

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**AÇÃO DO FÓSFORO E ENXOFRE NA CLARIFICAÇÃO POR
SULFO-DEFECAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Purpure

*Este exemplar corresponde a recensão
final da tese defendida por Marcia
Edilamar Pulzatto e aprovada pela Co-
missa Julgadora
em 01.06.95*

Enga. Marcia Edilamar Pulzatto

Orientada

JES

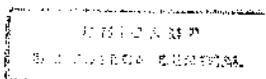
Prof. Dr. Gil Eduardo Serra

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em
Tecnologia de Alimentos

Campinas, SP

1995



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

P983a	<p>Pulzatto, Marcia Edilamar</p> <p>Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar. / Marcia Edilamar Pulzatto. -- Campinas, SP:[s.n.], 1995.</p> <p>Orientador: Gil Eduardo Serra.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1. Fósforo. 2. Enxofre. 3. *Clarificação. 4. Cana-de-açúcar. 5. *Sulfitação. 6. Defecação. I. Serra, Gil Eduardo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.</p>
-------	---

M.00072125-3

BC
F/UNICAMP
P983a
24918
433/95
R\$ 13,00
29/06/95

BANCA EXAMINADORA

f. Els c

Prof. Dr. Gil Eduardo Serra
(orientador)

[Handwritten signature]

Prof. Dr. José Paulo Stupiello
(membro)

suplente

Profª Drª Marisa Nazaré Hoelz Jackix
(membro)

suplente

Hilary C. de Menezes

Profª Drª Hilary Castle de Menezes
(suplente)

membro

Campinas, 01 de Junho de 1995.

"Tudo tem seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu: - há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou."

Eclesiastes 3, 1-2.

À Deus agradeço por tudo.

À minha mãe pelo carinho e incentivo em todos os momentos;

Ao José Paulo pelo seu amor, apoio e compreensão;

À Lu, Adal, Le e Dani pela hospedagem, amparo e paciência inesgotável;

À minha família pela confiança;

dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Gil Eduardo Serra pelo incentivo, amizade e orientação deste trabalho.

À banca examinadora pelas correções e sugestões apresentadas.

Aos professores Dr^a Hilary Castle de Menezes e Dr. José Paulo Stupiello pela atenção e valiosa contribuição.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Copersucar pela análise realizada.

À Ana e Sr^a Natalina (Laboratório de Frutas e Produtos Açucarados), Alice e Sr. Nelson (Laboratório de Tecnologia Geral), Valdeci (Planta Piloto) e Alessandra e Márcio (Departamento de Engenharia) pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria e aos demais do Departamento de Tecnologia de Alimentos pelos favores prestados.

À Fátima do Centro de Informática pelo auxílio na digitação e impressão da tese.

Às amigas Adriana, Daniela, Edilene, Flávia, Genoveva, Ivana, Maria Eugênia e Raquel pela amizade, conselhos e ajuda com a tese.

À todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho, MUITO OBRIGADA.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMO	vi
SUMMARY	vii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Fluxograma Geral da Fabricação de Açúcar Cristal Branco	02
2.2. Componentes do Caldo de Interesse na Clarificação	09
2.2.1. O Fósforo no Caldo de Cana	15
2.3. Clarificação do Caldo	18
2.3.1. Sulfitação	21
2.3.2. Caleagem	26
2.4. Cor e Turbidez na Fabricação do Açúcar	31
2.4.1. Determinação de Cor e Turbidez	38
3. MATERIAL E MÉTODOS	43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Avaliação da Adição de Diferentes Quantidades de Fósforo na Clarificação por Defecação Simples (Ensaio 1)	45
4.2. Avaliação da Adição de Diferentes Quantidades de Fósforo e Enxofre na Clarificação por Sulfo-Defecação (Ensaio 2.1 e 2.2)	51
4.2.1. Ensaio 2.1	51
4.2.2. Ensaio 2.2	56
4.3. Avaliação da Sulfitação (Ensaio 3)	60
4.4. Avaliação da Quantidade de SO ₂ na Clarificação (Ensaio 4)	64
5. CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Composição média da cana-de-açúcar	04
TABELA 2 - Principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar em relação aos sólidos solúveis	09
TABELA 3 - Composição dos não-açúcares no caldo de cana-de-açúcar	10
TABELA 4- Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação com diferentes níveis de P_2O_5 (Ensaio 1).....	46
TABELA 5 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 .(Ensaio 2.1)	52
TABELA 6 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com adição de quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 , em função da ordem de colocação dos mesmos (Ensaio 2.2)	57
TABELA 7 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação e sulfo-defecação, para avaliação do emprego de P_2O_5 , SO_2 e ácido cítrico (Ensaio 3).....	61

TABELA 8 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de ácido cítrico e SO_2 (Ensaio 4) 65

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma do processo de fabricação de açúcar cristal branco	03
FIGURA 2 - Inter-relação entre o pH e componentes do caldo	20
FIGURA 3 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação com diferentes níveis de P_2O_5 (Ensaio 1)	47
FIGURA 4 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 (Ensaio 2.1)	53
FIGURA 5 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 , em função da ordem de colocação dos mesmos (Ensaio 2.2)	58
FIGURA 6 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação e sulfo-defecação, para avaliação do emprego de P_2O_5 , SO_2 e ácido cítrico (Ensaio 3)	62
FIGURA 7 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de ácido cítrico e SO_2 adicionados (Ensaio 4)	66

RESUMO

Foi estudada a adição de fósforo (ácido fosfórico) e dióxido de enxofre (ácido sulfuroso) ao caldo de cana-de-açúcar, como agentes de clarificação por defecação e sulfo-defecação. Os experimentos foram conduzidos com caldo da variedade SP 71-1406, extraído em moenda de laboratório, e a decantação foi realizada em decantador de provetas, ajustando-se previamente o caldo para 14 °Brix.

A clarificação foi avaliada através da determinação do índice de atenuação (a^*) a 420 e 720 nm, que expressa a cor e turbidez do caldo clarificado, respectivamente. O volume % de lodo também foi medido.

Os resultados mostraram a melhoria da clarificabilidade com a complementação com fósforo de modo a atingir 325 a 485 mg P_2O_5 por litro de caldo misto. Observou-se que a ação do enxofre é dependente de uma quantidade adequada de fósforo que permita uma boa sedimentação de colóides. Nessas condições a ação do SO_2 melhorou a cor e turbidez do caldo, com a adição de 52 a 104 mg SO_2 por litro de caldo misto, o que equivale a cerca de 25 a 50 g de enxofre por tonelada de cana.

SUMMARY

The addition of phosphorus (phosphoric acid) and sulphur dioxide (sulphurous acid) to sugar cane juice, as agents in defecation and sulpho-defecation process was studied. Experiments were conducted with juice from the SP 71-1406 variety, extracted in a laboratory mill. Decantation was carried out a tube decanter, previously adjusting the juice to 14 °Brix.

Clarification was evaluated using the attenuation index (a^*) determination at 420 and 720 nm, which measure juice colour and turbidity respectively. Sludge volume was also measured.

The results showed improved clarification with phosphorus supplementation up to 325 to 485 mg P_2O_5 per litre of mixed juice. Sulphur dioxide action was observed to be dependent on an adequate phosphorus concentration allowing for good colloidal sedimentation. In such conditions juice cane colour and turbidity were improved by the addition of 52 to 104 mg of SO_2 per litre of mixed juice, amounts equivalent to 25 to 50 g sulphur per ton of sugar cane, approximately.

1. INTRODUÇÃO

Para a produção de açúcar cristal branco no Brasil, a clarificação do caldo de cana é realizada com o processo de sulfo-defecação, ou seja, o caldo é sulfitado a frio (até pH 3,8-4,2), seguindo-se a adição de cal (pH 6,8-7,2), aquecimento (101-105 °C) e decantação dos colóides formados. Atualmente, na prática, pode se observar médias um pouco acima dessas citadas na literatura: caldo sulfitado a pH 4,0 a 4,6, caldo caleado com pH 7,0 a 7,2 e aquecimento a 102 a 110 °C.

Embora em vários países seja utilizada a sulfitação do caldo, os processos e condições são intrinsicamente diversos. Geralmente é praticada a defeco-sulfitação (caleagem antes da sulfitação) além de ser comum a caleagem a quente e fracionada.

Assim, a literatura internacional traz praticamente nenhuma informação mais detalhada sobre o processo de sulfo-defecação tal como é praticado no Brasil. Na literatura internacional é ressaltada a importância do teor de fósforo no caldo a ser clarificado, com recomendação de adição desse elemento no caso de caldos com teores insuficientes. Sobre a ação do SO₂ na clarificação do caldo, pode ser dito que há informações ainda incompletas sobre os complexos mecanismos da mesma.

Por outro lado, no Brasil a revisão bibliográfica mostrou uma única publicação, em 1976, envolvendo a clarificação do caldo, com experimentos em laboratório.

Quanto ao uso da sulfitação há restrições do ponto de vista toxicológico. A aplicação de SO₂ na clarificação do caldo acarreta a sua presença no açúcar cristal branco produzido, e pode ser detectado até mesmo no açúcar refinado amorfo produzido no Brasil.

O objetivo deste trabalho foi a realização de estudos sobre as condições de emprego conjunto de P₂O₅ e SO₂ na clarificação de caldo de cana, avaliando a sua ação quanto à qualidade do caldo clarificado em termos da sua cor e turbidez, e volume de lodo sedimentado. A clarificação eficiente com níveis adequados de fósforo e reduzidos de SO₂, está inserida no objetivo, visando a obtenção de açúcar de melhor qualidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fluxograma Geral da Fabricação de Açúcar Cristal Branco

No Brasil, a fabricação de açúcar cristal branco, a partir de caldo de cana-de-açúcar, é realizada conforme mostra a Figura 1 (LEME Jr. & BORGES, 1965 e COPERSUCAR, 1988), sendo este de alta polarização (99,3 a 99,9 °S) e elaborado com cal e enxofre na clarificação do caldo.

As etapas básicas de fabricação compreendem a extração do caldo, purificação, evaporação, cristalização e separação. Para a boa execução destas operações é necessário o desenvolvimento de um trabalho em conjunto entre a lavoura e a indústria, de forma bem programada nas etapas de corte, escolha de variedades adequadas com maiores teores de sacarose, e o processamento imediato, para evitar deterioração e perdas de açúcar (DELGADO & CESAR, 1977 e COPERSUCAR, 1988).

O transporte da cana do campo à usina é feito por caminhões que carregam a cana inteira (colheita manual) ou cana picada em toletes de 20 a 25 cm (colheita mecânica). Nas usinas, as mesas alimentadoras, recebem a cana do estoque ou diretamente dos caminhões, que são transferidas para as esteiras chegando até as moendas. Nas mesas alimentadoras é feita a lavagem da cana inteira para eliminar matérias estranhas e abrasivas como terra, areia, etc., visando a obtenção de um caldo de melhor qualidade e aumento da vida útil dos equipamentos, pela redução do seu desgaste.

A cana é preparada para aumentar a sua densidade e, conseqüentemente a capacidade de moagem, bem como realizar o máximo rompimento das células para liberação mais fácil do caldo nela contido, obtendo-se assim uma maior extração. O preparo é feito por facas e desintegrador.

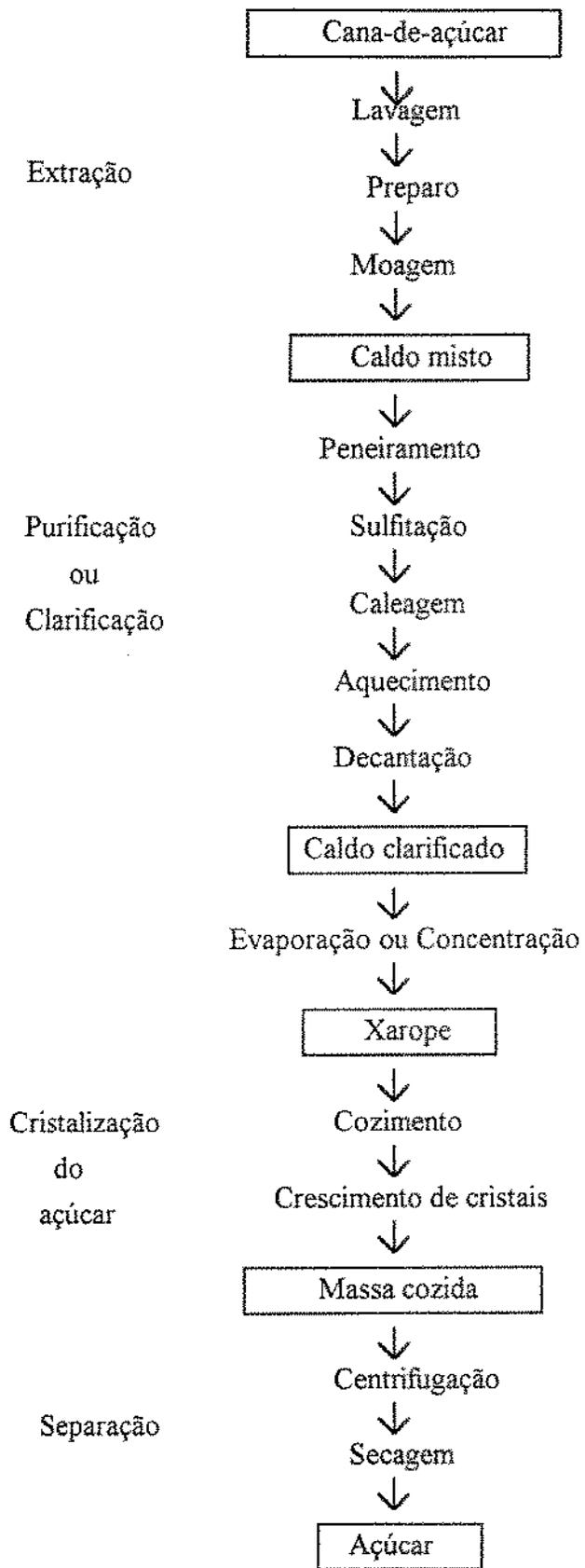


FIGURA 1 - Fluxograma do processo de fabricação de açúcar cristal branco.

Após o preparo é feita a moagem da cana com o objetivo de se extrair a maior parte possível do caldo, pois é nele que se encontra o açúcar. A sacarose apresenta-se basicamente como o principal componente da cana-de-açúcar. A Tabela 1 traz a composição média da cana-de-açúcar.

TABELA 1 - Composição média da cana-de-açúcar.

Composição	%
Água	65-75
Sólidos solúveis	12-23
Açúcares	11-18
Fibras	8-14

Fonte: COPERSUCAR (1988)

No primeiro terno de moagem (a moenda apresenta geralmente entre 5 a 7 ternos de moagem) ocorre a maior parte da extração; o caldo primário apresenta de 18 a 22 °Brix. A cana tem aproximadamente 7 partes de caldo para cada parte de fibra; após a extração no primeiro terno esta proporção cai para 2 a 2,5 vezes, havendo necessidade de utilizar a embebição com água nas próximas unidades para diluir o caldo remanescente no bagaço possibilitando assim a extração da sacarose (COPERSUCAR, 1988).

Devido à água de embebição o caldo misto apresenta de 14 a 16 °Brix, é opaco, com cor amarela/pardacenta para esverdeada. A opacidade é devido a colóides, proteínas, pentosanas, pectina e compostos inorgânicos como a sílica. A cor do caldo também varia com a variedade de cana e energia de esmagamento. A reação do caldo é ácida, de pH 5 a 6, e este diminui nas canas queimadas, doentes, praguejadas, cortadas a mais de 24 horas, verdes e passadas (LEME Jr. & BORGES, 1965).

Este caldo é um sistema coloidal muito complexo e de composição variável, no qual o meio de dispersão é a água. Neste sistema, alguns

constituintes como os açúcares, estão em dispersão molecular de difícil separação; outros como os ácidos orgânicos e os sais minerais estão dissociados; outros ainda, estão em estado de dispersão coloidal, como matérias corantes, substâncias cromogêneas, sílica e partículas de cera. Encontram-se ainda em suspensão, partículas de bagaço, ar e outras impurezas (LEME Jr. & BORGES, 1965 e DELGADO & CESAR, 1977).

Atualmente, os processos básicos de purificação estão baseados no peneiramento inicial do caldo misto e numa clarificação posterior utilizando-se de reagentes químicos e do efeito da temperatura.

No peneiramento elimina-se as impurezas grosseiras em suspensão (areia, argila, bagacilho, etc.) que se apresentam na proporção de 0,1 a 1,0 %. Este tratamento aumenta a eficiência e a vida útil dos equipamentos, contribuindo para a obtenção de produtos finais de melhor qualidade. Para esta operação, além das peneiras, são usados equipamentos como separadores de areia, "cush-cush" ou hidrociclones (COPERSUCAR, 1988).

Eliminadas as impurezas em suspensão restam ainda no caldo as impurezas solúveis e para isto é feito o tratamento químico (sulfitação e caleagem). Esse tratamento tem por objetivo a obtenção de um caldo claro e límpido, mediante a coagulação, floculação e precipitação máxima dos colóides formados, que são eliminados por sedimentação e filtração (MEADE, 1967 e COPERSUCAR, 1988).

No Brasil, predominam basicamente dois modelos de clarificação. O primeiro é a defecação simples ou caleagem, onde utiliza-se apenas cal, processo que é usado na produção de açúcar bruto. O segundo método é a sulfo-defecação ou sulfo-caleagem, onde há adição de SO_2 e cal, e que é empregado na fabricação do açúcar cristal branco.

A cal é o reagente básico de todos os processos de clarificação. Além da cal usa-se o enxofre para produzir açúcares de melhor qualidade. Esses reagentes quando adicionados ao caldo, modificam o pH do meio e aliados ao efeito da temperatura, formam precipitados que removem as impurezas (DELGADO & CESAR, 1977).

A defecação ou caleagem consiste no tratamento do caldo, com leite de cal até pH 6,8 a 7,2, aquecimento até 100 a 105 °C, e decantação dos colóides formados. O lodo obtido na decantação é enviado para o filtro rotativo para

recuperação do caldo residual. Da filtração resultam o caldo claro e o turvo que são recolhidos e retornados à fase de caleagem; a torta é enviada ao campo para servir de adubo (LEME Jr. & BORGES, 1965; DELGADO & CESAR, 1977 e COPERSUCAR, 1988). LEME Jr. & BORGES (1965) e DELGADO & CESAR (1977) citam algumas variantes em que se aquece o caldo antes da caleagem, e outras, em que se faz duas caleagens e aquecimento gradativo. Contudo, esses processos e a clarificação por carbonatação não são utilizados no Brasil.

