UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
BIOTECNOLÓGICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESCOLORAÇÃO DE CALDAS DE AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE AÇÚCAR LÍQUIDO

Autor : ALESSANDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA
Orientador : PROF. DR. SILVIO ROBERTO ANDRIETTA

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Campinas - São Paulo
Outubro de 2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE CB
N.º CHAMADA:
T/Unicamp
OL4a
V. Ex.
TOMBO BC/ 43541
PROC. 16-392/01
C D X
PREÇO R$11,00
DATA 01/02/01
N.º CPD

CM-00154330-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4a

Oliveira, Alessandro Henrique de
Avaliação de um sistema de descoloração de caldas de açúcar para obtenção de açúcar líquido / Alessandro Henrique de Oliveira.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Silvio Roberto Andrietta
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Açúcar. 2. Resinas de troca iônica. 3. Carvão. 4. Bauxita. 5. Planejamento experimental. I. Andrietta, Silvio Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por *Alessandro Henrique de Oliveira* e aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de outubro de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Prof. Dr. Silvio Roberto Andrietta
(Orientador)

Dissertação de mestrado defendida por ***Alessandro Henrique de Oliveira*** e aprovada em 31 de outubro de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Sílvio Roberto Andrietta

(Orientador)

Prof. Dr. Gil Eduardo Serra

(Titular)

Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues

(Titular)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

DEDICATÓRIA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

A minha querida esposa Patricia,

exemplo de amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À ***FAPESP*** *- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro e no aprimoramento dos conhecimentos técnicos.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Silvio Roberto Andrietta por sua orientação e pelo apoio dado ao desenvolvimento da pesquisa.
- À Professora Dra. Maria da Graça Stupiello Andrietta pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.
- À Banca examinadora pelas sugestões e correções.
- À minha esposa Patricia, pela paciência, companheirismo, carinho...enfim, por tudo o que ela representa para mim.
- Ao povo do CPQBA, Cibele, Márcia, Milene, Marcelo, Cláudia, Évelin.
- À Usina Açucareira Ester S/A em especial à Regiane pela colaboração no desenvolvimento das análises.
- À Mineradora Curimbaba pelo fornecimento dos materiais (Bauxitas).
- À Diacel pelo fornecimento dos materiais (Carvão Mineral GAC 830) e também pelo acompanhamento técnico.
- À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade.

SUMÁRIO

Lista de figuras xvii

Lista de tabelas xxi

Nomenclatura xxv

Resumo xxvii

Summary xxix

1) - INTRODUÇÃO ---- 1

2) - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ---- 3

2.1) - DEFINIÇÃO DE ADOÇANTES LÍQUIDOS ---- 3

2.2) - TIPOS DE ADOÇANTES LÍQUIDOS ---- 3

2.3) - COMPOSTOS ENVOLVIDOS NO DESENVOLVIMENTO DE COR ---- 5

2.4) - MATERIAIS PARA OBTENÇÃO DOS ADOÇANTES LÍQUIDOS ---- 7

2.4.1) - Resinas de troca iônica ---- *7*

2.4.2) - Carvão ativado ---- *9*

2.4.3) - Bauxitas ativadas ---- *11*

2.4.3.1) - Bauxitas ativadas nas usinas de açúcar ---- 12

2.5) - TEORIA DA DESCOLORAÇÃO ---- 12

2.6) - PROBLEMAS CAUSADOS POR DEXTRANA ---- 14

2.7) - PLANEJAMENTO FATORIAL E OTIMIZAÇÃO ---- 15

3) - MATERIAL E MÉTODOS ---- 17

3.1) - MATÉRIA-PRIMA ---- 17

3.2) - MATERIAIS AVALIADOS ---- 17

3.3) - METODOLOGIA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ---- 17

3.4) - TESTES COM SISTEMA DE DESCOLORAÇÃO CONTÍNUO ---- 18

3.4.1) - Descrição do sistema ---- *18*

3.4.2) - Condução dos ensaios ---- *18*

3.5) - TESTES COM SISTEMA DE DESCOLORAÇÃO BATELADA ---- 21
3.5.1) - Descrição do sistema ---- *21*
3.5.2) - Condução dos ensaios ---- *22*
3.6) - OBTENÇÃO DAS CURVAS DE SATURAÇÃO ---- 23
3.7) - MÉTODOS ANALÍTICOS ---- 24
3.7.1) - Cor ---- *24*
3.7.2) - Teor de Cinzas ---- *24*
3.7.3) - POL ---- *24*
3.7.4) - BRIX ---- *24*
3.7.5) – Pureza ---- *25*
3.7.6) - Turbidez ---- *25*
3.7.7) - Açúcares Redutores ---- *25*
3.7.8) - Dextrana ---- *25*
3.7.9) – pH ---- *25*

