,384E-05	8,691E-06	5,503E-06	3,511E-06	2,257E-06
50	3,095E-03	1,225E-05	7,632E-06	4,793E-06	3,035E-06	1,936E-06	1,245E-06