A sulfo-defecação ou sulfo-caleagem é o processo mais comum e mais indicado para o Brasil, onde é utilizado na obtenção de açúcar cristal branco. O caldo é tratado com SO_2 até pH 3,8 a 4,3 e depois segue para a caleagem (pH 6,8 a 7,4), para em seguida ser aquecido (100 a 105 °C). Para a produção do açúcar cristal branco, outros processos podem ser utilizados, tais como defeco-sulfitação a frio ou a quente, sulfo-defecação fracionada e sulfo-defecação composta (LEME Jr. & BORGES, 1965 e DELGADO & CESAR, 1977).

Alguns auxiliares da clarificação e da decantação, como polieletrólitos e fosfatos foram estudados e são utilizados nas usinas de açúcar quando necessário. Estudos realizados mostram que com a adição de fosfatos ao caldo obtém-se um caldo mais claro, maior eliminação de colóides, decantação mais rápida e um açúcar de melhor qualidade e menos sujeito ao escurecimento, quando armazenado (LEME Jr. & BORGES, 1965).

Conforme foi citado anteriormente o caldo após o tratamento químico é aquecido. Este aquecimento é realizado em trocadores de calor, constituídos por feixes tubulares por onde o caldo passa. O caldo é aquecido a aproximadamente 105 °C, com a finalidade de acelerar e facilitar a coagulação e floculação de colóides e não-açúcares protéicos, emulsificar matérias graxas e ceras, ou seja, acelerar o processo químico, aumentando a eficiência da decantação, além de possibilitar a degasagem do caldo (COPERSUCAR, 1988). Após o tratamento químico e térmico o caldo é enviado ao decantador, para que haja remoção das impurezas por floculação e posterior sedimentação. Este processo é feito de forma contínua em um equipamento denominado clarificador ou decantador, que possui várias bandejas, que aumentam a superfície de decantação. O caldo clarificado é retirado da parte superior das bandejas e é enviado para a evaporação e conseqüente concentração do caldo. As impurezas sedimentadas têm aproximadamente 10 °Bé e constituem o lodo,

que depois são enviadas para a filtração para recuperação do açúcar residual. O caldo permanece no decantador de 15 minutos a 4 horas, dependendo do equipamento usado, e o volume de lodo retirado representa 15 a 20 % do peso do caldo que entra no decantador (DELGADO & CESAR, 1977 e COPERSUCAR, 1988).

Ao lodo retirado do decantador é adicionado bagacilho, na proporção de 3 a 5 kg por tonelada de cana, que serve como auxiliar de filtração nos filtros rotativos. Esta filtração separa o açúcar contido no lodo, fazendo com que este volte ao processo na forma de caldo filtrado. O material que fica no filtro é denominado de torta e é usado como adubo nas lavouras (COPERSUCAR, 1988).

O caldo clarificado é uma solução diluída, quente, de cor variável entre o amarelo e o âmbar, transparente e geralmente brilhante. A seguir este caldo é submetido a um processo de concentração através da eliminação da água. A concentração é realizada em evaporadores de múltiplo efeito, constituídos por 4 ou 5 vasos interligados (DELGADO & CESAR, 1977 e COPERSUCAR, 1988). O caldo concentrado ou xarope apresenta de 55 a 65 °Brix (COPERSUCAR, 1988).

Durante a evaporação, o caldo passa por uma série de transformações químicas e destas a mais importante é a inversão da sacarose, que pode ser avaliada conhecendo-se as condições de pH inicial, temperatura e tempo de retenção deste líquido nos evaporadores. DELGADO & CESAR (1977) estimaram que as perdas por inversão de sacarose nos evaporadores podem chegar a aproximadamente 0,2 % do açúcar em processo. Outra transformação que ocorre é a formação de cor e está relacionada com temperaturas elevadas na fase inicial da evaporação e com o tempo de retenção prolongado.

Após deixar os evaporadores, o xarope é enviado a mais uma etapa de concentração onde ocorrerá a formação dos cristais de açúcar, em função da precipitação da sacarose dissolvida na água. Esta etapa é dividida entre o cozimento e a cristalização por resfriamento. Para o cozimento são utilizados equipamentos denominados cozedores, que trabalham sob vácuo e de forma descontínua. Com a continuidade da evaporação da água inicia-se a cristalização e forma-se uma mistura de cristais envolvidos em mel (solução açucarada) conhecida por massa cozida. Esta massa tem concentração de

aproximadamente 93-95 °Brix e a temperatura de trabalho situa-se na faixa de 65-75 °C. A massa cozida é então enviada aos cristalizadores, que são tanques, dotados de agitadores, onde esta será resfriada lentamente, com auxílio de água ou ar. Esta operação é feita com a finalidade de recuperar parte da sacarose ainda dissolvida no mel, pois com o resfriamento haverá deposição da sacarose nos cristais presentes, aumentando o tamanho dos mesmos (COPERSUCAR, 1988).

Após o resfriamento da massa cozida esta é centrifugada para separação dos cristais e do mel. As centrífugas são constituídas por um cesto perfurado, e a força centrífuga faz com que o mel atravesse as perfurações do cesto, ficando no seu interior apenas os cristais de sacarose que são lavados com água e vapor para remoção de um filme de mel que fica aderente aos cristais. O mel removido retorna aos cozedores para recuperação do açúcar. O mel final ou melaço, originado dos cozimentos de menor pureza é enviado para a fabricação de álcool. O açúcar que sai das centrífugas possui de 0,5 a 2 % de umidade e temperatura de 65-95 °C devido à lavagem com vapor (COPERSUCAR, 1988).

A secagem e o resfriamento do açúcar é realizado em secadores com ar em contracorrente. Ao sair do secador sua temperatura é 35 a 40 °C, umidade na faixa de 0,03 a 0,04 % e está pronto para ser ensacado.

2.2. Componentes do Caldo de Interesse na Clarificação

A Tabela 2 apresenta os principais constituintes do caldo e suas variações, e a Tabela 3 mostra a composição dos componentes não-açúcares.

TABELA 2 - Principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar em relação aos sólidos solúveis.

Componentes	% Sólidos Solúveis
Açúcares	75 a 93
sacarose	70 a 91
glicose	2 a 4
frutose	2 a 4
Sais	3,0 a 5,0
ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,6
Ceras e Graxas	0,05 a 0,15
Corantes	3 a 5

Fonte: MEADE, 1967

TABELA 3 - Composição dos não-açúcares no caldo de cana-de-açúcar.

Componentes	% de não-açúcares
A. Polissacarídeos	
Hemiceluloses e pentosanas (xilana)	8,5
Pectinas	1,5
B. Compostos orgânicos nitrogenados	
Proteínas	9,0
Aminoácidos (glicina, ácido aspártico)	9,5
Amidas ácidas (asparagina, glutamina)	15,5
C. Ácidos orgânicos (aconítico, oxálico, succínico, glicólico, málico)	13,0
D. Matéria corante (clorofila, antocianinas, sacaretina, taninos)	17,0
E. Ceras e matérias graxas	17,0
F. Sais inorgânicos (fosfatos, cloretos, sulfatos e nitratos, de sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e ferro)	7,0
G. Silica	2,0

Fonte: GILLET, 1969

Do ponto de vista da clarificação, os componentes mais importantes são os sais, proteínas e gomas (JENKINS, 1966).

Os principais componentes das cinzas são o potássio, sódio, cálcio, magnésio, ferro, alumínio e também a sílica, sulfatos e fosfatos (PERK, 1973).

Na moagem da cana, o fósforo e o cálcio são extraídos na base de 75 a 85 %, o magnésio de 80 a 90 % e o potássio numa mesma proporção que o açúcar (HONIG, 1969). Quanto menor for o teor de cinzas de um caldo de cana, tanto melhor e mais rápida será a sua clarificação (MADOM, 1942).

Analisando o caldo de uma variedade de cana proveniente de três solos diferentes, GEERLIGS (1924) encontrou grandes variações na concentração de potássio: 520 a 1.150, 620 a 1.120 e 1.860 a 3.260 mg K₂O/litro. A análise de uma variedade cultivada em três solos no Estado de São Paulo, amostrada durante o seu ciclo de maturação, mostrou resultados variando entre 610 a 3.310, 500 a 2.150 e 380 a 4.260 mg K₂O/litro (SERRA, 1973)

O potássio está presente no caldo de cana quase totalmente numa forma iônica, e apresenta-se como um elemento indesejável, pois passa através do processo de purificação (HONIG, 1969), influenciando negativamente na cristalização da sacarose (HONIG & MIGUEL, 1949 e GUPTA & PRASAD, 1968), sendo detectado nas cinzas do açúcar (TU & ONNA, 1960).

O cálcio apresenta-se no caldo de cana quase que totalmente numa forma iônica. PAYNE (1969) achou teores de cálcio variando de 211 a 388 mg CaO/litro. Para uma mesma variedade cultivada no Estado de São Paulo, em três solos, SERRA (1973) encontrou variações de 220 a 440, 250 a 430 e 290 a 610 mg CaO/litro, no decorrer do ciclo de maturação. O cálcio, nos processos de fabricação de açúcar, é um dos principais causadores de incrustações nos evaporadores e cozedores (HONIG, 1969), influenciando tanto na qualidade do melaço produzido, como na qualidade do açúcar (GUPTA & RAMAIAH, 1965b), sendo ainda detectado nas cinzas do açúcar (TU & ONNA, 1960).

Segundo HONIG (1969), grande parte do magnésio presente no caldo de cana, ocorre na forma iônica. SCHROO & SCHMIDT (1954) encontraram valores médios de magnésio no caldo de cana ao redor de 400 mg MgO/litro. Este mesmo autor em Java, considera baixos os teores menores que 100 mg MgO/litro de caldo, normais entre 100 a 250 mg/litro e altos os superiores a 250 mg. No Brasil, SERRA (1973) encontrou concentrações consideradas altas de magnésio para três solos no Estado de São Paulo: 340 a 710, 380 a 720 e 190 a 450 mg MgO/litro, no decorrer do ciclo de maturação.

Na defecação do caldo de cana, o índice de assentamento das impurezas e o volume de borra, podem ser influenciados pela quantidade de magnésio

presente no caldo, o qual promove a coagulação de suspensões grosseiras (DEER, 1945). Todavia, MATHUR (1975) relata que a presença de magnésio diminui a velocidade de decantação e assim recomenda o uso de cal sem magnésio; a precipitação de sais de magnésio só ocorre em pH bastante elevado.

O caldo de cana contém sílica cuja solubilidade é extremamente baixa. A sílica ocorre no estado dissolvido (SiO_2) e num estado coloidal como silicato (SiO_3). A maior parte da sílica coloidal é removida na caleagem a pH 7,0 (MATHUR, 1975).

O teor médio de sulfatos no caldo é de 300-500 mg/litro; algumas vezes pode atingir 2.000 mg/litro. Quando este teor ultrapassa 800 mg/litro é marcante a maior ocorrência de incrustações nos evaporadores. É uma incrustação bastante dura, insolúvel em ácidos e de difícil remoção (MATHUR, 1975).

Todo o nitrogênio presente no caldo ocorre como amônia ou na forma orgânica (CORNELISON, 1944). GEERLIGS (1924) considerou como sendo 360 mg/litro a quantidade média de nitrogênio no caldo de cana e assinala que seu conteúdo pode variar de 180 a 620 mg/litro.

Entre os não-açúcares do caldo, 9 % são proteínas, 9,5 % aminoácidos, 15,5 % amidas de aminoácidos. Os aminoácidos e suas amidas existem no caldo em forma de solução, porém as proteínas são coloidais. Na reação com a cal os aminoácidos e suas amidas formam sais de cálcio que são pouco insolúveis (HARDY citado por WIGGINS, 1969).

BROWNE & BLOUIN (citados por WIGGINS, 1969) dizem que do material nitrogenado presente no caldo de cana, 50 % são representados por aminoácidos e suas amidas. Segundo ZERBAN (citado por WIGGINS, 1969) cerca de 60 % do nitrogênio presente no caldo, não são eliminados no processo de defecação e, portanto, poderiam ser qualificados como indesejáveis, e destes, aproximadamente 50 % podem ser considerados como formados por aminoácidos e suas amidas. A maior parte do nitrogênio total presente no caldo de cana, ocorre na forma de aminoácidos livres e compostos nitrogenados não-proteínas (MEADE, 1963c).

Os ácidos orgânicos presentes no caldo são principalmente o aconítico, glicólico, oxálico, málico, succínico e ácidos tânicos. O teor total destes ácidos depende do estágio de maturação da cana (PERK, 1973).

Os compostos coloridos do caldo de cana compreendem a sacaretina, clorofila, antocianina e polifenóis. Os polifenóis, não são propriamente matérias corantes; os compostos incluídos na classe dos polifenóis ou taninos formam compostos escuros no caldo de cana, tanto pela ação de oxidases como pela formação de compostos férricos. Os polifenóis estão presentes em maior proporção nas gemas, colmos e palmito da cana (PERK, 1973).

A sacaretina é encontrada na fibra da cana, e não é extraída nem pela água nem por solução açucarada, mas sim por líquidos alcalinos, onde de incolor passa a amarela (volta a ser incolor em condições neutras ou ácidas). Essa extração é bastante vagarosa uma vez que a sacaretina e a fibra parecem estar bastante unidas. A sacaretina ocorre no caldo de cana ligada a finas partículas de bagaço em suspensão e dissolve-se um pouco quando o caldo é caleado (PERK, 1973).

Os caldos e o açúcar podem apresentar uma indesejável cor escura devido à formação de compostos solúveis de ferro (na forma férrica) devido à presença de polifenóis, especialmente quando cana imatura ou palmitos são moídos. Assim, desde que esses compostos de ferro são apenas levemente coloridos na forma ferrosa, o SO_2 tem uma ação branqueadora parcial sobre os mesmos (PERK, 1973).

A formação de compostos de ferro são prejudiciais à produção de açúcar branco. Os compostos férricos (Fe_2O_3) são de cor escura enquanto os ferrosos (FeO) são incolores em solução, e no estado cristalino são de cor verde claro (MATHUR, 1975).

O amido é encontrado em todo o colmo, com maior teor no topo e nós. A presença de amido no caldo é indesejável porque seus grânulos são solúveis acima de 70°C e uma vez dissolvido é dificilmente removido na clarificação. Assim, o amido chega à massa cozida e aparece como impureza nos cristais de sacarose, ou seja, a maior parte do amido no açúcar demerara está presente nos cristais, não sendo removido pelos processos de afinação. Nas refinarias, nos xaropes de açúcar redissolvidos, o amido impede a filtração. No açúcar refinado o amido pode ser uma das causas de uma leve floculação que pode ser

observada em refrigerantes. Outros polissacarídeos também são indesejáveis mas em menor grau (PERK, 1973).

O teor de colóides (gomas) presentes no caldo é bastante dependente da quantidade e tipo de ternos de moagem, pressão hidráulica e quantidade de água de embebição. Com baixa extração a quantidade de colóides no caldo é moderada e removida pelos processos usuais de clarificação. A quantidade de colóides é estimada em 0,02-0,29 %. Os colóides retardam a sedimentação e reduzem a capacidade de produção. Canas deterioradas apresentam colóides reversíveis que causam problemas de clarificação. Colóides reversíveis são aqueles que após precipitados podem rapidamente ser dispersados novamente no estado coloidal. Glucanas e frutanas de origem bacteriana têm propriedades reversíveis (MATHUR, 1975).

As partículas coloidais no caldo apresentam uma carga elétrica negativa; estas partículas se repelem mutuamente e assim impedem a sua união. A precipitação pode ocorrer quando a carga iônica é neutralizada ou revertida. Para neutralizar ou reverter a carga, partículas de carga positiva devem ser introduzidas ou deve ocorrer absorção de íons positivos de eletrólitos. A adição de leite de cal introduz cálcio eletrolítico. As partículas de cálcio positivas são atraídas pelas impurezas coloidais negativas. Se a quantidade de cálcio é suficiente, as cargas negativas são neutralizadas, as partículas se juntam e ocorre a floculação (MATHUR, 1975).

A carga das partículas de fosfato de cálcio é negativa. Estas partículas, portanto, não carregam partículas coloidais negativas do caldo por adsorção. O floco de fosfato carrega todas as dispersões grossas as quais têm uma carga muito pequena por unidade de peso; os colóides verdadeiros permanecem em solução (MATHUR, 1975).

Alguns colóides coagulam pela mudança da reação do meio e pelo calor, formando sais insolúveis em seus respectivos pontos isoelétricos. Por exemplo, a albumina é desnaturada e coagulada apenas pelo calor, sendo assim precipitada. Esta ação é parcialmente responsável pela clarificação do caldo. Pectinas são decompostas pela ação de cal e calor e são precipitadas como pectato de cálcio (MATHUR, 1975).

Os colóides no caldo são de dois tipos: liofílicos e liofóbicos. Os liofílicos são principalmente orgânicos e são rapidamente hidratados,

característica esta manifestada pelo entumescimento e alta viscosidade. Os colóides hiofilicos são as pectinas, albuminas, aminoácidos e muscilagens; incluem gorduras, ceras e partículas sólidas. Os hiofóbicos são menos hidratados e constituem dispersões mais instáveis (MATHUR, 1975).

2.2.1. O Fósforo no Caldo de Cana

O fósforo se apresenta no caldo numa forma inorgânica e outra orgânica (GILLET, 1969; HONIG, 1969 e PAYNE, 1969). Na clarificação do caldo é o fósforo inorgânico que reage com a cal adicionada, para formar o fosfato de cálcio (GONZÁLEZ MAIZ, 1942; BLISS, 1947; HONIG, 1960 e IVIN, 1969).

Do fósforo contido no colmo da cana, 95 % apresenta-se como solúvel e a quantidade de fósforo no bagaço é proporcional à do açúcar não extraído; esse fato é válido para o fósforo inorgânico e total, podendo restringir-se a análise do fósforo somente ao caldo extraído numa moenda de laboratório (HONIG, 1960).

A forma orgânica ocorre numa quantidade de cerca de 10 % do fósforo total (PAYNE, 1969). Entre os compostos orgânicos fosfatados destaca-se o papel da lecitina, que é uma substância de natureza lipoidal e de reconhecido efeito emulsificante (HONIG, 1953). Os fosfatos orgânicos têm uma tendência de não se separarem das soluções industriais de açúcar e de passarem ao longo da operação de purificação do caldo, podendo ainda serem detectados nos açúcares refinados (HONIG, 1969).

À medida que a cana amadurece, diminui o teor de fósforo orgânico (GONZÁLEZ MAIZ, 1942). O nível de fósforo orgânico no caldo é, principalmente, uma função do grau de maturação da cana, ou seja, quando a cana está em estágio de crescimento fisiológico, o teor de fósforo orgânico é mais alto; canas em estágio ótimo de maturação apresentam caldos com um teor de fósforo orgânico representado por 25 a 45 mg de P_2O_5 /litro de caldo e, em estágio de crescimento vigoroso, apresentam de 60 a 70 mg/litro; por outro lado, a quantidade de fósforo orgânico no caldo ou na cana de diferentes locais ou variedades, é mais uniforme que a de fósforo inorgânico (HONIG, 1960).