4) - RESULTADOS E DISCUSSÕES ---- 27

4.1) - SISTEMA CONTÍNUO UTILIZANDO BAUXITA 20/80 ---- 27
4.1.1) - Saturação para Bauxita 20/80 ---- *31*
4.2) - SISTEMA CONTÍNUO UTILIZANDO BAUXITA 20/60 ---- 34
4.2.1) - Saturação para Bauxita 20/60 ---- *44*
4.3) - SISTEMA CONTÍNUO UTILIZANDO CARVÃO MINERAL GRAN. (GAC 830) - 46
4.3.1) - Saturação para Carvão Mineral ---- *54*
4.4) - SISTEMA CONTÍNUO UTILIZANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA ---- 56
4.4.1) - Saturação para Resinas ---- *60*
4.5) - SISTEMA BATELADA UTILIZANDO CARVÃO ECOSORB (S - 405) ---- 62
4.6) - AVALIAÇÃO TÉCNICA DO DESEMPENHO DOS MATERIAIS TESTADOS ---- 72
4.6.1) - Bauxita 20/80 ---- *72*
4.6.2) - Bauxita 20/60 ---- *72*
4.6.3) - Carvão Mineral ---- *72*
4.6.4) - Resinas ---- *73*
4.6.5) - Carvão Ecosorb ---- *73*

4.6.6) - Resumo das vantagens e desvantagens dos materiais avaliados ---- *73*

4.7) - ANÁLISE DE CUSTO DOS MATERIAIS ---------- 75

4.7.1) - Balanço de Massa, Energia e Insumos ---------- *75*

5) - CONCLUSÕES ---------- 83

6) - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ---------- 85

7) - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ---------- 87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.4.2.1	Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Bauxita Ativada ou Carvão Mineral	*20*
Figura 3.4.2.2	Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Resinas de troca iônica acrílica e estirênica	*21*
Figura 3.5.2.1	Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Carvão Ecosorb S-405	*23*
Figura 4.1.1.1	Curvas de saturação para cor ICUMSA - Bauxita 20/80	*32*
Figura 4.1.1.2	Curvas de saturação para cinzas condutimétricas - Bauxita 20/80	*32*
Figura 4.1.1.3	Curvas de saturação para turbidez - Bauxita 20/80	*32*
Figura 4.2.1	Efeitos das variáveis no Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	*39*
Figura 4.2.2	Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	*42*
Figura 4.2.3	Superfície de Resposta para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	*43*
Figura 4.2.4	Curva de Contorno par o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	*43*
Figura 4.2.1.1	Curvas de saturação para cor ICUMSA - Bauxita 20/60	*45*
Figura 4.2.1.2	Curvas de saturação para cinzas condutimétricas - Bauxita 20/60	*45*
Figura 4.2.1.3	Curvas de saturação para turbidez - Bauxita 20/60	*45*

Figura 4.3.1	Efeitos das variáveis para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral	***49***
Figura 4.3.2	Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral	***51***
Figura 4.3.3	Superfície de Resposta para o Índice de redução de Cor para Carvão Mineral	***53***
Figura 4.3.4	Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para Carvão Mineral	***53***
Figura 4.3.1.1	Curvas de saturação para cor ICUMSA - Carvão Mineral	***55***
Figura 4.3.1.2	Curvas de saturação para cinzas condutimétricas - Carvão Mineral	***55***
Figura 4.3.1.3	Curvas de saturação para turbidez - Carvão Mineral	***55***
Figura 4.4.1.1	Curvas de saturação para cor ICUMSA - Resinas	***61***
Figura 4.4.1.2	Curvas de saturação para cinzas condutimétricas - Resinas	***61***
Figura 4.4.1.3	Curvas de saturação para turbidez - Resinas	***61***
Figura 4.5.1	Efeitos das variáveis para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb	***66***
Figura 4.5.2	Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb	***68***
Figura 4.5.3	Superfície de Resposta para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X MC	***69***
Figura 4.5.4	Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X MC	***69***

Figura 4.5.5 Superfície de Resposta para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X TC *70*

Figura 4.5.6 Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X TC *70*

Figura 4.5.7 Superfície de Resposta para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - MC X TC *71*