HONIG (1969) diz que somente em condições excepcionais, o teor de fósforo orgânico no caldo chega a 40 mg P_2O_5 /litro.

Em uma variedade de cana cultivada no Estado de São Paulo, em três solos diferentes, SERRA (1973) encontrou valores médios de fósforo orgânico, durante o ciclo de maturação, de 10 a 30, 5 a 30 e 10 a 30 mg P_2O_5 /litro. Para fósforo inorgânico esses valores variam de 110 a 260, 100 a 220 e 100-180 mg P_2O_5 /litro. DELGADO & CESAR (1977) relatam que o teor de fósforo em variedades de cana cultivadas no estado de São Paulo variam entre 80-200 mg P_2O_5 /litro.

GILLET (1969) afirma que nos caldos o teor de P_2O_5 atinge 200-1.000 mg/litro. HONIG (1969), com relação ao teor de P_2O_5 no caldo de cana, cita como sendo baixos aqueles menores que 150 mg/litro; normais entre 150 e 500 mg/litro e altos os maiores que 500 mg/litro.

A importância do teor de P_2O_5 no caldo de cana para produção de açúcar é destacada por vários autores. Vários desses autores citam como sendo de 300 ou 300-350 mg P_2O_5 /litro de caldo, a quantidade mínima que deve estar presente no caldo natural, para obtenção de uma boa clarificação (MEADE, 1963a; HONIG, 1969; PAYNE, 1969 e MATHUR, 1975). BOMONTI & McALLEP (citados por PAYNE, 1969), dizem que alguns caldos dão boa clarificação com um menor teor de P_2O_5 e, por outro lado, a presença de 300 mg P_2O_5 (inorgânico) por litro de caldo, muitas vezes não assegura uma clarificação adequada. SCHROO & SCHMIDT (1954) observaram que um teor mínimo de 200 mg/litro era suficiente.

BLISS (1949b) situa esse teor mínimo entre 250 a 450 mg de P_2O_5 inorgânico por litro de caldo. MATHUR (1975) recomenda a complementação para 600 mg P_2O_5 /litro, visando uma boa clarificação. Segundo IVIN (1969) a quantidade de fósforo inorgânico necessária para a clarificação executada por processos modernos, geralmente é maior do que 200 mg de P_2O_5 por litro de caldo. PERK (1973) adota como regra geral para uma boa clarificação que o teor de fósforo deve estar entre 200 a 300 mg P_2O_5 /litro.

Alguns caldos com conteúdo elevado de P_2O_5 nem sempre clarificam com facilidade (GILLET, 1969). Caldos com alto teor de P_2O_5 , da ordem de 600 a 800 mg/litro, (PAYNE, 1969 e MATHUR, 1975), tendem a formar flocos leves que assentam muito lentamente na decantação do caldo, originando

maiores volumes de lodo sobrecarregando os decantadores e filtros rotativos e ocasionando maiores perdas de açúcar (SCHROO, 1954; KULKARNI, 1965 e PAYNE, 1969), além de requerer um maior consumo de cal (MEADE, 1963b).

Caldos pobres em fósforo, geralmente dão menores quantidades de precipitados e caldos clarificados mais turvos (HONIG & KHAINOVSKI, 1928). Um caldo de cana com baixo teor de fósforo ou com maior teor de não-açúcares, além de poder causar má clarificação, pode provocar a produção de açúcar de muito baixa filtrabilidade, uma vez que esta depende, numa base de 95 % da eficiência da clarificação do caldo (SALINAS, 1945). Há alguns tipos de colóides no caldo que só são removidos pela adsorção ao fosfato de cálcio. Esta é a razão pela qual caldos de baixo teor de fósforo (cerca de 200 mg P_2O_5 /litro) são difíceis de clarificar (MATHUR, 1975).

Uma quantidade adequada de fósforo no caldo de cana assegura, em geral, uma boa floculação dos não-açúcares precipitados, com satisfatório índice de assentamento e um caldo clarificado com mínima turbidez (MIGUEL, 1954; GILLET, 1969; HONIG, 1969 e PAYNE, 1969). O fósforo aumenta o volume de borra, aumenta o consumo de cal, mas por outro lado permite obter caldos mais claros, maior eliminação de colóides, menos sais de cálcio no caldo claro, decantação mais rápida e açúcar de melhor qualidade (MATHUR, 1975).

KLAN (1965) preconizava adição de pequenas doses de fósforo ao caldo para melhorar a clarificação, entre 15-27 mg P_2O_5 /litro. DAVIES (1969) também relatou que a adição de pequenas quantidades de fósforo (30 mg P_2O_5 /litro) é suficiente para a boa resposta quanto à eficiência da clarificação. No Brasil, MENCK (1981) descreve a obtenção de bons resultados industriais com adição média de 30 mg P_2O_5 /litro ao caldo misto.

2.3. Clarificação do Caldo

O objetivo do processo de clarificação é obter um caldo claro, límpido e de reação próxima à neutralidade. Para este propósito são utilizados agentes clarificantes e calor. Sua ação combinada resulta na precipitação de componentes não-sacarose os quais, se não removidos, irão interferir posteriormente no rendimento e qualidade dos cristais de sacarose. A remoção dos componentes indesejáveis do caldo deve ser realizada com a mínima decomposição de sacarose e outros açúcares, evitando a formação de novos compostos não-sacarose (PERK, 1973).

A COPERSUCAR (1986) relaciona os seguintes objetivos básicos da clarificação:

- máxima eliminação de não-açúcares
- máxima eliminação de colóides
- caldos com baixa turbidez
- mínima formação de cor
- máxima taxa de sedimentação
- volume mínimo de lodo
- conteúdo mínimo de cálcio no caldo
- pH do caldo adequado para evitar inversão da sacarose e decomposição de açúcares redutores

Dentre as reações que ocorrem na clarificação por defecação, JENKINS (1966) destaca as seguintes:

- 1 - Coagulação de colóides realizada pelo calor. A extensão de seu efeito é função do pH.
- 2 - A precipitação do fosfato de cálcio é a mais importante reação e esse precipitado é o principal agente clarificante que arrasta a maior parte de matéria coloidal fina e o material em suspensão.

3 - A formação de compostos solúveis de cálcio é indesejável uma vez que aumenta o teor de sais em solução e conseqüentemente ocorre maior formação de melaço.

Entre o caldo caleado frio e o caldo clarificado ocorre uma substancial queda no pH, e geralmente é de uma unidade de pH. Assim, é importante especificar se o pH desejado se refere ao caldo frio caleado ou àquele clarificado. A queda no pH é causada principalmente pela precipitação do fosfato de cálcio que neutraliza vagarosamente uma parte dos íons Ca em solução. Na caleagem a pH elevado ocorre uma maior queda devido à decomposição de açúcares redutores com formação de ácidos orgânicos (JENKINS, 1966).

A HULLETS SUGAR LIMITED (s.d.) chama a atenção para um fato decorrente da clarificação, que é o de praticamente neutralizar o caldo fazendo com que a inversão seja negligível nas operações subseqüentes. Também afirmam que o pequeno aumento na pureza entre o caldo misto e clarificado não é devido à eliminação de não-açúcares, sendo provavelmente devida à precipitação de sílica coloidal cuja presença causa um aumento no Brix do caldo misto. Contudo, MATHUR (1975) correlaciona a eliminação de não-açúcares com um aumento na pureza do caldo misto para o clarificado. Esse aumento depende do processo de clarificação e é da magnitude de 0,75-1,0 unidades na defecação, 1,07-2,0 na sulfitação e de 3-4 na carbonatação. Segundo HUGOT (1977) o aumento na pureza do caldo após a clarificação é de 0,5 a 2,0 pontos.

Segundo HUGOT (1977) para a obtenção de açúcar branco o ideal é um caldo clarificado ligeiramente ácido com pH 6,4-6,6. Este autor cita também que caldos alcalinos (pH 7,5) aumentam em cerca de 20 % o tempo de cozimento em relação a um pH 7,0. A sulfitação deve ser efetuada entre o pH 3,8-4,0 e a caleagem até pH 7,0. Quando o caldo entra nos aquecedores deve estar neutro ou levemente ácido.

Não há valor fixo de pH, estabelecido para uma boa clarificação; o valor mais adequado depende do tipo de caldo e natureza das impurezas. Geralmente é utilizada uma quantidade mínima de cal para dar ao caldo clarificado um pH ligeiramente acima de 7,0 (JENKINS, 1966).

A Figura 2 mostra as inter-relações entre pH do caldo com a inversão da sacarose e degradação de açúcares redutores, bem como com os teores de P_2O_5 e CaO do caldo (HONIG, 1969).

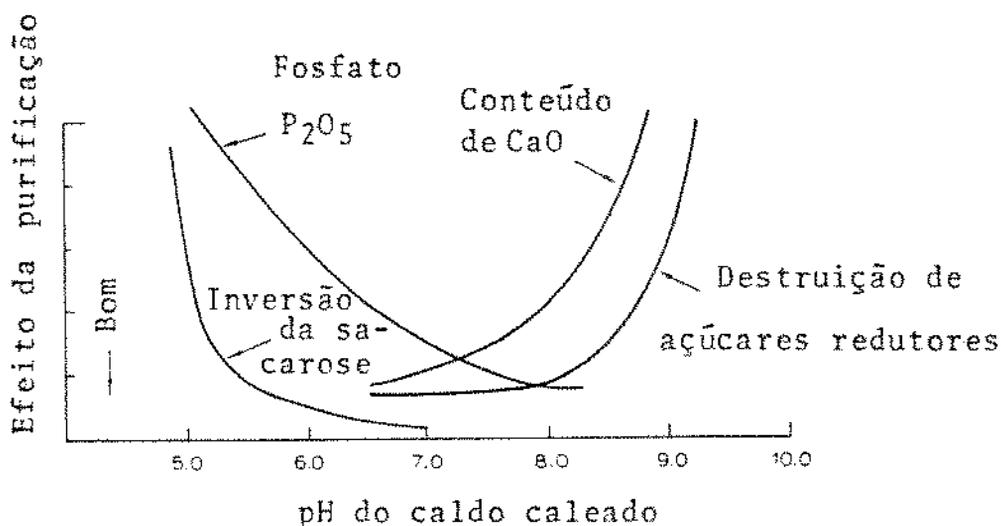


FIGURA 2 - Inter-relações entre o pH e componentes do caldo (HONIG, 1969).

HUGOT (1977) cita que muitas vezes se pode suprimir a sulfitação com adição de fósforo ao caldo. Também afirma que a adição de ácido fosfórico é muito menos honerosa que a sulfitação, causa menor corrosão e diminui as incrustações nos aquecedores e evaporadores.

2.3.1. Sulfitação

A pré-sulfitação tem como vantagem a obtenção de caldo clarificado menos colorido, lodo decantado mais compacto e os benefícios de poder atingir maiores temperaturas na clarificação sem os riscos de decomposição da glucose. Para produção de açúcar branco a sulfo-defecação parece ser o melhor processo (BLISS & MADON, 1946 e MATHUR, 1975).

O processo de defecação simples é apenas usado para produção de açúcar bruto, e processos envolvendo sulfitação são aplicáveis à produção de açúcar branco. Assim, seria lógico assumir que a sulfitação resulta numa melhor purificação do caldo devido à remoção de maior quantidade de componentes não-sacarose. Todavia, poucas evidências são disponíveis para dar suporte a esta suposição e as vantagens da sulfitação sobre a defecação em termos de purificação do caldo deve então ser melhor considerada. Em primeiro lugar, os caldos clarificados sulfitados são em geral mais transparentes e de cor mais clara. Em segundo lugar, há uma evidência de que atingindo maior concentração de Ca^{2+} , o fósforo é completamente precipitado. A cor mais clara do caldo clarificado pode ser considerada a maior vantagem da sulfitação. Por outro lado, a sulfitação está diretamente relacionada com a maior formação de incrustações nos evaporadores (PERK, 1973).

MATHUR (1975) denomina de sulfitação ácida ou pré-sulfitação a operação de tratar o caldo com SO_2 até pH 4,2-4,3, o qual será posteriormente tratado com leite de cal. Também denomina as variantes da sulfitação conforme as condições que se realiza:

- a) sulfitação ácida ou pré-sulfitação;
- b) sulfitação alcalina ou pré-caleagem: quando o caldo é tratado com leite de cal até pH fortemente alcalino e então sulfitado;
- c) sulfitação neutra: pH do caldo durante todo o processo da clarificação é mantido próximo ao ponto neutralidade;
- d) sulfitação dupla: realizada tanto no caldo como no xarope;
- e) sulfitação com caleagem fracionada: a cal é adicionada em frações, antes e após o aquecimento ou sulfitação.

Na sulfitação a frio, com SO_2 gasoso, o caldo é sulfitado até pH 3,8-4,0, sendo a seguir caleado (pH 7,0-7,2), aquecido (100-105 °C) e decantado. O caldo clarificado é de baixa cor mas invariavelmente turvo. A turbidez indica que alguns colóides não foram removidos (MAXWELL, 1916 e DELGADO & CESAR, 1977). MEADE & CHEN (1977) recomenda, para a sulfitação a frio, pH 4,0 ou inferior.

MAXWELL (1916) relata que a sulfitação ácida dá resultados inferiores à sulfitação alcalina. Na prática é possível obter caldos de mesma coloração com os dois métodos, mas a turbidez é maior com a sulfitação ácida o que significa que gomas e pectinas ainda estão em suspensão. A razão provável para a qualidade inferior do caldo pré-sulfitado pode ser que, neste caso, o gás simplesmente se dissolve no caldo até o limite de sua solubilidade, e a acidez resultante limita a quantidade de leite de cal para sua neutralização. Quando a cal é adicionada primeiro, qualquer quantidade de cal pode ser adicionada e o seu excesso será neutralizado pelo gás posteriormente. Assim, neste caso, a quantidade total de cal é maior que na sulfitação ácida. Isto resulta na formação de maior quantidade de sulfito de cálcio que promove maior remoção de não-açúcares.

Tem sido observado que na sulfitação com SO_2 gasoso, antes da caleagem, é formado um precipitado e o líquido é descolorido. Com a subsequente neutralização do caldo com leite de cal, grande parte do precipitado que é formado por matéria orgânica, é redissolvido e simultaneamente o caldo retoma sua cor original. Assim, pode ser concluído que a ação benéfica do ácido sulfuroso tanto do ponto de vista de purificação como de branqueamento, desaparecem com a neutralização do caldo. A única ação útil neste caso, é a de proporcionar maior acidez ao caldo a ser neutralizado com cal, dando formação de sulfito de cálcio. Através da acidificação do caldo com SO_2 , pode ser observado que enquanto a acidez do caldo é preservada, o branqueamento também é mantido (MAXWELL, 1916).

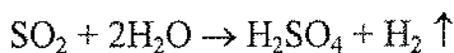
O branqueamento baseado na liberação de hidrogênio reduz substâncias orgânicas, resultando em compostos não-coloridos. O branqueamento é temporário uma vez que a exposição ao ar atmosférico pode oxidar a matéria orgânica conferindo ao caldo sua cor original (MAXWELL, 1916 e MATHUR, 1975).

O ácido sulfuroso é um potente agente branqueador de componentes coloridos originalmente presentes no caldo de cana, além de prevenir ou diminuir a formação de cor em estádios posteriores do processamento (MATHUR, 1975). O branqueamento é dirigido principalmente para transformar alguns compostos de ferro em compostos não-coloridos (DELLEN, 1981). O SO₂ promove a redução de sais férricos (altamente coloridos e formados pela ação do ferro dos equipamentos com os polifenóis do caldo) a compostos ferrosos menos coloridos (MATHUR, 1975).

PERK (1973) aponta a ação inibidora do SO₂ contra a formação de compostos coloridos da degradação de açúcares redutores. Esta inibição seria a causa do efeito inibidor do SO₂ e não a conversão de certos compostos férricos em sais ferrosos pouco coloridos. Foi demonstrado que o SO₂ forma compostos com os açúcares redutores, que se protegem da degradação em pH alcalino. Durante a evaporação do caldo esses sulfitos persistem, numa proporção variável, auxiliando na prevenção de qualquer desenvolvimento subsequente de formação de cor e oxidação pelo ar. Eles são facilmente oxidados para sulfatos, em cuja forma são sempre encontrados nos xaropes e melaços (MAXWELL, 1916):

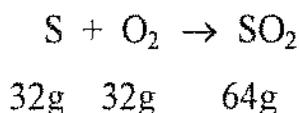


A ação branqueadora é atribuída à liberação de hidrogênio devido à formação de ácido sulfúrico (MAXWELL, 1916):



A ação branqueadora pode também ser obtida pelo uso de outros ácidos, além do ácido sulfuroso. Foi observado que caldos tratados com outros ácidos minerais como o sulfúrico ou fosfórico, mostraram uma melhora na cor do caldo clarificado, mas não na mesma extensão que o ácido sulfuroso. Assim, o ácido sulfuroso, além de sua ação como ácido mineral, tem um efeito branqueador devido as suas propriedades redutoras (MAXWELL, 1916).

Na sulfitação antes da caleagem, o consumo de enxofre vai obviamente depender do pH final desejado para o caldo. Assumindo que o consumo de SO₂ seja de 0,7 g por litro e considerando que uma parte de enxofre (S) produz duas partes de SO₂, temos que 0,35 g de S produz 0,7g de SO₂/litro (MAXWELL, 1916):



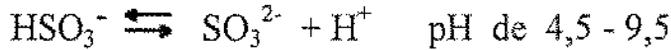
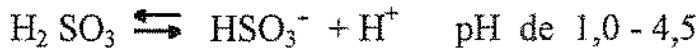
O processo de sulfo-defecação pode ser conduzido através da aplicação de SO₂ em colunas de sulfitação ou em tanques (PERK, 1973). É interessante observar a diferença entre a sulfitação do caldo de cana por injeção de SO₂ gasoso (coluna de sulfitação) e por gás pressurizado (tanques). Usando gás pressurizado o caldo é sulfitado a 1,2 g SO₂/litro, enquanto com injeção de SO₂ atinge apenas 0,7 g/litro (MAXWELL, 1916).

O consumo de enxofre em colunas é bastante menor que no processo em tanques de sulfitação. No processo de sulfo-defecação, com coluna de sulfitação, o SO₂ gasoso é aspirado fazendo o caldo passar por um ejetor. O caldo desce através da coluna e o SO₂ entra pela base, em contra-corrente. O consumo de enxofre nesse sistema é de 270-450 g/t cana (DELLEN, 1981). No Brasil, a COPERSUCAR (1988) relata que o consumo médio de enxofre (S) pode ser estimado entre 250 a 500 g por tonelada de cana.

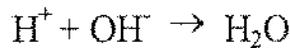
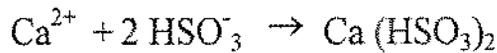
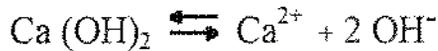
Precipitação e Solubilidade do Ca SO₃

Para explicar o mecanismo da ação precipitadora do SO₂ através da formação do sulfito de cálcio, MARCHÉS (1969) inicialmente mostra a dissociação do ácido sulfuroso a diferentes pH. As curvas mostram que até pH 2,0 a porcentagem de dissociação do H₂SO₃ (ácido sulfuroso) é apenas 50 %. Ao atingir pH 4,5 todo o H₂SO₃ se dissocia em HSO₃⁻. A partir de pH 4,5 começam a aparecer íons SO₃²⁻; a pH 7,0 há praticamente 50 % de dissociação

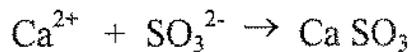
do HSO_3^- resultando em uma solução com 50 % de cada um dos íons HSO_3^- e SO_3^{2-} . A pH 9,5 subsistem apenas íon SO_3^{2-} . As reações são as seguintes:



Portanto, num pH 4,0 ao se iniciar a adição de cal ocorrerá a formação de bissulfito de cálcio (solúvel) e a neutralização dos íons H^+ fazendo com que o pH se eleve.



Continuando a adição de cal o pH se eleva e a partir de pH 4,5 começam a aparecer os íons SO_3^{2-} , havendo a formação de sulfito de cálcio (insolúvel). O sulfito de cálcio é pouco solúvel na água e em soluções açucaradas.



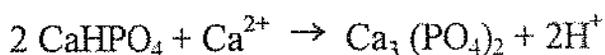
2.3.2. Caleagem

PERK (1973) apresenta uma evolução histórica do método de caleagem. No início do século era praticada caleagem a frio; nestas condições ocorriam sérias complicações em função da formação de dextranas devido à presença de *Leuconostoc mesenteroides*. A partir de 1920 é relatado o uso de um processo que promovia um aquecimento primário do caldo a 50 °C (temperatura mínima na qual o floco de decantação é formado) e o aquecimento secundário na temperatura de ebulição. Na década de 30 foi introduzida a caleagem a 70 °C seguida do aquecimento final até a ebulição; este procedimento foi adotado por muito tempo como um processo universal. Posteriormente foi adotada a modificação de realizar a caleagem a frio (pH 6,5), aquecer a 90 °C, completar a caleagem nesta temperatura e finalmente aquecer a 101-103 °C. Este método tornou-se conhecido como o método da caleagem Fracionada e Duplo-Aquecimento.

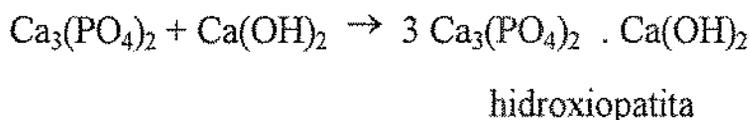
Os processos de caleagem a quente (100 °C) nem sempre resultam em clarificação satisfatória, devido a dois fatores: a dificuldade de manter o pH correto e, o fato do caldo caleado chegar ao tanque de flash do clarificador a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição (PERK, 1973).

Com a adição de leite de cal, à medida que o pH muda de 5,2 para 7,2, há precipitação de uma parte das substâncias originalmente presentes no caldo na forma coloidal (PERK, 1973). O pH levemente ácido (6,8) do caldo clarificado conserva-o com cor mais clara e menos viscoso, com decantação mais fácil e com menor volume de lodo. Praticamente não há risco de inversão da sacarose em condições de leve acidez (MATHUR, 1975).

O leite de cal adicionado reage com o fósforo presente no caldo em apenas alguns minutos quando a temperatura é de pelo menos 100 °C. Esta reação pode ser ilustrada através dos seguintes passos (PERK, 1973):



A precipitação do fosfato tricálcico é praticamente instantânea. Posteriormente ocorre uma reação bem mais lenta (PERK, 1973):



Na caleagem é também formado sulfato de cálcio que tem baixa solubilidade em água mas maior no caldo. Assim, o CaSO_4 é precipitado em pequena proporção na clarificação (PERK, 1973).

A formação de compostos solúveis de cálcio é indesejável uma vez que aumenta o teor de cinzas com maior formação de mel final (melaço). Alguns dos ácidos naturais do caldo formam sais solúveis de cálcio, o que também contribui para o aumento do teor de cálcio no caldo clarificado (JENKINS, 1966).

O teor total de cinzas solúveis no caldo sofre pequena mudança durante a clarificação; a precipitação de fósforo, sílica, magnésio, ferro e alumínio tendem a reduzir o teor de cinzas, enquanto o aumento do cálcio e a diminuição de constituintes orgânicos equilibram este balanço (JENKINS, 1966).

Segundo PERK, (1973), é um fato perfeitamente conhecido que a precipitação das várias formas de fosfato de Ca são os agentes clarificantes mais ativos e que para o sucesso da clarificação o teor de fósforo é extremamente importante. De acordo com DEBEN (1976), o fosfato, em função do pH, aparece em soluções diluídas como H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . As fases de dissociação do ácido fosfórico são as seguintes:



pH 2,5 : 50 % H_3PO_4 e 50 % H_2PO_4^-

pH 5,0 : 100 % H_2PO_4^-



pH 7,5 : 50 % H_2PO_4^- e 50 % HPO_4^{2-}

pH 10,0 : 100 % HPO_4^{2-}



pH 12,5 : 50 % HPO_4^{2-} e 50 % PO_4^{3-}

pH 15,0 : 100 % PO_4^{3-}

MATHUR (1975) relaciona as principais ações e efeitos da caleagem:

- a. neutralização dos ácidos orgânicos livres formando sais orgânicos de cálcio;
- b. reação com o fósforo presente no caldo formando fosfato de cálcio;
- c. a cal se combina com compostos nitrogenados (albuminóides) e gomas, os quais são parcialmente precipitados (50 - 60 % do total);
- d. precipitação parcial de matérias corantes como clorofila e antocianina (pequena porcentagem é eliminada);
- e. a quantidade de cal que não participa das diversas reações permanece no caldo clarificado na forma de CaO solúvel.

Segundo HUGOT (1977) o consumo de cal na clarificação é de 500 a 800 g de CaO por tonelada de cana. Deve ser utilizada a quantidade mínima de cal para conseguir uma boa defecação, pois todo excesso de cal é prejudicial. No Brasil, de acordo com a COPERSUCAR (1988), o consumo médio de cal varia entre 500 a 1.000 g por tonelada de cana.

Com o aquecimento uma parte das proteínas flocula e este floco junto com o precipitado de fosfato de cálcio, adsorve outras partículas como argila,

cera, bagacilho, etc. Além disso o aquecimento posterior acima do ponto de ebulição elimina gases (ar) que impedem a sedimentação de partículas. O caldo caleado deve ser aquecido a 101-103 °C para que ao ser admitido no tanque de flash do clarificador possa expandir e o vapor de flash irá desaerar o caldo (PERK, 1973).

De acordo com HIDI (1969), o sucesso da clarificação depende da completa neutralização das partículas originais carregadas negativamente, pelas partículas positivas de fosfato de cálcio formadas durante a caleagem. Demonstra que a neutralização incompleta dos colóides negativos resulta em caldos turvos, enquanto um excesso de partículas positivas causa dificuldades de sedimentação.

Quando o fosfato de cálcio é precipitado em uma solução aquecida de açúcar refinado, a 16 °Brix, contendo fósforo solúvel e excesso de íons cálcio, o colóide gelatinoso formado sedimenta vagarosamente, deixando uma certa turbidez no sobrenadante por um tempo considerável. Um precipitado idêntico é formado e íons de cálcio são precipitados na presença de excesso de fósforo. O mesmo precipitado mas com uma sedimentação bastante melhor aparece quando o cálcio e fósforo estão em quantidades aproximadamente estequiométricas (HIDI, 1969).

Nas soluções com excesso de cálcio o precipitado formado tem uma carga eletrocinética positiva, enquanto aqueles formados com excesso de íons de fósforo são negativas. Em caldos com baixo teor de fósforo que não clarificam bem, foi possível demonstrar que as partículas em suspensão nesses caldos clarificados turvos apresentam cargas negativas. Neste caso a quantidade de fosfato de cálcio positivamente carregado, formado na caleagem, não é suficiente para a neutralização de todas as cargas negativas do caldo. A adição de um sal solúvel (por exemplo KH_2PO_4), resulta em aumento da quantidade de fosfato de cálcio formada, uma neutralização mais completa das cargas coloidais, e uma redução da turbidez do caldo clarificado (HIDI, 1969).

Sob a ótica do princípio da neutralização de cargas coloidais, é possível melhorar a clarificação de caldos pobres em fósforo, sem nenhuma adição de fósforo, mas simplesmente aumentando a concentração de íons cálcio. A função do cálcio excedente além de aumentar o fosfato de cálcio precipitado, aumenta a carga positiva do fosfato de cálcio formado. Os íons excedentes de

cálcio também diminuem a carga negativa dos colóides originais. Esses três efeitos combinados irão propiciar melhor clarificação. Deve ser lembrado que o íon preferencialmente ligado a uma partícula coloidal exerce uma maior influência na carga dessa partícula; é o caso do Ca^{2+} e HPO_4^{2-} (HIDI, 1969).

É necessário enfatizar que o cálcio excedente não pode ser adicionado na forma de cal. Os íons OH^- excedentes iriam alterar drasticamente o pH e, portanto, alterar as condições. O cloreto de cálcio mostrou boas características para ser adicionado ao caldo antes da caleagem para diminuir cargas negativas e melhorar a clarificação (HIDI, 1969).

Assim, a importância do fósforo na clarificação não é atribuída unicamente à sua concentração ou quantidade que é precipitada, mas o seu papel no balanço das cargas eletrocinéticas é igualmente importante. A adição de fósforo em excesso elevou a turbidez do caldo clarificado em 6 vezes (HIDI, 1969).

HIDI (1969), discute o caso de caldos com baixo teor de cálcio, devido provavelmente a altas concentrações de agentes complexantes não identificados. O caldo clarificado apresenta neste caso um elevado teor de fósforo (0,6-1,5 mmol de fosfato/litro) a pH 7,3-7,9, em contraste com o normal de 0,2-0,4 mmol/litro. A diminuição do cálcio e aumento do fósforo, que permanecem mesmo após a caleagem, diminuem a carga positiva do fosfato de cálcio resultando em clarificação pobre. Neste caso, é característico que a clarificabilidade do caldo dificilmente melhora com a adição do fósforo, mas uma boa resposta é obtida com a adição de cloreto de cálcio.

De mais difícil compreensão é o efeito inibidor do excesso de cargas positivas. Neste caso, a clarificação imperfeita é relacionada a uma baixa velocidade de sedimentação e elevado volume de lodo (HIDI, 1969).

Uma maneira de melhorar a sedimentação de caldos com alto teor de fósforo é a adição de polieletrólitos. Assim, a coagulação é parcialmente substituída pela floculação que é um mecanismo diferente (HIDI, 1969).

O critério comumente usado para avaliar os resultados de uma clarificação são: rápida decantação do precipitado; caldos clarificados com cor clara, livre de turbidez e com pH próximo à neutralidade (7,0) e máxima concentração do lodo decantado (MEADE & CHEN, 1977).

A opinião geral está se colocando contra elevada caleagem do caldo (por ex.: pH 8,8 ou maior). São reconhecidas as desvantagens do excesso de sais solúveis de cálcio, decomposição de açúcares redutores com aumento da cor, e redissolução de compostos nitrogenados. Em resumo o pH ótimo para caleagem do caldo depende de muitas variáveis como a região, variedade e estágio de maturação da cana e outros fatores. Pode-se dizer que uma quantidade mínima de cal que permita obter um caldo claro com um pH próximo a 7 é o mais desejável (MEADE & CHEN, 1977).

2.4. Cor e Turbidez na Fabricação do Açúcar

A quantidade de açúcar perdida por decomposição térmica durante o processo de fabricação de açúcar, pode ser proporcionalmente marginal mas em custo agregado representa uma perda de consequência financeira substancial (KELLY & BROWN, 1978). Mesmo que as reações representem uma pequena perda de sacarose, o aumento na cor pode ser significativo (RIFFER, 1988).

MUNDAY *et al.* (1969) estudaram o processo de clarificação por defecação simples em fábricas australianas e mostraram que através de uma boa clarificação era obtida a remoção de cerca de 40 % da matéria colorida e com má clarificação ocorria um aumento de 30 % na cor do caldo clarificado em relação ao caldo misto. A clarificação é um processo mais efetivo para eliminação de cor coloidal (RIFFER, 1988). A defecação e a adição de fósforo são especialmente eficientes na separação de compostos coloidais ferro-polifenol, de coloração castanho-esverdeado (GILLET, 1969).

PERK (1973) formula uma interessante regra da clarificação operacional que é de manter em valores mínimos os 3 fatores seguintes: temperatura, alcalinidade e tempo. A temperatura é o fator de maior influência: cada 10 °C de aumento, aproximadamente dobra a velocidade de reações com formação de cor. Todavia, como altas temperaturas são inevitáveis, a duração da exposição deve ser reduzida tanto quanto possível (PERK, 1973).

A reação do meio tem grande importância na regulação dos mecanismos de formação de cor. Os dados médios de pH de uma usina brasileira são: caldo

primário 5,42, misto 5,32, sulfitado 4,33, caleado 7,16 e clarificado 6,63; o pH médio do xarope é de 6,16 (MENCK, 1981). Um pH de 7,0 do caldo clarificado irá cair para 6,5-6,8 no xarope devido à reação de sais básicos que formam incrustações (SCHIWECK & STEINLE, 1988)

De importância muito maior que os compostos coloridos originais da cana, é a coloração do caldo pela decomposição de seus constituintes (PERK, 1973).

Durante a evaporação foi observado um aumento relativamente pequeno da cor. Na cristalização foi detectada uma formação significativa de cor, devida principalmente ao cozimento de massas de menor pureza. Também ocorre aumento da cor durante o crescimento de cristais por resfriamento. Em resumo, alterações na cor ao longo do processo parecem ser variáveis e principalmente determinadas pelas condições dos processos de clarificação e cristalização (MUNDAY *et al.*, 1969).

GILLET (1969) apresenta um interessante agrupamento dos compostos coloridos presentes no caldo de cana e na fabricação do açúcar, distribuindo-os nas seguintes classes:

a) Não-açúcares coloridos existentes originalmente na cana

Os não-açúcares coloridos existentes originalmente na cana podem se classificar em 4 grupos principais: clorofilas, xantofilas, carotenos e antocianinas. A clorofila encontra-se em forma de suspensão no caldo e separa-se facilmente na clarificação e forma compostos incolores com íons férricos, e por estas razões tem pouca importância. A xantofila e o caroteno, tal como a clorofila, são insolúveis em água e soluções de água, tendo pouca importância no processo. As antocianinas são solúveis em água e em presença da cal adquire uma cor verde escura, mas não se precipita, exceto em solução fortemente alcalina. Pertence ao grupo dos polifenóis que escurecem ao combinar com sais de ferro. A sulfitação descolore principalmente as antocianinas, com ação temporária. Há variedades que praticamente não apresentam antocianina. A antocianina ocorre principalmente nos pontos de crescimento da cana.

b) Não-açúcares da cana que podem desenvolver cor

O caldo apresenta não-açúcares incolores que por subsequente combinação com outras substâncias formam compostos coloridos. Os principais são os polifenóis e compostos amínicos (aminoácidos e amidas). Os polifenóis reagem com o ferro e o oxigênio para dar origem a compostos de cor

escura, especialmente em soluções alcalinas; entre estes estão incluídos o tanino, as hidroxilas fenólicas da antocianina da casca, e a sacaretina da fibra da cana. Os polifenóis em contato com o ferro das moendas é que conferem a cor verde ao caldo; em ausência de ferro o caldo tem cor marrom devido a sua exposição ao ar.

Entre os aminoácidos destacam-se a asparagina e glutamina com seus respectivos ácidos aspártico e glutâmico. Esses produtos reagem com os açúcares redutores formando compostos coloridos.

c) Não-açúcares coloridos obtidos da decomposição do açúcar

No processo de fabricação a decomposição do açúcar pela ação combinada de calor e reação do meio dão origem ao aparecimento de compostos de cor escura, através dos mecanismos de caramelização, decomposição de açúcares e reação de Maillard. Quando o açúcar (sacarose, glucose ou frutose) é aquecido a cerca de 200 °C se forma um material de cor escura chamado caramelo. A cor dos compostos caramelizados a partir de glucose e frutose é idêntica, mas é sete vezes mais escura que da sacarose. O aumento de temperatura não somente aumenta a quantidade de pigmento formado como também afeta a sua natureza. O efeito do pH foi mais marcante que o da temperatura, sendo a cor dez vezes maior a pH 8,0 do que a 5,9. O caramelo é formado a partir de reações de desidratação e condensação entre açúcares.

A decomposição da sacarose principalmente a temperaturas elevadas e condições ácidas dá origem aos açúcares redutores. Estas hexoses por sua vez, se decompõem sob aquecimento prolongado e condições alcalinas. Os produtos resultantes são de cor marrom e também são formados por ácidos que contribuem para a inversão da sacarose. A frutose decompõe-se mais rapidamente seguida da glucose e depois sacarose. A coloração em soluções ácidas não é tão pronunciada como em soluções neutras. A altas temperaturas os produtos de cor escura formados decompõem-se em produtos secundários que causam uma posterior inversão. O oxigênio aumenta a cor e os sulfitos e cianetos diminuem. Sob condições alcalinas e aquecimento prolongado as hexoses formam diversos ácidos orgânicos: acético, fórmico, láctico, sacarínico, dihidroxibutírico e suas respectivas lactonas. A glucose dá origem à formação de 5-hidroxi-metil-furfural que é um precursor da cor marrom. Sob condições



idênticas a frutose produz 15 % mais de cor do que a glucose e a sacarose se decompõe lentamente.

A reação de Maillard ocorre entre hexoses e aminoácidos. Os aminoácidos reagem ou se condensam com produtos da desidratação da glucose tais como o hidroximetil-furfural, ácido levulínico e ácido hidroximetil-furóico, originando compostos de cor escura. A cor desenvolvida é bem mais intensa na presença de compostos amínicos tais como a asparagina e ácido aspártico. Numa primeira fase do aquecimento os produtos formados apresentam uma cor amarela que logo se tornam marrom. As substâncias de cor marrom escura ou negra que se formam ao final, são melanoidinas típicas.

As melaninas são produtos de cor negra da oxidação enzimática de compostos fenólicos. Sua formação depende da enzima polifenol oxidase. As melaninas são formadas após a picagem e desintegração da cana e durante a difusão (SHORE *et al.*, 1984).