Figura 4.5.8 Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - MC X TC *71*

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.4.2.1	Níveis utilizados no planejamento para as Bauxitas, Carvão mineral e Resinas de Troca Iônica	***19***
Tabela 3.5.2.1	Níveis utilizados no planejamento para o Carvão Ecosorb	***22***
Tabela 4.1.1	Análises do açúcar utilizado nos ensaios da Bauxita 20/80	***27***
Tabela 4.1.2	Resultados obtidos para o planejamento completo da Bauxita 20/80	***28***
Tabela 4.1.3	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução para Cor para Bauxita 20/80	***29***
Tabela 4.1.4	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para Bauxita 20/80	***30***
Tabela 4.1.5	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cinzas Condutimétricas para Bauxita 20/80	***30***
Tabela 4.2.1	Análises do açúcar utilizado nos ensaios da Bauxita 20/60	***34***
Tabela 4.2.2	Resultados obtidos para o planejamento completo da Bauxita 20/60	***35***
Tabela 4.2.3	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para Bauxita 20/60	***36***
Tabela 4.2.4	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cinzas Condutimétricas para Bauxita 20/60	***37***
Tabela 4.2.5	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	***38***

Tabela 4.2.6	Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	***40***
Tabela 4.2.7	Anova para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60	***41***
Tabela 4.3.1	Análises do açúcar utilizado nos ensaios do Carvão Mineral	***46***
Tabela 4.3.2	Resultados obtidos para o planejamento do Carvão Mineral	***47***
Tabela 4.3.3	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para o Carvão Mineral	***48***
Tabela 4.3.4	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral	***49***
Tabela 4.3.5	Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral	***50***
Tabela 4.3.6	Anova para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral	***51***
Tabela 4.4.1	Análises do açúcar utilizado nos ensaios das Resinas	***56***
Tabela 4.4.2	Resultados obtidos para o planejamento completo das Resinas	***57***
Tabela 4.4.3	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para as Resinas	***59***
Tabela 4.4.4	Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para as Resinas	***59***
Tabela 4.5.1	Análises do açúcar utilizado nos ensaios do Carvão Ecosorb	***62***

Tabela 4.5.2 Resultados obtidos para o planejamento do Carvão Ecosorb *63*

Tabela 4.5.3 Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para o Carvão Ecosorb *64*

Tabela 4.5.4 Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb *65*

Tabela 4.5.5 Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb *66*

Tabela 4.5.6 Anova para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb *67*