RIFFER (1988) chama a atenção que há uma grande transposição entre os mecanismos de caramelização, reação de Maillard e degradação química. A reação de Maillard pode ocorrer à temperatura ambiente, mas a caramelização ocorre a altas temperaturas. WOLFROM *et al.* (citados por KELLY & BROWN, 1978) concluíram que na faixa de pH de 5 a 8, a 100 °C, a principal reação de formação de cor ocorria entre açúcares redutores e aminoácidos. O ácido glutâmico é bastante reativo, o ácido aspártico é muito pouco reativo e a leucina é completamente não reativa (WEBER, 1977).

MAUCH (citado por SHORE *et al.*, 1984) sugere que a reação de Maillard, que produz melanoidinas, é a principal responsável pela formação de cor na evaporação; na cristalização diversos autores também citam a ocorrência dessa reação. As melanoidinas são produzidas tanto devido à degradação alcalina de hexoses como pela reação de Maillard (CLEARY, 1988).

Caramelo é uma mistura de compostos orgânicos de alto peso molecular (27.000 a 50.000) formado pela ação do calor sobre açúcares, tanto em solução como em forma sólida (KELLY & BROWN, 1978). O caramelo de sacarose é uma mistura complexa de mono, oligo e polissacarídeos, juntamente com substâncias coloridas. As reações são uma mistura de primeira ordem de

desidratação, e de segunda ordem de condensação (RIFFER, 1988). Os caramelos são formados durante a clarificação e também durante a evaporação e cristalização (SHORE *et al.*, 1984). Segundo RAMAIAH & KUMAR (1969), vários pesquisadores detectaram a formação de ácidos orgânicos (com predominância do ácido láctico), durante a caramelização. Assim, o ácido láctico encontrado no melaço é praticamente proveniente da destruição dos açúcares redutores. O caramelo produzido apresenta uma absorção máxima a 415 nm na região visível.

KELLY & BROWN (1978) realizaram ampla revisão sobre a decomposição térmica de hexoses, abordando as alterações em pH básico e ácido. O aumento da acidez, aumenta a velocidade da reação. A pH 6,0 e 100 °C, a velocidade de decomposição da frutose (2 % em solução aquosa) é negligível mas aumenta rapidamente acima de pH 7,5. A velocidade de decomposição da glucose também aumenta com o pH. A glucose apresenta uma maior estabilidade que a frutose sob condições alcalinas, que é refletida na velocidade de formação de produtos coloridos e ácidos. Considerando que a glucose é transformada em frutose sob condições alcalinas, o período de indução pode ser uma consequência do estabelecimento deste equilíbrio (FLEMING *et al.*, 1969). O ferro catalisa a formação da cor a partir da degradação da frutose principalmente em pH 6-8. A pH mais baixo há intensa oxidação de hexoses, mas os produtos são geralmente incolores. Há evidências do envolvimento de compostos fenólicos nestas reações (RIFFER, 1978).

Caldos, xaropes e melaços podem ganhar uma cor escura devido à decomposição dos açúcares redutores em meio alcalino e temperatura elevada. A baixa temperatura são formados produtos de decomposição de menor viscosidade e mais claros, do que acima de 55 °C. A decomposição de açúcares redutores não apenas aumenta a cor do caldo, mas também a quantidade de não-açúcares e diminui a exaustibilidade de melaços (PERK, 1973).

Por razões práticas deve haver uma diferenciação entre decomposição a temperaturas relativamente baixas até 50-55 °C e decomposição a temperaturas mais altas. Sob condições moderadas de temperatura e pH, os produtos de decomposição dos açúcares redutores são principalmente ácidos, os quais em contato com o cal formam produtos incolores ou sais de cor clara; o ácido láctico (lactato de cálcio) é um dos principais produtos (PERK, 1973).

A temperaturas mais elevadas a decomposição de glucose, e em particular da frutose, não é apenas muito mais veloz mas o produto de natureza ácida forma substâncias escuras em contato com a cal. Entre os ácidos formados encontra-se o glucônico, sacárico e oxálico. O caldo de cana normalmente contém pequenas quantidades de ácido oxálico e a presença de incrustações de oxalato de cálcio no último corpo de evaporação é atribuída à decomposição de açúcares redutores (PERK, 1973). Todos os açúcares originaram produtos de decomposição a uma velocidade quantificável acima de aproximadamente 100 °C. Os açúcares redutores são menos estáveis que os não redutores. A sacarose é estável até 130 °C, quando em solução, a velocidade de inversão torna-se significativa (FLEMING *et al.*, 1969).

Sob condições básicas, a inversão da sacarose é o primeiro passo. A seguir ocorre a fragmentação de açúcares originando compostos com 3 carbonos. A formação de caramelos de cor marrom envolve reações de condensação e polimerização entre os vários aldeídos-3C e intermediários cetônicos (SHORE *et al.*, 1984).

O aparecimento de cor durante a degração alcalina de açúcares redutores é precedido pela formação de cromóforos que mostra forte absorção na região ultravioleta (FLEMING *et al.*, 1969). Cor visível foi relatada como maior em soluções inicialmente alcalinas do que naquelas inicialmente neutras ou ácidas (KELLY & BROWN, 1978).

Sob condições ácidas ocorre a inversão da sacarose em glucose e frutose, seguida por reações de desidratação resultando em derivados de furfural, que se decompõem para formar caramelos (SHORE *et al.*, 1984).

RAMAIAH & KUMAR (1969) verificaram que a composição dos produtos finais da degradação independe da hexose original, e que se trata de uma reação de primeira ordem.

Quando a sacarose ou frutose é aquecida sob condições levemente ácidas, os isômeros *cis* e *trans* da 3,4-di-deoxi-glucosulose-3-ene (DGU) são formados através de vários mecanismos. A DGU é o precursor imediato do hidroxi-metil-furfural (HMF). Embora os principais produtos de decomposição do HMF sejam incolores (ácido levulínico e fórmico) (KELLY & BROWN, 1978), ele é um importante precursor de compostos coloridos (RIFFER, 1988).

As reações de escurecimento de qualquer tipo, resultam na formação de polímeros insaturados. Além disso, os precursores desses polímeros usualmente contêm um carbonil ou grupos carbonil potenciais. Por essas razões a

absorbância de soluções de cor marrom não pode ser tomada como uma medida da quantidade de pigmento presente ou da extensão da reação, desde que a absorbância depende do coeficiente de extinção dos vários compostos coloridos e pode aumentar sem a formação de mais compostos, devido a um aumento na insaturação e conjugação (SHORE *et al.*, 1984).

No estágio inicial da reação de Maillard, os produtos ainda incolores compreendem produtos de condensação açúcar-amina. O estágio intermediário consiste de desidratação, fragmentação e degradação, produzindo compostos incolores ou amarelos. O estágio final envolve condensação de aldóis, seguido de polimerização de aldeído-amina e formação de compostos heterocíclicos de nitrogênio que são altamente coloridos (SHORE *et al.*, 1984).

O isolamento de produtos na degradação de açúcares redutores em solução aquosa e também provenientes de açúcar bruto, sugere que os polímeros marrons podem ser derivados de um precursor comum. Os estudos evidenciam que a decomposição da glucose origina uma diceto-hexose como composto intermediário. O precursor colorido propriamente dito é apontado como um di-deoxi tri-cetohexose. Sob condições levemente ácidas a desidratação continua dando origem a 5-hidroxi- metil-furfural (FLEMING *et al.*, 1969)

Os caramelos estão tipicamente presentes no açúcar em pequenas quantidades e tendem a ligar-se à superfície do cristal e podem contribuir substancialmente para a cor da solução (RIFFER, 1988). A presença de impurezas nos cristais de açúcar é atribuída ao fato das impurezas do licor-mãe ficarem confinadas entre as camadas de crescimento dos cristais. Uma vez que os açúcares redutores são uma impureza apreciável no açúcar produzido (0,05 %), eles são lentamente caramelizados, sendo a reação catalizada pelas cinzas do açúcar (RAMAIAH & NEMADE, 1969).

O açúcar branco produzido por processos de carbonatação e sulfitação, desenvolve cor durante seu armazenamento. Este problema foi menor em açúcar sulfitado. Os componentes coloridos são caramelos produzidos devido à caramelização, em baixas temperaturas, dos açúcares redutores presentes como impurezas entre as camadas do cristal de açúcar (RAMAIAH & NEMADE, 1969).

No processo de refino de açúcar a formação de cor é principalmente conseqüência da decomposição de glucose e frutose, sob condições neutras ou levemente alcalinas, a temperaturas pouco acima de 100 °C. A reação com

aminoácidos provavelmente tem uma menor importância, ao contrário das condições de produção de açúcar. A presença de lisina o mais ativo catalisador da reação de Maillard, aumenta em cerca de 2 vezes a velocidade da reação. Na ausência de aminoácidos as rotas das reações de decomposição das hexoses podem ser extremamente complexas (FLEMING *et al.*, 1969). Contudo, YAMANE *et al.* (1969), relatam que os compostos coloridos no açúcar refinado são principalmente as melanoïdinas, produtos da condensação de aminoácidos e açúcares redutores, e produtos de sua decomposição.

O inibidor mais utilizado da reação de Maillard é o dióxido de enxofre ou seus sais. Os mecanismos de sua ação não estão elucidados completamente (FLEMING *et al.*, 1969).

O SO₂ inibe a formação de cor por reações enzimáticas, inibindo a enzima polifenol oxidase (ESKIN *et al.* citados por SHORE *et al.*, 1984). O mecanismo é a ligação do SO₂ à dupla ligação alcênica em um intermediário α - β carbonil insaturado como também ao grupo carbonil, gerando aldeídos sulfonados que são de baixa reatividade, e reações que produzem compostos escuros pela reação de Maillard e de degradação de açúcares invertidos (SHORE *et al.*, 1984).

A inibição da formação de cor por íons sulfito não resulta em redução na velocidade de formação de ácidos. Isto significa que a inibição da formação de cor é improvável ser uma reação reversível. O aumento da absorbância a 265 nm surge a estabilização de um composto intermediário pelo sulfito (FLEMING *et al.*, 1969). A sulfitação, com cerca de 100-150 ppm de SO₂ é realizada em função da quantidade residual de hexoses e daquela que vai ser formada na evaporação. A glucose é ligada ao SO₂ formando um produto de adição não degradável (CLEARY, 1988).

O uso de sulfitos para inibir o escurecimento deve declinar como resultado da ação da FDA sobre resíduos e materiais tóxicos (RIFFER, 1988).

2.4.1. Determinação de Cor e Turbidez

A determinação da cor é utilizada no controle de clarificação do caldo e qualidade do açúcar produzido. Todavia, a cor apresenta dois aspectos na sua

avaliação: um deles é a aparência segundo a visão humana e o outro é o da cor como uma medida das impurezas que causam a aparência visual. Esta ambigüidade requer uma diferenciação cuidadosa entre a cor como uma resposta fisiológica e a cor como uma medida física (MEADE & CHEN, 1977).

Turbidez é geralmente considerada como um aspecto nublado ou opaco de uma solução que não apresentará sedimentação em espaço de tempo razoável. Esta propriedade é de difícil quantificação visual pois depende do tamanho, concentração e cor das finas partículas que causam a turbidez (MEADE & CHEN, 1977).

As soluções utilizadas para determinação da cor devem ser conhecidas e padronizadas quanto a turbidez, pH e concentração. O uso de terra diatomácea em papel de filtro como um meio filtrante é normalmente recomendado. Todavia na filtração de soluções claras é removida uma certa quantidade de cor. Assim a filtração através de kieselguhr é adequada para soluções de coloração escura onde a remoção de uma pequena quantidade de cor não é significativa; contudo, esta filtração é também indicada para soluções levemente coloridas (MEADE & CHEN, 1977). Os componentes da turbidez também podem ser eliminados (juntamente com uma parte da cor) por filtração através de uma membrana de 0,45 micra. Deve ser lembrado que a nefelometria tem muito maior sensibilidade para baixa turbidez do que a atenuação (RIFFER, 1988). GILLET (1969) também é de opinião que a filtragem das soluções antes da determinação de cor é praticamente eficiente no caso de soluções bastante coloridas, onde a retenção de mínimas quantidades de compostos coloridos no filtro tem pouco efeito prático. Para soluções de cor clara, tais como as de açúcares brancos a filtração pode remover pequenas quantidades de material corante; para evitar este problema a determinação de cor pode ser realizada sem filtrar. Cor a 420 nm sem filtrar mostra uma boa correlação com a aparência visual da amostra. A filtração com terra diatomácea (kieselguhr) fornece resultados sem correlação com a cor ou aparência visual (MEADE & CHEN, 1977). O método modificado IV (ICUMSA) recomendava para soluções claras (açúcar branco) que a filtração em terra diatomácea somente deveria ser feita quando a leitura a 720 nm fosse maior do que 10 % daquela efetuada a 420 nm (MEADE, 1967).

Alguns pesquisadores propuseram um procedimento para correção da leitura de cor com relação à turbidez evitando a filtragem, para soluções de açúcar. Este procedimento envolve realizar leituras em dois comprimentos de onda no espectro visível. A leitura na região vermelha (720 nm) representa predominantemente a turbidez, enquanto a leitura na região azul ou violeta (420

nm) representa a cor e turbidez. Para soluções de açúcar foi proposto um fator de correção de 2,0 que multiplica a leitura em 720 nm, antes da sua subtração da leitura a 420 nm. A ICUMSA chegou a preconizar esta metodologia por algum tempo, e ela continua em uso nos E.U.A. como método padrão da National Soft Drink Association (MEADE & CHEN, 1977).

A medida de turbidez também pode ser obtida pela determinação da transmitância ou atenuação antes ou após a filtração; a diferença é uma indicação da turbidez. Outros laboratórios usam as leituras de atenuação a 720 nm como uma medida da turbidez (MEADE & CHEN, 1977).

O termo índice de atenuação (a^*) é utilizado para designar a medida do poder de transmissão no qual a difusão (turbidez) não é desprezível. Para se fazer uma análise completa deve ser determinado tanto o índice de turbidez como o de absorção. Na verdade, a atenuação mede um efeito combinado de absorção e da turbidez (MEADE, 1967). Devido à turbidez de soluções açucaradas, DEITZ (citado por RIFFER, 1988), define a denominação de índice de atenuação para expressar a perda de luz de uma fonte, tanto pela absorção como por difusão.

Determinações a comprimento de onda elevado, como 720 nm, são geralmente realizadas para eliminar a absorção de componentes coloridos, visando a determinação da turbidez por atenuação da luz. Embora alguns compostos coloridos do açúcar sejam coloidais (alguns caramelos de alto peso molecular), uma outra parte desses colóides é devida à complexação de corantes com macromoléculas como polissacarídeos e proteínas.

Visualmente soluções açucaradas variam de quase incolores a tons de âmbar e marrom, até marrom escuro e quase negro. Algumas vezes podem ser notados tons levemente avermelhados ou verdes, mas a cor âmbar/marrom é predominante. A absorção é pequena na região vermelha e amarela do espectro, enquanto aumenta rapidamente na região azul e violeta. A leitura a um comprimento de onda de 420 nm passou a ser recomendada pela ICUMSA, ao invés de 560 nm por proporcionar maiores valores de absorção com melhor sensibilidade instrumental. A absorção a 420 e 560 nm apresentam uma correlação com uma avaliação visual para soluções de açúcar branco. Os componentes coloridos presentes no caldo, xarope e açúcar são sensíveis ao pH, isto é, sua absorção aumenta com o aumento do pH. Há um rápido aumento da absorção na região entre pH 4-9 (MEADE & CHEN, 1977).

A absorbância a 560 nm é tipicamente menor que aquela a 420 nm. A cor visual de soluções açucaradas é geralmente amarela ou amarela laranja e a

maioria dos não-açúcares absorvem principalmente na região violeta a azul, no fim da região UV . Assim uma única medida a 420nm é geralmente suficiente para caracterização da cor do açúcar, mesmo que a maioria do espectro visual esteja excluída (RIFFER, 1988).

Leituras a 560 nm são algumas vezes realizadas para soluções escuras para as quais as leituras a 420 nm ficariam fora da escala, exceto com elevada diluição que poderia introduzir grande erro. Assim, uma vez que a cor visual de 560 nm, violeta, não é naturalmente encontrada em produtos açucarados, o que está sendo medido nesse comprimento de onda é a parte final de um pico com máxima absorção bastante distante de 560 nm. Medidas a 420 e 560 nm obviamente não são comparáveis e assim é preciso especificar um comprimento de onda para cada leitura (RIFFER, 1988).

Muitas vezes é recomendado que a cor de açúcares seja medida na região UV de 270-280 nm onde a maioria dos compostos coloridos exibe máxima absorção. Todavia, sobre o ponto de vista prático, parece preferível caracterizar os açúcares na região visível, uma vez que a aparência visual ao olho humano é a verdadeira base para especificação da cor do açúcar (RIFFER, 1988).

Deve ser observado que as similaridades espectrais das várias frações de compostos coloridos são devidas ao fato de apresentarem grupos carbonil em comum ($\lambda_{\text{máx}}$ 270-285 nm) (RIFFER, 1988).

Com relação ao pH é recomendado o ajuste para um valor de $7,0 \pm 0,2$ se a cor for utilizada para o controle de processo e produto. Esse ajuste é recomendado que seja feito cuidadosamente para evitar sérios erros. Em soluções de açúcar, devido ao seu baixo poder tampão e dificuldade de fazer um ajuste preciso, a determinação da cor de soluções claras são realizadas sem ajuste do pH . Um erro de 0,1 unidades no ajuste do pH padrão de 7,0 resulta em um erro de 5 % ou mais na leitura da cor. Quanto maior o pH mais escura é a cor da solução (MEADE & CHEN, 1977).

RIFFER (1988) comenta que a cor do açúcar é geralmente medida a pH 7,0, devido ser este o pH da maior parte do processamento do açúcar. Todavia, no Brasil pode-se dizer que o pH da maior parte do processo é ao redor de 6,4 a 6,6 (MENCK, 1981).

A dissolução do açúcar em água, devido ao seu caráter levemente ácido, reflete-se em uma queda do pH no solvente (KELLY & BROWN, 1978).

Dados de cor de xarope invertido, a temperatura ambiente, mostram que a cor começa a ser elevada drasticamente a partir de pH 6,0, e a pH 7,0 a cor original foi aumentada em seis vezes (GILLETT, 1969).

MUNDAY *et al.* (1968) relatam detalhadamente a metodologia utilizada para determinação da cor de vários materiais, utilizando a padronização do pH da solução para $7,00 \pm 0,01$, filtração em membrana Millipore 0,3 micron e leitura a 420 nm. Para caldos clarificados, todavia, a determinação de cor foi realizada no pH original (isto é, sem correção), mas com o cuidado de indicar a variação de pH das amostras do mesmo experimento, que foi de 0,3 unidades.

BENNETT *et al.* (1972) determinaram a cor a 420 nm após ajuste das amostras não diluídas para pH 7,5; a cor foi apresentada como índice de atenuação.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para a condução dos testes de clarificação foi utilizado o caldo da variedade de cana-de-açúcar SP 71-1406, proveniente da região de Campinas (SP) com canas colhidas nos meses de novembro e dezembro de 1994. O caldo foi obtido através de moagem em moenda de laboratório.