Tabela 4.6.6.1 Vantagens e desvantagens dos materiais avaliados *74*

Tabela 4.7.1.1 Relação de insumos e custos para os materiais avaliados *80*

NOMENCLATURA

B20/60 Bauxita de granulometria 20 e 60 mesh

B20/80 Bauxita de granulometria 20 e 80 mesh

CM Carvão-Mineral granulado

TA Taxa de Aplicação em BV

BV Bed Volume - (vol. de solução tratada = vol.de recheio)/ H

(UI)e Unidades ICUMSA na entrada da coluna

(UI)s Unidades ICUMSA na saida da coluna

%Red Índice de Redução percentual

T(UI)e Turbidez da solução de entrada da coluna em Un.ICUMSA

T(UI)s Turbidez da solução de saída da coluna em Un. ICUMSA

C(%)e Percentual de Cinzas da solução de entrada da coluna

C(%)s Percentual de Cinzas da solução de saída da coluna

AR (%)e Percentual de Açúcares Red. da solução de entrada da coluna

AR (%)s Percentual de Açúcares Red. da solução de saída da coluna

Cons. Consumo de material utilizado em cada processo

TC Tempo de contato

MC Massa de Carvão

Un.US$ Valor unitário de cada material

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar um sistema de descoloração de calda de açúcar para produção de adoçantes líquidos, utilizando colunas de leito fixo recheadas com materiais alternativos (Bauxitas ativadas e Carvão mineral granulado - GAC - 830) em comparação aos convencionais (Resinas de troca iônica - acrílica e estirênica). Um sistema em batelada foi avaliado utilizando um material alternativo (Carvão Ecosorb® - S 405), a fim de comparar com os outros sistemas. Para o sistema contínuo utilizou-se colunas de vidro com altura de 1000 mm, diâmetro externo de 100 mm e diâmetro interno de 60 mm. A ativação do material foi realizada por recirculação de água quente pela coluna. Para o sistema em batelada utilizou-se um reator agitado de 200 mm de diâmetro e 300 mm de altura com sistema de aquecimento por serpentina. Os parâmetros estudados incluem: taxa de aplicação e temperatura para o sistema com Bauxitas, Carvão mineral e Resinas (sistema contínuo) e para o sistema com Carvão Ecosorb (sistema batelada), estudou-se tempo de contato, massa de carvão e temperatura, assim como custo-benefício de cada um dos materiais envolvidos. As variáveis resposta analisadas foram: Cor ICUMSA, Turbidez, POL, BRIX, Pureza, Cinzas, Dextrana, Açúcares Redutores e pH. As análises foram realizadas na entrada e saída de cada sistema e utilizou-se um índice de redução percentual. Os ensaios foram conduzidos utilizando o Planejamento Experimental. Para a Bauxita 20/80 obteve-se índices de redução de cor de 96%, 33% para cinzas e 78% para turbidez, entretanto apresentou dificuldades no tratamento de altos volumes de calda devido ao problema de perda de carga elevada do leito. Para a Bauxita 20/60 os índices foram de 92% na redução cor, 37% para cinzas e 70% para turbidez, tratando 80 volumes de leito. Para o Carvão mineral os índices foram de 98% na redução de cor, 87% para turbidez, tratando 80 volumes de leito. Para as Resinas de troca iônica os índices foram de 96% na redução de cor e 86% para turbidez tratando 80 volumes de leito. Para o Carvão Ecosorb os índices foram de 67% na redução de cor e 29% para turbidez.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

SUMMARY

This work had as its aim to evaluate a system of the decolorization of sugar cane syrup for the production of liquid sweetners, using river bed fixed column full with alternative materials (Activated Bauxite and Granulated Mineral Charcoal - GAC 830) in comparison with conventional (Ion Exchange Resins - acrylic and styrene). A system in batch was to evaluate using an alternative material (Ecosorb® Charcoal - S 405), in order to compare it with other systems. For the continuous system glass column with height of 1000 mm, outside diameter of 100 mm and inside diameter of 60 mm was used. The material activation was realized through hot water recirculation. For the batch system a moving reactor with diameter of 200 mm and height of 300 mm, was used with heating system through serpentin. The parameters studied involve: application rate and temperature for the systems with Bauxites, Mineral Charcoal and Resins (Continuous system) and contact time, mass of the charcoal and temperature for the system with Ecosorb charcoal (Batch system), as well as costlabour each of material involved. The variables response analyzed were the following: Color ICUMSA, Turbidy, POL, BRIX, Purity, Ashes, Dextran, Reductor Sugars and pH. The analysis were realized inlet and outlet of each system and using an index of percentual reduction. The assays were conducted using the experimental design. For the Bauxite 20/80 obtained indexes of 96% in the color reduction, 33% to ashes and 78% to turbidy, however presented trouble in the treatment of high volumes of syrup due to problem of high loss load. For the Bauxite 20/60, the indexes were 92% in the color reduction, 37% to ashes and 70% to turbidy, treating 80 bed volumes. For the Mineral charcoal the indexes were 98% in the color reduction, 87% to turbidy, treating 80 bed volumes. For the Ion Exchange Resins the indexes were 96% in the color reduction, 86% to turbidy, treating 80 bed volumes. For the Ecosorb charcoal the indexes were 67% in the color reduction and 29% to turbidy.

1) - INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, ocorreu um aumento da demanda de adoçantes líquidos de alta qualidade, em virtude da necessidade das indústrias de alimentos para o processamento de alimentos e bebidas em geral. Este aumento ocorreu principalmente nos países em desenvolvimento, que são também áreas tropicais de cultivo de cana, onde o consumo do açúcar é um importante componente da alimentação diária. Com a melhoria das condições financeiras da população, ocorreu um aumento da demanda por alimentos e bebidas adoçadas, em especial os refrigerantes. O aumento do padrão de vida da população, aumenta também a demanda por produtos farmacêuticos, que requerem açúcar de alta qualidade para sua fabricação (CLARKE, 1997). Consequentemente, novos processos de obtenção destes produtos de alta qualidade foram desenvolvidos, com a finalidade de atender a necessidade desta crescente demanda.

O açúcar líquido pode ser produzido dissolvendo açúcar cristal branco em água ou utilizando o xarope processado da refinaria. A utilização do açúcar líquido já foi provado ser bem sucedido para aplicações industriais , tanto que este produto é de fácil manuseio e fácil de manter sua qualidade (PIHLSGARD *et al*, 1998.). Outra forma de obtenção do adoçante líquido é realizar a inversão da sacarose ou também a hidrólise do amido, que fornece os xaropes ricos em frutose, chamados de HFCS (High Frutose Corn Syrup), sendo os mais utilizados. Em função de ser um grande produtor de milho, os EUA é um dos países de maior consumo destes produtos. Em países europeus, tais como França e Alemanha, o consumo de adoçantes líquidos não ultrapassa 30% do mercado total. Nestes países, onde tradicionalmente é produzido o açúcar cristal a partir da beterraba, as indústrias consumidoras deste produto já são equipadas com sistemas de recepção, armazenamento e transporte deste açúcar à granel dificultando assim o crescimento do consumo dos adoçantes líquidos.

No Brasil, a maioria das indústrias consumidoras de açúcar não possuem estrutura de recebimento deste à granel, sendo ele transportado em sacos de 50 ou

1000 Kg. Este tipo de embalagem dificulta o manuseio pois requer mão-de-obra adicional aumentando o desperdício. Neste cenário, torna-se propício a criação de uma estrutura por parte das indústrias consumidoras, para a recepção e estocagem de adoçantes líquidos, pois além do custo de instalação ser significativamente menor quando comparado com sistemas de armazenagem de açúcar cristal à granel, ainda elimina etapas de processamento (Xaroparia) nas indústrias que utilizam este açúcar como ingrediente.

No Brasil os adoçantes líquidos obtidos a partir da sacarose são uma alternativa viável, tendo em vista ser este país um grande produtor de cana-de-açúcar, matéria-prima a qual tem a sacarose como seu maior componente (STECKELBERG, 1996).

Para a obtenção de xaropes de alta qualidade são necessárias etapas subsequentes à diluição do açúcar que serão importantes para remover características indesejáveis do produto, sendo estas: unidade de clarificação, purificação e polimento.

O foco deste trabalho, foi voltado para o estudo das etapas de purificação e polimento, tendo como objetivo avaliar um sistema de descoloração de calda de açúcar para produção de adoçantes líquidos, utilizando colunas de leito fixo e batelada, recheadas com materiais alternativos (bauxita ativada, carvão Ecosorb®, carvão mineral ativado) em comparação ao convencional (resinas de troca iônica).

Os parâmetros estudados incluem: taxa de aplicação (volume de solução igual ao volume de leito por unidade de tempo), temperatura, tempo de contato, massa de material adsorvente, assim como custo/benefício de cada um dos materiais envolvidos. As variáveis foram analisadas utilizando o planejamento experimental fatorial.

2) - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) - Definição de adoçantes líquidos

Por definição, adoçante líquido é uma solução de carboidratos em água. Estes adoçantes podem ser constituídos por sacarose, glicose e frutose (HONIG, 1967; BAIKOW, 1967; GADIE, 1971; BRUDER & MOROZ, 1981).

Os adoçantes são classificados como xarope de glicose, açúcar líquido, xarope de açúcar invertido, HFCS (High Frutose Corn Syrup) e HFS (High Frutose Syrup), dependendo de sua composição e da matéria-prima da qual foi obtido.

As vantagens dos adoçantes líquidos provém de vários fatores, entre os quais se encontram seu fácil manejo, transporte e armazenamento. As instalações para armazenamento e distribuição do açúcar líquido são mais simples e mais baratas que as do sistema à granel, tanto para o fabricante quanto para o consumidor (BRUDER & MOROZ, 1981).

Os atributos de qualidade dos adoçantes líquidos incluem: sólidos solúveis, pH, cor, cinzas, poder adoçante, sabor e odor.

2.2) - Tipos de adoçantes líquidos

A) *Açúcar Líquido (Xarope de Sacarose)* : Açúcar líquido é definido como sendo uma solução de sacarose em água obtido a partir de açúcar refinado granulado, dissolvido em água pura a 67,5 Brix (BAIKON, 1967 E GADIE, 1971). De uma forma geral, o açúcar líquido é obtido pela dissolução do açúcar granulado em água (JUNK & PANCOAST, 1973). Etapas subsequentes são necessárias para melhorar as características do produto final. Estas etapas são:

1 - Unidade de Clarificação: engloba a operação de dissolução do açúcar, flotação e filtração da calda. Esta etapa tem por finalidade eliminar materiais insolúveis e turbidez da calda de sacarose;