O caldo obtido foi submetido a uma filtração em algodão para eliminação de impurezas grosseiras, sendo diluído a 14 °Brix que corresponde à concentração adotada para condução dos ensaios. Este caldo foi denominado de caldo misto, para diferenciar daquele obtido da moagem.

O caldo misto utilizado em cada ensaio foi submetido à análise de fósforo inorgânico, através do método de Gomori, segundo técnica descrita por DELGADO *et al.* (1984). Este método utiliza o reagente sulfo-molibdico e o redutor 4-metilaminofenol-sulfato em solução de bissulfito de sódio.

O ácido sulfuroso utilizado para a sulfitação de caldo apresentou um teor de 5,15 % de SO₂ (determinação realizada pelo Centro de Tecnologia da COPERSUCAR). Este reagente foi mantido em frasco fechado e sob refrigeração para evitar possíveis perdas de SO₂. A solução de leite de cal para realização da caleagem do caldo, foi preparada a partir de CaO com uma concentração de 94 g de CaO por litro. Adição de fósforo ao caldo foi realizada a partir de uma solução de ácido fosfórico contendo 70 mg P₂O₅ por litro. Uma solução 0,2 M de ácido cítrico foi utilizada para o abaixamento do pH do caldo, simulando esse efeito do SO₂.

Os experimentos de clarificação do caldo foram realizados em um decantador de laboratório, constituído por uma cuba de vidro dotada de sistema de aquecimento e agitação para manter a água a uma temperatura homogênea, próxima a 100 °C. No banho de água são imersas doze provetas de 250 mL contendo o caldo a ser clarificado; que eram tampadas para evitar perdas por evaporação. Este equipamento foi utilizado por vários autores, entre os quais SILVA Jr. (1976) e SILVA Jr. & SILVA (1976).

Nos experimentos, a caleagem do caldo foi conduzida com a adição do leite de cal preparado, até pH 7,3. A sulfitação do caldo foi conduzida com adição de ácido sulfuroso, até pH 4,0. Tanto na caleagem como na sulfitação, o caldo à temperatura ambiente, era mantido sob agitação contínua e para o controle do pH foi utilizado potenciômetro. Após o tratamento de caleagem ou

sulfo-defecação, o caldo era aquecido a 100 °C, sendo então homogeneizado e transferido para as provetas do clarificador.

Para se reunir as informações num só ítem, o delineamento dos experimentos é apresentado junto a cada ensaio em Resultados e Discussão.

Os experimentos de clarificação foram avaliados através da determinação do índice de atenuação a 420 nm (a^*_{420}) e a 720 nm (a^*_{720}) (MEADE & CHEN, 1977), que se convencionou denominar por cor e turbidez, respectivamente. Também foi anotado o volume de lodo decantado após 60 minutos.

A absorbância foi determinada em espectrofotômetro Beckman DU-70 (o zero foi aferido com água destilada). As amostras para leitura não foram filtradas e foram mantidas no seu pH original de cada experimento, que foi em média $6,4 \pm 0,1$.

O controle do pH também envolveu a determinação do pH do caldo misto e original e do pH do caldo clarificado, em potenciômetro digital Micronal, modelo B 374.

As determinações de sólidos solúveis (°Brix) do caldo foram realizadas em refratômetro Carl Zeiss Jena DDR.

Os reagentes utilizados foram: ácido fosfórico P.A., ACS (85% H_3PO_4 , 62 % P_2O_5); ácido sulfuroso P.A., Reagen; molibdato de sódio P.A., Ecibra ($Na_2 MoO_4 \cdot 2H_2O$); 4-metilamina-fenol-sulfato P.A., Vetec; bissulfito de sódio P.A., Synth; ácido cítrico P.A., Merck e óxido de cálcio P.A., ArtLab.

Os resultados de cor, turbidez e lodo, foram submetidos a análise estatística através da Análise de Variância (teste F) e Comparação das Médias (teste Tukey). Foi utilizado o programa estatístico SAS (SAS Institute Inc. North Carolina).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados e sua discussão, para os diversos ensaios de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.

4.1. Avaliação da Adição de Diferentes Quantidades de Fósforo na Clarificação por Defecação Simples (Ensaio 1).

Este experimento foi realizado para verificar a ação da quantidade de fósforo presente no caldo misto, sobre as características de cor e turbidez do caldo clarificado e volume % de lodo formado em um sistema de defecação simples. Os tratamentos consistiram na adição de P_2O_5 na forma de ácido fosfórico ao caldo misto, conforme mostrado a seguir:

Tratamentos	Fósforo adicionado (mg P_2O_5 /L)	Fósforo total (mg P_2O_5 /L)
A	-	70
B	100	170
C	200	270
D	300	370

O caldo primário utilizado na realização deste ensaio apresentou 25 °Brix, 125 mg P_2O_5 /litro e pH 5,4. Após a diluição para o preparo do caldo misto este apresentou um teor de 70 mg P_2O_5 /litro.

Os resultados obtidos para cor, turbidez e volume % de lodo, estão apresentados na Tabela 4 e Figura 3.

TABELA 4 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação com diferentes níveis de P_2O_5 (Ensaio 1).

Tratamentos	Cor	Turbidez	Volume % de lodo
A ₁	1,886	0,452	2,4
A ₂	1,866	0,443	2,4
A _m	1,876^a	0,448^a	2,4^a
B ₁	0,744	0,091	5,6
B ₂	0,747	0,096	6,4
B _m	0,746^b	0,094^b	6,0^b
C ₁	0,507	0,033	10,4
C ₂	0,497	0,034	12,0
C _m	0,502^c	0,034^c	11,2^c
D ₁	0,505	0,027	16,0
D ₂	0,498	0,025	16,8
D _m	0,502^c	0,026^c	16,4^d

m - média

teste Tukey: letras iguais indicam médias idênticas

dms (5%): 0,033 0,021 2,3

C.V.: 0,74 2,78 5,13

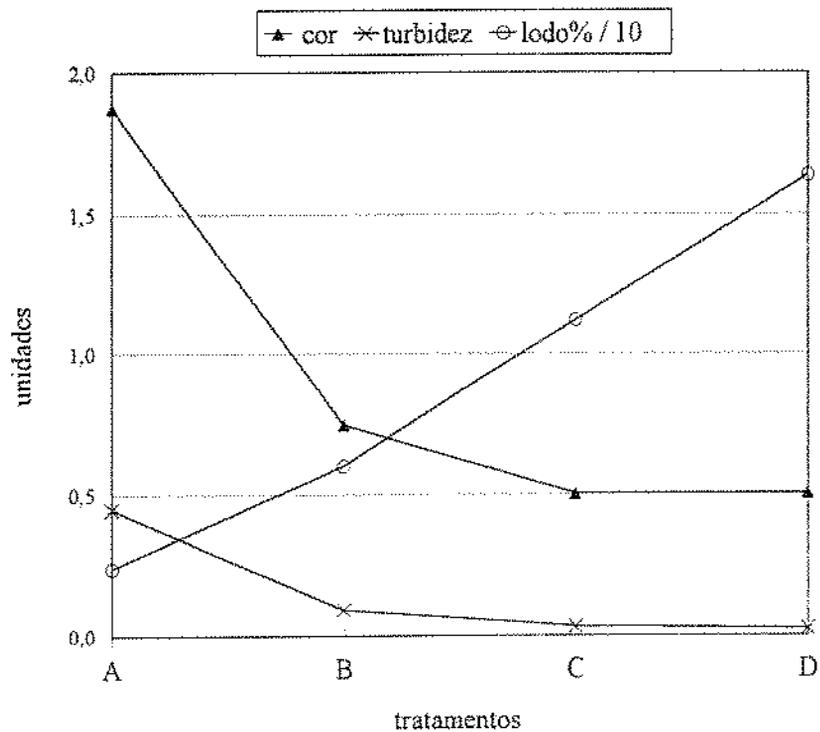


FIGURA 3 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação com diferentes níveis de P_2O_5 (Ensaio 1).

A literatura traz inúmeras referências sobre a ação do fósforo na clarificação do caldo, relatando principalmente a importância de uma concentração mínima de cerca de 300-350 mg P_2O_5 /litro, para obtenção de caldo clarificado de cor clara e límpido (SALINAS, 1945 e 1946; BLISS, 1948 e 1949b; MEADE, 1963a; GUPTA *et al.*; 1965; BAIKOW, 1967; GILLET, 1969; HONIG, 1969; IVIN, 1969; PAYNE, 1969 e MATHUR, 1975).

A adição de fósforo ao caldo de cana é praticada em muitos países ou regiões açucareiras: em Maurício (PARK, citado por DEKKER, 1969), Cuba (MEADE, 1939), Argentina (BLISS, 1948) e Índia (BOSE *et al.*, 1965; GUPTA & RAMAIAH, 1965a e GUPTA *et al.*, 1965). MEADE (1963c) recomenda que a adição de fósforo deve ser suficiente para elevar o teor de P_2O_5 do caldo natural a 300 ou 400 mg/litro.

Em muitas regiões açucareiras tem-se apresentado duas soluções para resolver o problema de refratariedade (má clarificabilidade) dos caldos de cana: aumentar a capacidade dos equipamentos clarificadores (aumentando-se os riscos de perdas por inversão de sacarose) e a adição de agentes químicos que melhoram a decantação (MIGUEL, 1954). As opiniões que se registram na literatura a respeito de aumentar a capacidade dos clarificadores, são de que se deve modificar tal critério e considerar com mais atenção o fator químico-defecante (SALINAS, 1945), e a de que tais recursos mecânicos são meros paliativos de momento e de modo algum constituem-se na eliminação radical da dificuldade (BLISS, 1949a).

Todavia, praticamente toda a bibliografia que trata do assunto, não especifica se o teor mínimo citado para o fósforo, refere-se ao caldo primário ou misto. Deve ser observado que o caldo misto é diluído em relação ao caldo primário, devido ao emprego da embebição na moagem da cana. Outra questão a destacar é que no Brasil as variedades de cana apresentam baixo teor de fósforo.

A cor e turbidez do caldo clarificado foram bastante melhores com a adição de fósforo. Sem a complementação com fósforo o caldo misto, com 70 mg P_2O_5 /litro, apresentou uma má clarificação, com caldo clarificado de cor e turbidez elevadas. A adição de 200 e 300 mg P_2O_5 /litro, proporcionou os melhores resultados, correspondendo a caldos mistos com 270 e 370 mg P_2O_5 /litro. Para essas complementações a cor do caldo clarificado foi idêntica, mas a turbidez foi ligeiramente melhor para a adição de 300 ppm (embora sem diferença estatística).

Observou-se que houve uma perfeita e total correspondência entre as leituras óticas e a aparência visual dos caldos clarificados.

Em experiência industrial realizada em uma usina de açúcar no Estado de São Paulo, MENCK (1981) relata que o teor de fósforo no caldo misto variou entre 140 a 200 mg P_2O_5 /litro, e a complementação foi de apenas 30 mg P_2O_5 /litro. Com essa complementação na forma de ácido fosfórico, a usina produziu maior proporção de açúcar cristal especial.

SILVA Jr. (1976) num trabalho pioneiro no Brasil relata que a adição de 300 mg P_2O_5 /litro fornecem o melhor resultado para cor (a^*_{560}) e turbidez do caldo clarificado; a aplicação de 200 mg P_2O_5 /litro fornecem bons resultados, mas ligeiramente inferiores. A complementação com 100 mg P_2O_5 /litro não proporcionou bons resultados. Esses resultados concordam com os obtidos neste trabalho.

SILVA Jr. (1976) também relata outros efeitos positivos da complementação adequada com fósforo: o teor de açúcares redutores praticamente não se modificou com a adição de fosfatos e o teor de cinzas no caldo clarificado diminui com a aplicação de 300 mg P_2O_5 /litro.

Por outro lado a adição de fósforo em quantidades adequadas, além de propiciar melhor clarificação, quando adicionado ao caldo imediatamente após sua extração contribui para o abaixamento do pH e pode ser um agente auxiliar no controle da contaminação do caldo por bactérias. O abaixamento do pH foi medido e verificou-se que cada 100 mg P_2O_5 /litro adicionados na forma de ácido fosfórico, causava o abaixamento do pH do caldo misto em aproximadamente 0,2 unidades; SILVA Jr. (1976) relata observação idêntica com relação à queda no pH. Assim, uma complementação com 300 mg P_2O_5 /litro deve abaixar cerca de 0,6 unidades no pH do caldo misto, o que poderá ser um importante instrumento no controle bacteriológico do caldo.

O volume % de lodo mostrou elevada dependência em relação ao teor de fósforo no caldo misto. O caldo misto com apenas 70 mg P_2O_5 /litro, sem complementação, mostrou uma clarificação deficiente, com pequena eliminação de colóides demonstrada pelo reduzido volume de lodo sedimentado. Esse resultado confirma a elevada cor e turbidez do caldo clarificado nesse tratamento. Doses crescentes de fósforo complementar resultaram em volumes crescentes de lodo sedimentado. A complementação com 300 ppm resultam em cerca de 46 % mais lodo que com 200 ppm. Essa mesma ação sobre o volume de lodo é comentada por MATHUR (1975).

Em resumo, o caldo com até 170 mg P_2O_5 /litro não clarificou bem. A presença de 270 mg P_2O_5 /litro propiciou uma boa clarificação; mas com 370 mg P_2O_5 /litro os resultados de turbidez foram ainda melhores devido à maior quantidade de colóides sedimentados, como sugere o maior volume de lodo obtido.

4.2. Avaliação da Adição de Diferentes Quantidades de Fósforo e Enxofre na Clarificação por Sulfo-Defecação (Ensaio 2.1 e 2.2)

Este experimento foi realizado para verificar a ação da quantidade de fósforo presente no caldo misto, sobre as características de cor e turbidez do caldo clarificado e volume % de lodo formado, em um sistema de clarificação por sulfo-defecação.

4.2.1. Ensaio 2.1

Os tratamentos consistiram na adição de P_2O_5 na forma de ácido fosfórico e posterior adição de SO_2 na forma de ácido sulfuroso até pH 4,0, conforme mostrado a seguir:

Tratamentos	Fósforo adicionado (mg P_2O_5 /L)	Fósforo total (mg P_2O_5 /L)	Enxofre adicionado (mg SO_2 /L)
A	150	285	98
B	250	385	72
C	350	485	52
D	450	585	30
E	550	685	-

O caldo primário utilizado na realização deste ensaio apresentou 22,5 °Brix, 215 mg P_2O_5 /litro e pH 5,29. Após a diluição para o preparo do caldo misto, este apresentou um teor de 135 mg P_2O_5 /litro.

Os resultados obtidos para cor, turbidez e volume % de lodo, estão apresentados na Tabela 5 e Figura 4.

TABELA 5 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 (Ensaio 2.1).

Tratamentos	Cor	Turbidez	Volume % de lodo
A ₁	0,564	0,048	12,8
A ₂	0,677	0,068	12,8
A_m	0,620^a	0,058^a	12,8^a
B ₁	0,446	0,028	15,2
B ₂	0,417	0,026	16,0
B_m	0,431^{ab}	0,027^a	15,6^{ab}
C ₁	0,402	0,015	16,0
C ₂	0,365	0,011	15,2
C_m	0,384^b	0,013^b	15,6^{ab}
D ₁	0,518	0,018	16,8
D ₂	0,655	0,043	19,2
D_m	0,587^{ab}	0,030^a	18,0^b
E ₁	0,641	0,020	16,8
E ₂	0,654	0,021	16,8
E_m	0,648^a	0,021^{ab}	16,8^b

m - média

teste Tukey: letras iguais indicam médias idênticas

dms (5%): 0,254 0,042 3,8

C.V.: 10,71 31,97 5,44

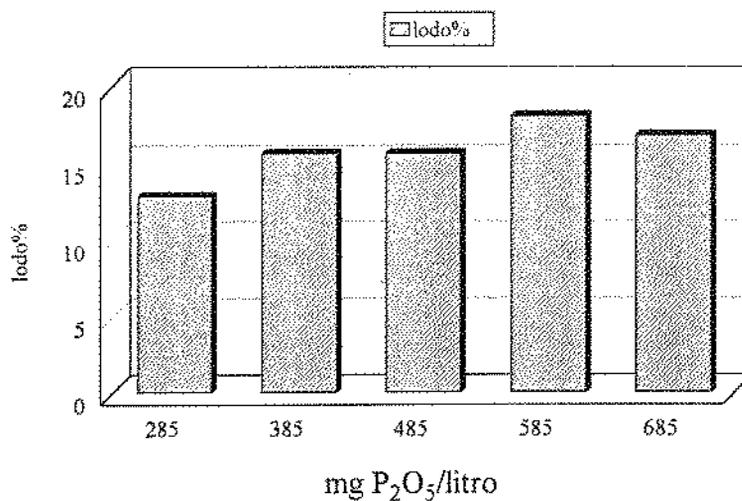
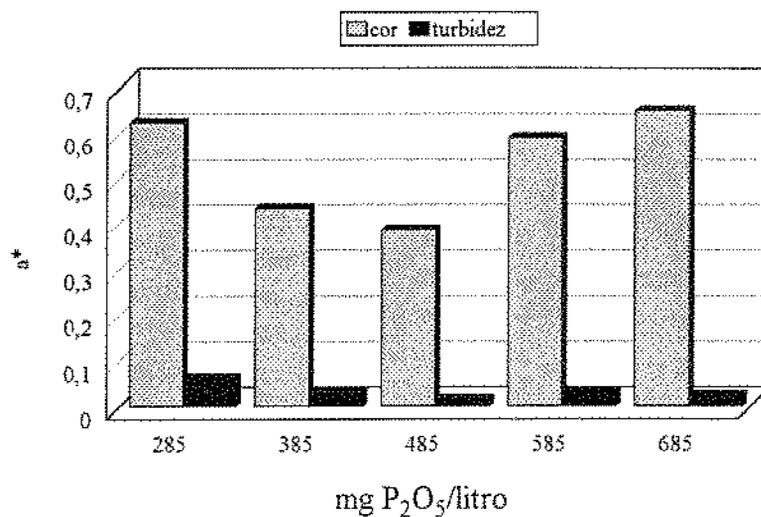


FIGURA 4 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfodefecação com quantidades variáveis de P₂O₅ e SO₂ (Ensaio 2.1).

O caldo misto com 285 mg P_2O_5 /litro (tratamento A), apresentou um caldo clarificado de cor relativamente elevada com a^*_{420} de 0,620; a turbidez também se mostrou relativamente elevada com a^*_{720} de 0,058. Esse tratamento, mesmo com elevado teor original de P_2O_5 e elevada aplicação de SO_2 (98 mg/litro), não propiciou bons resultados. O volume % lodo foi o menor dentre os tratamentos.