2 - Unidade de Purificação: esta unidade é responsável pela eliminação da cor e dos íons presentes na calda, dando-lhe características de um líquido límpido e transparente com valores de cinzas próximos de zero. Utiliza-se um conjunto de coluna de resina aniônica em série, sendo que a primeira é geralmente uma base forte de estrutura acrílica para uma limpeza mais grosseira e a segunda uma base fraca de estrutura estirênica para polimento (KONEN & WILSON, 1992);

3 - Unidade de Polimento: esta unidade é constituída de um filtro de carvão para remover sabor e odor e dar brilho ao produto, um pré-filtro de segurança em sistema de micro filtração de 0,35μm o qual é utilizado para a esterilização do produto (BUSSIERE *et al.*, 1993);

4 - Unidade Evaporadora: é constituída de um evaporador à vácuo o qual permite a concentração do xarope em temperaturas inferiores a 60°C, mantendo assim a integridade dos componentes do produto (ANDRIETTA, 1992).

B) *Xarope de Glicose* : O xarope de glicose é obtido pela hidrólise do amido (VLITOS & IMRIE, 1975). É fabricado principalmente do amido milho, mas algumas indústrias européias utilizam fontes alternativas tais como; batata, mandioca, etc. O xarope de glicose é produzido comercialmente por dois processos:

a) pela hidrólise ácida à dextrose equivalente desejada, ou;

b) pela hidrólise ácida seguida pela hidrólise enzimática.

C) *Xarope de Frutose* : É considerado xarope de frutose, todo o adoçante líquido que contenha em sua composição a frutose em concentrações significativas. Estes xaropes podem ser produzidos a partir da sacarose, amido ou inulina. Atualmente os produzidos em escala industrial são aqueles obtidos a partir da sacarose de beterraba ou cana-de-açúcar, chamados de xaropes de açúcar invertido e os obtidos do amido de milho denominados de HFCS.

D) *Açúcar Invertido* : Xarope de açúcar invertido é obtido através da

reação de hidrólise total ou parcial da sacarose proveniente da cana-de-açúcar ou da beterraba. Essa reação de hidrólise da molécula de sacarose recebe o nome de inversão, devido a mudança no sentido de rotação no plano da luz polarizada, ao atravessar uma solução de açúcar hidrolisado, pelo aparecimento da glicose e frutose. Estes produtos são formados por glicose, frutose e sacarose, em diferentes concentrações. Segundo JUNK & PANCOAST (1973), os xaropes de açúcar invertido mais comumente encontrados no mercado são os de 50% de inversão e o totalmente invertido.

Segundo BUSSIERE *et al.* (1993), a hidrólise da sacarose como a do amido pode ser realizada de duas formas:

1) catálise ácida, quer pela adição direta de ácido ou com resinas de troca iônica na forma H^+ ; ou;

2) catálise enzimática, usando enzimas livres ou imobilizadas.

2.3) - Compostos envolvidos no desenvolvimento de cor

A cor é um dos mais importantes parâmetros no refinamento de açúcar. Nas refinarias de cana-de-açúcar os corantes tem diferentes origens. Alguns são apresentados no açúcar bruto como pigmentos naturais da cana ou como produtos de sua transformação por degradação térmica, química ou bioquímica. Compostos fenólicos com o ferro dos equipamentos, podem dar uma cor escura as soluções de açúcar. Diferentes técnicas são usadas para remover cor nas refinarias, incluindo carvões adsorventes, resinas de troca-iônica e sistemas combinados (BENTO *et al*, 1997).

Compostos coloridos associados ao açúcar, provenientes da planta e desenvolvidos durante o processo, são indesejáveis em muitos alimentos e bebidas, contribuindo desfavoravelmente com a cor, o gosto e o odor do produto final. Dessa forma, processos de descoloramento tem sido desenvolvidos para separar os compostos coloridos do xarope de açúcar. Vários materiais são empregados no

processo onde os compostos de cor são adsorvidos no xarope de açúcar. Compostos carbonáceos como o carvão animal são materiais naturais, sendo utilizados para descolorir xaropes de açúcar (KONEN & WILSON, 1992).

O processo de descoloração remove mais do que cor, porque os corantes interagem com os precursores de cor, materiais coloidais, não açúcares orgânicos e cinzas, formando constituintes inorgânicos. Segundo KADER *et al*, (1996) existem três categorias de corantes: 1) pigmentos da cana-de-açúcar (fenólicos e flavonóides); 2) melanoidinas resultantes da reação de aminoácidos com açúcares redutores e; 3) caramelos resultantes da degradação térmica da sacarose.