A elevação do teor de fósforo no caldo misto até 485 mg P_2O_5 /litro (tratamento C), com conseqüente redução da adição de SO_2 , permitiu obter caldo clarificado de melhor qualidade. Nesse nível de P_2O_5 , a cor apresentou a^*_{420} de 0,384 e a turbidez a^*_{720} de 0,013. Neste tratamento a aplicação de SO_2 (52 mg/litro) foi menor que nos tratamentos A e B. Esses resultados mostram que o fósforo foi o elemento limitante para obtenção de uma melhor clarificação. Outros pesquisadores também já apontaram a obtenção de boa clarificação com teores relativamente elevados de fósforos: 250-450 mg P_2O_5 /litro (BLISS, 1949b), e complementação com 600 mg P_2O_5 /litro (MATHUR, 1975).

Teores mais elevados ainda de fósforo no caldo misto, de 585 e 685 mg P_2O_5 /litro (tratamento D e E), resultaram em piora da clarificação. O tratamento D teve uma pequena sulfitação (30 mg SO_2 /litro) e o tratamento E não comportou a adição de SO_2 em virtude do ácido fosfórico adicionado já ter sido suficiente para baixar o pH do caldo para 4,0. GILLETT (1969) também observou que caldos com teores elevados de fósforo não clarificam com facilidade. SCHROO (1954), KULKARNI (1965) e PAYNE (1969) também confirmam este problema relatando que caldos com alto teor de fósforo (600-800 mg P_2O_5 /litro) tendem a formar flocos leves que sedimentam lentamente.

No tratamento D, as repetições mostram que uma delas apresentou baixa turbidez e a outra não. Este resultado pode ser atribuído aos flocos leves formados devido ao alto teor de P_2O_5 , os quais causam instabilidade no sistema.

Os resultados mostram que o caldo misto com 285 mg P_2O_5 /litro apresentou um menor volume de lodo, que com a elevada turbidez indica uma sedimentação apenas parcial dos colóides do caldo. Por outro lado, os caldos mistos com 585 e 685 mg P_2O_5 /litro, mostraram um maior volume de lodo, o que também foi descrito por SCHROO (1954), KULKARNI (1965) e PAYNE (1969); neste caso os maiores volumes de lodo nem sempre resultam em melhor turbidez (ou cor), significando provavelmente que a causa do maior volume de lodo é a diminuição de sua densidade.

Com base nesses resultados pode ser observado que o efeito do SO_2 é dependente de uma boa clarificação, obtida com a adição adequada de fósforo; ou seja, o efeito positivo de maiores quantidades de SO_2 depende de uma quantidade adequada de P_2O_5 que assegure uma boa clarificação.

Por outro lado, os resultados também indicam a possibilidade de maior e mais adequada complementação com P_2O_5 com menor consumo de SO_2 . O caldo misto complementado e apresentando 485 mg P_2O_5 /litro, apresentou excelente clarificação, com adição de apenas 52 mg SO_2 /litro, que equivale a um consumo de cerca de 25 g de enxofre por tonelada de cana. Este resultado mostra que o consumo médio no Brasil, de 250-500 g de enxofre por tonelada de cana (COPERSUCAR, 1988), provavelmente pode ser bastante reduzido não só em razão de menores perdas no sistema, mas também pela menor sulfitação efetiva do caldo. HUGOT (1977) cita que muitas vezes se pode suprimir a sulfitação com adição de fósforo ao caldo.

Em resumo, a complementação com fósforo até 485 mg P_2O_5 /litro no caldo misto e adição de 52 mg SO_2 /litro, propiciou a melhor clarificação.

4.2.2. Ensaio 2.2

Os tratamentos consistiram na adição de P_2O_5 na forma de ácido fosfórico e SO_2 na forma de ácido sulfuroso. As quantidades de fósforo foram adicionadas antes ou após a sulfitação. No primeiro caso havia um abaixamento no pH do caldo misto proporcional à quantidade de ácido fosfórico, e assim a sulfitação, até pH 4,0, era realizada com a adição de diferentes quantidades de ácido sulfuroso. Os tratamentos são seguintes:

Tratamentos	Fósforo adicionado (mg P_2O_5 /L)	Fósforo total (mg P_2O_5 /L)	Enxofre adicionado (mg SO_2 /L)
A	-	75	100
B (após)	125	200	100
C (antes)	125	200	73
D (após)	250	325	100
E (antes)	250	325	46

O caldo clarificado primário utilizado na realização deste Ensaio apresentou 23,5 °Brix, 125 mg P_2O_5 /litro e pH 5,11. Após sua diluição para 14 °Brix para o preparo do caldo misto, o teor de fósforo ficou 75 mg P_2O_5 /litro.

Os resultados obtidos para cor, turbidez e volume % de lodo, estão na Tabela 6 e Figura 5.

O caldo sem complementação com fósforo (tratamento A), com apenas 75 mg P_2O_5 /litro, e adição de 100 mg SO_2 /litro, mostrou uma clarificação totalmente insatisfatória, com cor e turbidez elevadas e praticamente quase sem lodo decantado (1,6 %).

TABELA 6 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com adição de quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 , em função da ordem de colocação dos mesmos (Ensaio 2.2).

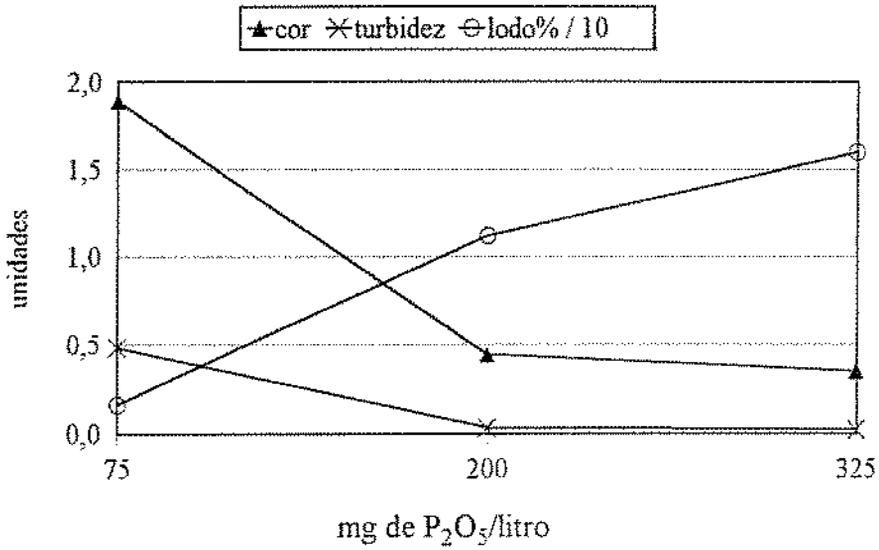
Tratamentos	Cor	Turbidez	Volume % de lodo
A ₁	1,887	0,480	1,6
A ₂	1,888	0,483	1,6
A_m	1,888^a	0,482^a	1,6^a
B ₁	0,459	0,034	8,0
B ₂	0,424	0,030	14,4
B_m	0,442^c	0,032^{bc}	11,2^{bc}
C ₁	0,510	0,041	5,6
C ₂	0,513	0,040	8,8
C_m	0,512^b	0,041^b	7,2^{ab}
D ₁	0,345	0,020	13,6
D ₂	0,348	0,020	18,4
D_m	0,347^d	0,020^d	16,0^c
E ₁	0,427	0,023	12,0
E ₂	0,437	0,025	14,4
E_m	0,432^c	0,024^{cd}	13,2^{bc}

m - média

teste Tukey: letras iguais indicam médias idênticas

dms (5%):	0,056	0,009	7,62
C.V.:	1,75	1,62	17,44

Sulfitação antes da adição de fósforo



Adição de fósforo antes da sulfitação

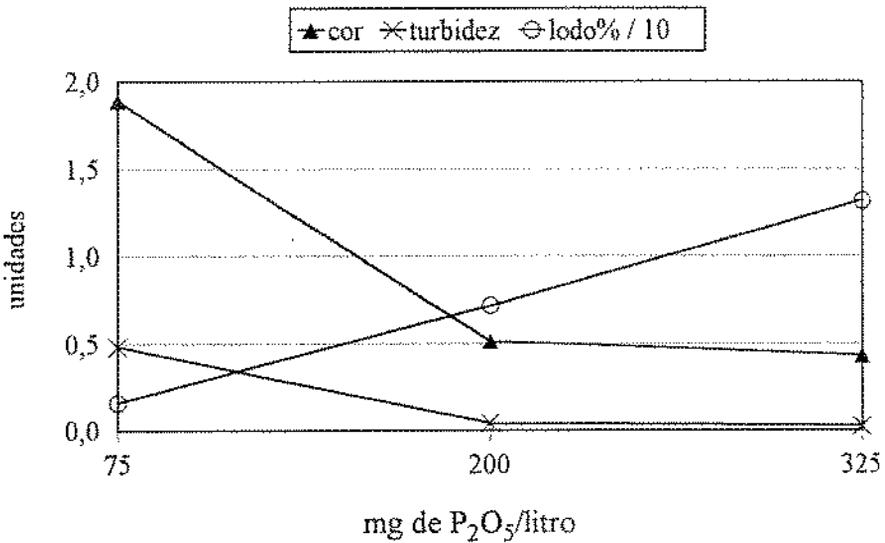


FIGURA 5 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfodefecação com quantidades variáveis de P_2O_5 e SO_2 , em função da ordem de colocação dos mesmos (Ensaio 2.2).

Com a complementação de 125 mg P_2O_5 /litro, antes e após a sulfitação, a adição de SO_2 correspondeu a 73 e 100 mg SO_2 /litro, respectivamente. A adição de 100 ppm SO_2 forneceu melhores resultados, uma vez que propiciou um caldo clarificado com menor cor e tendência de menor turbidez e maior volume % de lodo.

A complementação com 250 mg P_2O_5 /litro antes e após a sulfitação, por sua vez, correspondem à adição de 46 e 100 mg SO_2 /litro. O comportamento do SO_2 foi similar, ou seja, a adição de 100 ppm causou efeitos semelhantes.

Todavia, pode ser observado que o tratamento E mostrou a mesma eficiência que o B, isto é, um maior teor de P_2O_5 compensou o efeito de um menor teor de SO_2 . O tratamento E, onde a adição de SO_2 foi 50 % menor, apresentou tendência de menor turbidez. Esses resultados confirmam a maior importância e efeito do fósforo na clarificação, tendo o SO_2 uma ação complementar.

Nos tratamentos B e D, onde a adição de SO_2 foi maior (em relação aos tratamentos C e E, respectivamente), verifica-se que houve maior volume de lodo sedimentado. Observando os resultados de turbidez, vê-se que este maior volume de lodo não causou redução na turbidez, o que leva a admitir que o uso do SO_2 provoca uma diminuição da densidade do lodo.

Em resumo, a complementação até 325 mg P_2O_5 /litro no caldo misto, resultou em melhor clarificação. Nesta concentração de fósforo, a adição de 100 mg SO_2 /litro também resultou em melhor clarificação (consumo equivalente a 50 g de enxofre por tonelada de cana).

4.3. Avaliação da Sulfitação (Ensaio 3)

Este experimento com e sem complementação de fósforo foi realizado para avaliar o efeito da adição de SO_2 (ácido sulfuroso), comparando-se com tratamentos com o uso de ácido cítrico (visando o abaixamento do pH simulando o uso de SO_2), e com tratamentos de defecação simples.

Os tratamentos consistiram na adição de P_2O_5 na forma de ácido fosfórico, adição de SO_2 na forma de ácido sulfuroso e adição de ácido cítrico. A complementação com fósforo foi realizada antes da adição de enxofre e ácido cítrico.

Tratamentos	Fósforo adicionado (mg P_2O_5 /L)	Fósforo total (mg P_2O_5 /L)	Enxofre adicionado (mg SO_2 /L)	Ácido cítrico adicionado (mg/L)
A	-	80	-	-
B	-	80	100	-
C	-	80	-	294
D	200	280	-	-
E	200	280	52	-
F	200	280	-	143

O caldo primário utilizado na realização deste ensaio apresentou 23 °Brix, 130 mg P_2O_5 /litro e pH 5,29. Após a diluição para o preparo do caldo misto, este apresentou um teor de 80 mg P_2O_5 /litro.

Os resultados obtidos para cor, turbidez e volume % de lodo estão apresentados na Tabela 7 e Figura 6.

TABELA 7 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação e sulfo-defecação, para avaliação do emprego de P_2O_5 , SO_2 e ácido cítrico (Ensaio 3).

Tratamentos	Cor	Turbidez	Volume % de lodo
A ₁	2,252	0,577	2,4
A ₂	2,293	0,577	1,6
A_m	2,273^a	0,577^a	2,0^a
B ₁	1,627	0,320	3,2
B ₂	1,650	0,330	2,4
B_m	1,639^b	0,325^b	2,8^a
C ₁	1,619	0,309	1,6
C ₂	1,572	0,295	2,4
C_m	1,596^b	0,302^b	2,0^a
D ₁	0,607	0,036	10,4
D ₂	0,610	0,037	11,2
D_m	0,609^c	0,037^c	10,8^b
E ₁	0,430	0,020	12,0
E ₂	0,445	0,023	15,2
E_m	0,438^d	0,022^c	13,6^b
F ₁	0,596	0,036	11,2
F ₂	0,623	0,037	12,8
F_m	0,610^c	0,037^c	12,0^b

m - média

teste Tukey: letras iguais indicam médias idênticas

dms (5%): 0,093 0,024 4,6
 C.V.: 1,82 2,56 14,91

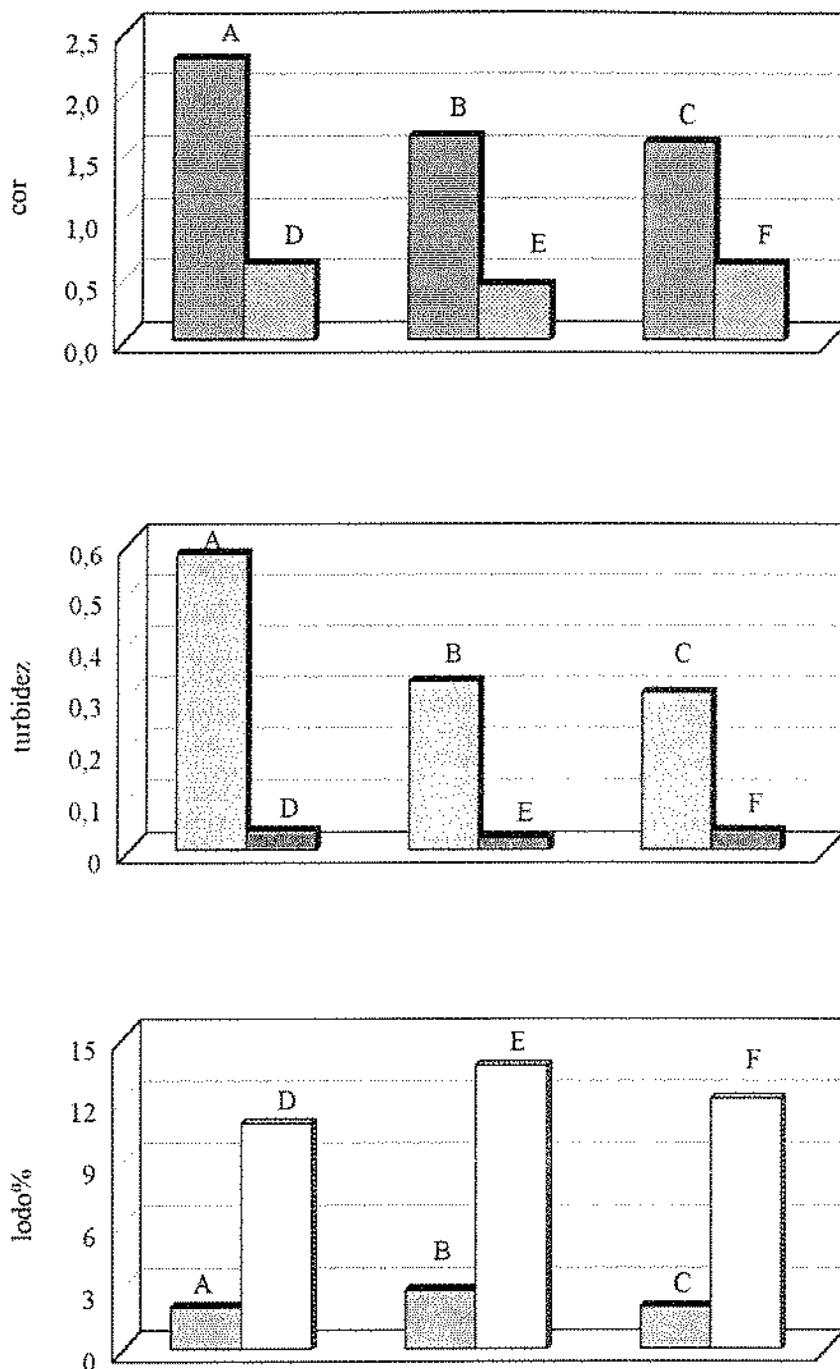


FIGURA 6 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por defecação e sulfo-defecação, para avaliação do emprego de P_2O_5 , SO_2 e ácido cítrico. Tratamentos: A - controle; B - SO_2 ; C - ácido cítrico; D - P_2O_5 ; E - $P_2O_5 + SO_2$ e F - $P_2O_5 +$ ácido cítrico (Ensaio 3).

Nos tratamentos, B e C, sem complementação com fósforo, os caldos mistos com 80 mg P_2O_5 /litro, praticamente não clarificaram. O tratamento A, de defecação simples foi o pior, com cor e turbidez apresentando os valores mais elevados do ensaio e baixo volume % de lodo decantado. O tratamento B, de sulfo-defecação apresentou resultados similares ao C que não recebeu SO_2 mas teve o pH abaixado para 4,0 com ácido cítrico.

O resultado semelhante entre os tratamentos, B e C, mostra uma ação similar entre o SO_2 e o ácido cítrico que foram os únicos agentes clarificantes utilizados naqueles tratamentos. Nos tratamentos com emprego também de complementação com fósforo, aquela ação foi totalmente encoberta pela elevada eficiência deste elemento como agente clarificante.

Uma possível explicação é a ação branqueadora exercida por íons H^+ , fornecidos pelo ácido sulfuroso ou ácido cítrico. Deve-se observar que o volume % de lodo foi estatisticamente idêntico para os tratamentos A, B e C, com ligeira elevação para o B onde foi utilizado SO_2 , devido à possível contribuição da formação de sulfito de cálcio.

A complementação com fósforo, tratamentos D, E e F, mostra a elevada eficiência desse elemento na clarificação, especialmente em combinação com o uso de SO_2 . O tratamento D, apenas com complementação de fósforo (defecação simples) teve resultados estatisticamente idênticos ao tratamento F que também recebeu a adição de ácido cítrico. O tratamento E, de sulfo-defecação apresentou os melhores resultados do ensaio, com valor de cor mais baixo, tendência de menor turbidez e maior volume % de lodo formado. Assim, o SO_2 parece contribuir para uma maior sedimentação de colóides (menor turbidez e maior volume de lodo).