Segundo CLARKE (1997), a sacarose, glicose e frutose são materiais cristalinos brancos e são responsáveis pela formação de cor em produtos panificados e alimentos processados. As reações responsáveis pela formação de cor incluem: 1) degradação térmica do açúcar, com condensação a baixos pHs e formação de caramelo; 2) degradação alcalina da frutose, com subsequente condensação, e; 3) Reação de Maillard com aminas primárias e subsequente formação de melanoidinas.

A cana-de-açúcar apresenta além de açúcares, substâncias as quais vão promover a presença de cor ao caldo. Os compostos mais comuns são a clorofila, xantofilas, carotenos e antocianinas. A distribuição destes na planta é variável em função de fatores como o tipo de cana, do solo, das condições de cultivo, da área geográfica.

Durante o processamento, o caldo de cana-de-açúcar passa por várias etapas que concentram essas substâncias coloridas. As altas temperaturas, a variação de pH são alguns dos fatores que favorecem o desenvolvimento da cor.

O processo de caramelização assim como a reação de Maillard são fenômenos que ocorrem durante o processamento do caldo resultando também no desenvolvimento de cor. As duas reações ocorrem pela presença de açúcares. No caso da caramelização esta é resultante da "queima" da sacarose devido as altas

temperaturas do processo. No caso da reação de Maillard, esta é resultado da presença de açúcares redutores e aminoácidos.

2.4) - Materiais para obtenção dos adoçantes líquidos

2.4.1) - Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica usadas na indústria atualmente são polímeros orgânicos sintéticos de estruturas tridimensionais. Nesta matriz grupos funcionais polares são fixados, sendo sua carga neutralizada por íons com cargas opostas. A mobilidade destes íons é responsável pelo fenômeno de troca iônica. Este processo é uma reação reversível e no final da reação um equilíbrio é atingido entre os íons.

Nas primeiras aplicações das resinas de troca iônica como descolorantes de açúcar seu uso foi limitado para polimento de soluções após o carvão granulado. Entretanto, em 1970, elas passaram a ser usadas como o principal descolorante de inúmeras refinarias. Isto foi devido ao desenvolvimento de dois novos tipos de resinas: resina macro reticular em 1960 e a resina acrílica em 1970. Estas resinas podem suportar altas cargas de cor e possuem maior resistência física do que as resinas tipo gel. As resinas utilizadas nas indústrias de açúcar são do tipo aniônicas fortemente básicas com grupos de aminas terciárias. A matriz da resina é usualmente composta de dois tipos de materiais poliméricos: poliestireno com divinilbenzeno, resultando em uma matriz hidrofóbica e ou polimérica acrílica. Algumas refinarias para maior descoloração, utilizam somente um tipo de resina, acrílica ou estirênica. Outras empregam uma resina acrílica seguida por uma resina estirênica para polimento (BENTO, 1998).

Muitos artigos técnicos tem apresentado algumas vantagens e desvantagens do uso das resinas para descoloração de açúcar. BENTO (1990) descreve que uma das desvantagens de seu uso é o efluente gerado durante a sua regeneração, onde cerca de 6 a 9 m^3 de efluente coloridos são produzidos por 100 toneladas de açúcar branco refinado. Diferentes métodos para reverter este problema estão sendo testados e estes incluem descoloração do efluente com carvão granulado, oxidação

dos corantes com hipoclorito de sódio ou cálcio, separação de matérias orgânicas por ultra-filtração/osmose reversa ou eletrodiálise, cristalização dos sais, ou utilizando resinas em pó.

As propriedades químicas de uma resina são principalmente devido a natureza dos grupos polares fixados na matriz. Enquanto que as resinas de troca catiônica são caracterizadas por grupos funcionais negativos e suas cargas neutralizadas por cátions, as resinas de troca aniônica tem grupos ativos com cargas positivas e por isso são balanceadas por ânions. Entre os diferentes tipos disponíveis de resinas de troca aniônica, duas são de interesse para a industrialização do açúcar: as resinas sulfônicas e carboxílicas, possuindo como grupos ativos SO_3 e o COO^-. As resinas de troca aniônica possuem grupos funcionais como quaternários de amônia e estas tem aminas secundárias ou terciárias que são de grande interesse. A matriz das resinas sulfônicas assim como da maioria das de troca aniônica disponíveis comercialmente são de estireno-divinilbenzeno (DVB). A produção destas resinas envolve uma preparação preliminar da matriz através da polimerização do estireno com o divinilbenzeno. Uma estrutura tridimensional é obtida em que não somente promove a insolubilidade da resina final mas também a estabilidade mecânica, térmica e química. A porosidade da matriz é claramente uma função direta da quantidade de ligações cruzadas e portanto o conteúdo de DVB. A estrutura da resina de troca catiônica carboxílica é do tipo DVB-acrílica. Para todas as resinas de troca catiônica, a afinidade para os cátions são o seguinte: para íons tendo cargas iguais, a seletividade aumente com o peso atômico. A ordem de seletividade é: $Li^{+1} < Na^{+1} < K^{+1} = (NH_4)^{+1} < Rb^{+1} < Cs^{+1}$, e $Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$. No caso de íons com diferentes cargas e em solução diluída a seletividade aumenta com o aumento da valência do íon considerado; a resina prefere metais alcalinos terrosos sobre os cátions básicos. Entretanto com o aumento da concentração, a diferença de afinidade pode diminuir, e a ordem pode ser revertida (JENKINS & MCGINNIS, 1975).