Deve ainda ser lembrado que a sulfitação ocorreu após a complementação com fósforo ao caldo. Assim, a necessidade de SO_2 para abaixar o pH até 4,0 foi reduzida pela adição preliminar do ácido fosfórico. Desta forma o emprego do caldo misto complementado a 280 mg P_2O_5 /litro e sulfitado com 52 mg SO_2 /litro forneceu o melhor resultado de clarificação neste ensaio. A concentração de 52 mg SO_2 /litro equivale a um consumo de apenas 25 g de enxofre por tonelada de cana.

4.4. Avaliação da Quantidade de SO₂ na Clarificação (Ensaio 4)

Este ensaio foi realizado com a adição inicial ao caldo de ácido sulfuroso e/ou cítrico, até um pH de 4,0. A seguir foi adicionado o ácido fosfórico para uma complementação de 300 mg P₂O₅/litro, obtendo-se então um pH final de 3,6 antes da caleagem.

Os tratamentos consistiram na adição P₂O₅ na forma de ácido fosfórico, SO₂ na forma de ácido sulfuroso e adição de ácido cítrico.

Tratamentos	Fósforo adicionado (mg P ₂ O ₅ /L)	Fósforo total (mg P ₂ O ₅ /L)	Enxofre adicionado (mg SO ₂ /L)	Ácido Cítrico adicionado (mg/L)
A	300	450	-	336
B	300	450	25	294
C	300	450	57	210
D	300	450	82	126
E	300	450	115	42
F	300	450	193	-

O caldo primário utilizado na realização deste ensaio apresentou 23,5 °Brix, 260 mg P₂O₅/litro e pH 5,11. Após a diluição a 14 °Brix para o preparo do caldo misto, este apresentou um teor de 150 mg P₂O₅/litro.

Os resultados obtidos para cor, turbidez e volume % de lodo estão apresentados na Tabela 8 e Figura 7.

O tratamento A, sem SO₂ foi o que apresentou a pior clarificação. Pode-se dizer que a qualidade do caldo clarificado foi melhorando com a adição crescente de SO₂ até 115 mg SO₂/litro (tratamento E); a adição de 193 mg SO₂/litro (tratamento F) forneceu resultados similares ao tratamento E.

TABELA 8 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfo-defecação com quantidades variáveis de ácido cítrico e SO_2 adicionados (Ensaio 4).

Tratamentos	Cor	Turbidez	Volume % de lodo
A ₁	0,787	0,049	16,0
A ₂	0,858	0,065	18,4
A_m	0,822^a	0,057^a	17,2^a
B ₁	0,736	0,041	16,0
B ₂	0,678	0,034	18,4
B_m	0,707^{ab}	0,038^{ab}	17,2^a
C ₁	0,657	0,034	16,0
C ₂	0,654	0,033	20,8
C_m	0,655^{bc}	0,034^{ab}	18,4^{ab}
D ₁	0,707	0,042	13,6
D ₂	0,670	0,041	16,0
D_m	0,688^{abc}	0,041^a	14,8^a
E ₁	0,558	0,034	13,6
E ₂	0,567	0,031	19,2
E_m	0,563^c	0,032^b	16,4^a
F ₁	0,566	0,026	20,0
F ₂	0,591	0,030	23,2
F_m	0,579^{bc}	0,028^b	21,6^b

m - média

teste Tukey: letras iguais indicam médias idênticas

dms (5%): 0,138 0,024 4,2

C.V.: 4,84 14,79 5,63

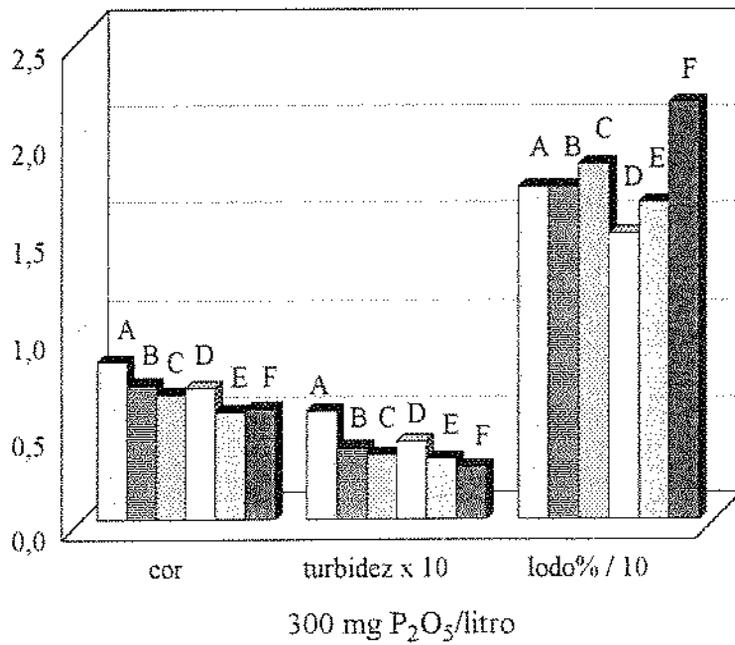


FIGURA 7 - Resultados obtidos para cor (a^*_{420}) e turbidez (a^*_{720}) do caldo clarificado, e volume % de lodo, na clarificação por sulfodefecação com quantidades variáveis de ácido cítrico e SO₂ (Ensaio 4).

O tratamento D apresentou um comportamento anômalo, com uma turbidez relativamente elevada e baixo volume de lodo. Esse resultado sem uma explicação plausível, não foi considerado na discussão, sendo atribuído a alguma interferência não controlada.

A adição de uma quantidade elevada de SO_2 de 193 mg SO_2 /litro (tratamento F) equivalente a cerca de 100 g de enxofre por tonelada de cana, causou uma significativa elevação no volume % lodo, com uma média de 21,6 % comparado à média de 16,8 % dos demais tratamentos.

O tratamento E propiciou a obtenção de um melhor caldo clarificado, com uma complementação de 300 mg P_2O_5 /litro e 115 mg SO_2 /litro (55 g de enxofre por tonelada de cana). A aplicação de maior quantidade SO_2 não melhora a qualidade do caldo clarificado, além de aumentar o volume de lodo sedimentado.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e de sua discussão, as seguintes conclusões são apresentadas:

- a- a complementação com fósforo de modo a se obter altos níveis desse elemento no caldo misto, da ordem de 325 a 485 mg P_2O_5 /litro (média de 400 ppm), resultou em caldos clarificados por defecação simples e sulfo-defecação, com cor mais clara e menor turbidez;
- b- a complementação visando elevados teores de fósforo no caldo misto contrasta com o relato de vantagens significativas na clarificação, devido a adição de pequenas quantidades desse elemento;
- c- na clarificação por sulfo-defecação, a adição de SO_2 mostrou ação no sentido de aumentar o volume de lodo, devido a diminuição de sua densidade;
- d- bons resultados de clarificação por sulfo-defecação, com quantidades ideais de fósforo, foram obtidos com a adição de 52 a 104 mg SO_2 /litro de caldo misto, o que equivale a um consumo de apenas cerca de 25 a 50 g de enxofre por tonelada de cana.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. BAIKOW, V. E. **Manufacture and refining of raw cane sugar.** Amsterdam, Elsevier, 1967, 453p.
02. BENNETT, M. C.; GARDINER, F. J.; ABRAM, J. C.; RUNDELL, J. T. The talofloc decolorization process. In: Cong. Int. Soc. Sug. Cane Technol. 14., Baton Rouge, 1971. **Proceedings...** Baton Rouge, 1972. p. 1569-1588.
03. BLISS, L. R. La cinetica de la sedimentacion del jugo de la caña. **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana, 21:217-229, 1947.
04. BLISS, L. R. The routine control of phosphates in juice clarification. **Int. Sug. J.**, Manchester, 50(596):205-207, 1948.
05. BLISS, L.R. Los Jugos refratarios desde el punto de vista agricola, **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana. 23:35-57, 1949a.
06. BLISS, L.R. Los Jugos refratarios desde el punto de vista fisicoquimico, **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana. 23:209-228, 1949b.
07. BLISS, L. R. & MADON, P. **Sugar and alcohol techniques.** Casa Publicadora Batista, 1946. 163p.
08. BOSE, S.; GUPTA, K. C.; MUKHERJEE, S.; SHRIVASTAVA, A. N. Studies on the use of flocculating agents during sugarcane juice clarification. Part VI. Trial of Separan AP-30 in sugar factories. **Proc. Sug. Technol. Ass. India**, Nawalgany, 33:11-19, 1965.

09. CLEARY, M. Carbonation process in beet sugar manufacture. In: CLARKE, M. A. & GODSHALL, M.A. **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Amsterdam, Elsevier, 1988. cap.3, p. 20-34 (Sugar Series, 9).
10. COPERSUCAR. Garantia de qualidade e plano de qualidade de açúcar cristal. In: **Anais do V Seminário Copersucar de Garantia de Qualidade - Açúcar Cristal**. Piracicaba, 1986.
11. COPERSUCAR. **Fundamentos do processo de fabricação de açúcar e álcool**. Piracicaba, 1988. p.1-12 (Série Industrial, 20).
12. CORNELISON, A. H. Vegetative differences influence the composition of sugarcane. **Hawaii Plrs. Rec.**, Honolulu, 48(2):125-164, 1944.
13. DAVIES, J. G. Tecnologia del proceso de clarificación. In: HONIG, P. **Principios de tecnología azucarera**. México, Continental, 1969. cap.14, p. 465-500.
14. DEBEN, J. G. The chemistry of calcium phosphate precipitation in cane juice clarification. **Int. Sugar J.**, 88(925):3-7; 88(926):35-39; 88(927):73-75; 1976.
15. DEER, N. Precipitation of magnesia as an aid to settling. **Int. Sug. J.**, Manchester, 47(562):269-271, 1945.
16. DEKKER, K. D. Agentes químicos usados en la fabricación de azúcar. In: HONIG, P. **Principios de tecnología azucareira**. México, Continental, 1(10):323-378, 1969.
17. DELDEN, N. **Standard fabrication practices for sugar cane mills**. Amsterdam, 1981, 253p. (Sugar Series, 1).

18. DELGADO, A. A. & CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana.** Piracicaba, 1977, p.365-752.

19. DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A.; FERREIRA, L. J.; MICHELON, J. A. A determinação de fosfatos no caldo de cana-de açúcar nas indústrias açúcareiras e alcooleiras. **Revista STAB**, Piracicaba, 2(5):31-34, 1984.

20. FLEMING, M.; PARKER, K. J.; WILLIAMS, J. C. Aspects of the chemistry of the browning fraction of reducing sugars. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 13., Taiwan, 1968. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1969. p.1781-1800.

21. GEERLIGS, H.C.P. **Cane sugar and its manufacture.** London, Rodger, 1924, 342p.

22. GILLETT, T.R. Color y no-azucars coloreados. In: HONIG, P. **Principios de tecnologia azucarera.** México, Continental, 1969 cap.8, p. 205-264.

23. GONZÁLEZ MAIZ, J. Chemical factors influencing clarification. **Int. Sug. J.**, Manchester, 44(522):158, 1942.

24. GUPTA, A. P. & PRASAD, B. Factors affecting ash content in cane juice. Part II. Effect of fertilizers. **Proc. Sug. Technol Ass. Índia**, Nawabgany, 36(1-5), 1968.

25. GUPTA, S. C. & RAMAIAH, N. A. A plea for use of superphosphate in clarified juice for manufacture of better quality sugar. **Deccan Sug. Technol. Ass.**, Kolhapur, 20:171-176, 1965a.

26. GUPTA, S.C. & RAMAIAH, N. A. On calcium content of the clarified juice and possible improvements in sulphitation factories. **Deccan Sug. Technol. Ass.**, Kolhapur, 20:119-127, 1965b.
27. GUPTA, S.C.; RAMAIAH, N. A.; KUMAR, M. B. Studies on the use of phosphate in the clarified juice. **Sug. Technol. Ass. India**, Nawabgany, 33:205-215, 1965.
28. HIDI, P. Aspects of the colloid chemistry of cane juice clarification. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 13., Taiwan, 1968. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1969. p.1736-1752.
29. HONIG, P. Las lecitinas en los guarapos y sus efectos sobre la clarification. **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana, 21:131-139, 1953.
30. HONIG, P. The presence of phosphates in cane juices. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 10., Hawaii, 1959. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1960. p.356-361.
31. HONIG, P. No-azucares inorganicos. In: HONIG, P. **Principios de tecnologia azucarera**. México, Continental, 1969. cap.9, p. 265-322.
32. HONIG, P. & KHAINOVSKI, V. Hydrogen-ion concentration in practice. **Int. Sug. J.**, Manchester, 30(353):264-265, 1928.
33. HONIG, P. & MIGUEL, F. de Efectos que produce en la fabricación de azúcar el incremento en CaO en el guarapo clarificado. **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana, 23:35-41, 1949.

34. HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Mestre Jou, 1977. 544p.
35. HULLETS SUGAR LIMITED. **Sugar technology**. 223 p., s.d.
36. IVIN, P. C. Phosphate surveys on first expressed cane juice. **Proc. Qd. Soc. Sugar Cane Technol.**, Bundaberg, 36:29-34, 1969.
37. JENKINS, G. H. **Introduction to cane sugar technology**. Elsevier, 1966. 478p.
38. KELLY, F. H. C. & BROWN, D. W. Thermal decomposition and colour formation in aqueous sucrose solutions. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, 6(1):1-48, 1978.
39. KLAN, C. Métodos industriais da purificação do caldo misto da cana-de-açúcar. **Brasil açucareiro**, Rio de Janeiro, 65(5):51-54, 66(1):55-58, 62(2):23-29, 1965.
40. KULKARNI, D. P. Settling of treated cane juice. **Deccan Sug. Technol. Ass.**, Kolhapur, 20:92-102, 1965
41. LEME, Jr., J. & BORGES, J. M. **Açúcar de cana**. Imprensa Universitária, 1965. 328p.
42. MADON, P. O teor em sais das diversas variedades de canas e sua influência na fabricação de açúcar e no esgotamento das terras. **Brasil açucareiro**, Rio de Janeiro, 20(2):89-92, 1942.

43. MARCHÉS, J. Clarificación de los jugos de caña por medio del procedimiento de sulfitación. In: HONIG, P. **Principios de tecnología azucarera**. México, Continental, 1969. cap.15, p. 503-560.
44. MATHUR, R. B. L. **Handbook of cane sugar technology**. Oxford & IBH Publishing Co., 1975. 498p.
45. MAXWELL, F. **Sulphitation in white sugar manufacture**. London, 1916, 72p.
46. MEADE, G. P. The use of phosphoric acid in cane sugar manufacture and refining. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 6., Baton Rouge, 1938. **Proceedings...** Baton Rouge, 1939. p. 1032-1039.
47. MEADE, G. P. Analysis of the juice. In: SPENCER, E. & MEADE, G. P. **Cane sugar handbook**. New York, Wiley, 1963a. p.543-551.
48. MEADE, G. P. Chemical control. In: SPENCER, E. & MEADE, G. P. **Cane sugar handbook**. New York, Wiley, 1963b. p.628-670.
49. MEADE, G. P. Purification of the juice: I. Clarification reactions and control. In: SPENCER, E. & MEADE, G. P. **Cane sugar handbook**. New York, Wiley, 1963c. p.80-101.
50. MEADE, G. P. **Manual del azúcar de caña**. Montaner & Simon, 1967. 940p.
51. MEADE, G. P. & CHEN, J. C. P. **Cane sugar handbook**. Wiley, 1977. 947p.

52. MENCK, A. Uma experiência industrial com o uso de ácido fosfórico na clarificação do açúcar. In: **Anais do II Congresso Nacional da STAB**, 14., Rio de Janeiro, 1981. p. 61-87.
53. MIGUEL, F. de Clarificación de azucares de caña. **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana, 28:95-112, 1954.
54. MUNDAY, B.M.; BURGESS, I.G.; AMES, R.V.; DAVIS, C. W. Colour in raw sugar manufacture. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 13., Taiwan, 1968. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1969. p. 395-404.
55. PAYNE, J. H. Reacciones fundamentales del processo de clarificación. In: HONIG, P. **Principios de tecnologia azucarera**. Mexico, Continental, 1969. cap.13, p. 437-464.
56. PERK, C. G. M. **The manufacture of sugar from sugarcane**. Hayne & Gilson, 1973, 212 p.
57. RAMAIAH, N. A. & KUMAR, M. B. Kinetic studies on caramelization of reducing sugars. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 13., Taiwan, 1968. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1969. p. 1768-1780.
58. RAMAIAH, N. A. & NEMADE, B.I. Studies on the colour problem of plantation white sugars. In: Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol., 13., Taiwan, 1968. **Proceedings...** Amsterdam, Elsevier, 1969. p. 385-394.
59. RIFFER, R. The nature of colorants in sugarcane manufacture. In: CLARKE, M. A. & GODSHALL, M. A. **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Amsterdam, Elsevier, 1988. cap.13, p. 186-207 (Sugar Series, 9).

60. SALINAS, J.G. Importancia del valor pH del guarapo crudo en la clarificación y sus efectos en la filtrabilidad del azúcar. **Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba**, Habana, 19:205-211, 1945.
61. SALINAS, J. G. Influencia del sistema de cultivo de la caña en la clarificabilidad de los guarapos. **Mems. Asoc. Tec. azuc. Cuba**, Habana, 20:269-272, 1946.
62. SCHIWECK, H. & STEINLE, G. Analytical methods of sugar factories- new developments. In: CLARKE, M. A. & GODSHALL, M. A. **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Amsterdam, Elsevier, 1988. cap.10, p. 146-175 (Sugar Series, 9).
63. SCHROO, H. The use of pot tests in research on the fertility of sugarcane soils. Paper VI: the effect of increasing phosphate dressing and various methods of placement on the phosphate status of red ferruginous clay and on the growth of cane. **Trop. Agric.**, Trinidad, 34(4):327-341, 1954.
64. SCHROO, H., SCHIMIDT, N. O. The use of pot tests in research on the fertility of sugarcane soils. Paper IV: the effect of phosphate and lime on the growth, yield and quality of sugar cane. **Trop Agric.**, Trinidad, 31(2):161-172, 1954.
65. SERRA, G. E. **Efeitos da adubação fosfatada sobre algumas características agro-industriais do caldo de cana-de-açúcar, variedade CB 41-76**. Botucatu, 1973. 104p. Tese (Doutor em Ciências dos Alimentos) - Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas.
66. SHORE, M.; BROUGHTON, N. W.; DUTTON, J. V.; SISSONS, A. Factors affecting white sugar colour. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, 12(1):1-99, oct, 1984.