2.4.2) - Carvão ativado

Todos os materiais que possuem alto percentual de carbono fixo podem ser ativados e utilizados para descoloração. As matérias-primas mais comuns utilizadas nos processos modernos são: madeiras, cascas de côco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos de animais. Todos os materiais carbonáceos possuem um certo grau de porosidade (CARBOMAFRA, 1992).

A aplicação do carvão ativado para descolorir o xarope das fábricas de açúcar tem sido praticados por um longo tempo, e é ainda hoje um importante processo para a indústria de açúcar. Dois tipos de carvão ativado, em pó e granulado, são usados para descoloração de xarope. Embora o investimento do equipamento de descoloração seja barato quando comparado com o carvão granulado, a desvantagem é que o tratamento da torta do filtro é mais difícil. Inversamente, as partículas do carvão ativado granulado estão numa faixa de 0,42 - 1,68 mm e sua área superficial é pequena, tanto que ele é melhor utilizado em colunas de leito fixo. O carvão granulado pode ser regenerado por aquecimento em fornos com a perda de carvão não mais que 3 - 5 %. O custo do equipamento do carvão ativado granulado é mais alto do que o carvão ativado em pó, mas o carvão granulado pode ser regenerado e utilizado muitas vezes (LIN, 1999).

Devido ao aumento da necessidade de proteção ao meio ambiente, o investimento de capital para o tratamento de águas residuais resultantes de processos convencionais como o carvão ativado granulado e resinas de troca iônica, vem aumentando gradualmente. O aumento do custo de produção do açúcar deve afetar o desenvolvimento desta indústria especialmente quando o preço do açúcar está ainda a níveis baixos. Desde 1964, algumas indústrias tem combinado a unidade de filtração e troca iônica por uma simples unidade de operação envolvendo o uso de resinas de troca iônica e carvão ativado em pó (LIN, 1999).

O carvão pode ser considerado um material com milhões de poros (macroporos, poros médios e microporos), com uma grande área superficial

interna desenvolvida durante a ativação, que pode ser física ou química, através de uma oxidação controlada dos átomos de carbono, utilizando vapor, gases e altas temperaturas. O processo onde uma superfície concentra moléculas através de forças físicas ou químicas é chamado de adsorção. A adsorção pode ser física ou química (CARBOMAFRA, 1992).

As operações de adsorção exploram a habilidade de certos sólidos em concentrar, sobre suas superfícies, substâncias específicas das soluções. Desta maneira, os compostos presentes em soluções gasosas ou líquidas podem ser separados. Industrialmente, a separação de líquidos específicos incluem remoção de substâncias dissolvidas na gasolina, descoloração de produtos do petróleo e de soluções aquosas de açúcar, remoção de gosto e odor indesejáveis da água, e o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos (TREYBAL, 1980).

A descoloração de calda de açúcar em leitos de carvão de ossos envolve basicamente um processo de difusão e adsorção. As etapas incluem: 1 - Difusão externa: difusão através da solução, onde os corantes difundem-se através da calda até a superfície externa do carvão; 2 - Difusão interna: difusão no interior dos poros do carvão. Os corantes difundem-se através dos poros do adsorvente, até um ponto da superfície interna do sólido onde a adsorção pode ocorrer; 3 - Adsorção: o corante é retido na superfície do carvão por forças atrativas de Van der Waals (SILBERSTEIN, 1972; ROMANI, 1993).

MANTELL (1945), relata que a maioria dos materiais coloridos encontrados na indústria açucareira são carregados negativamente, e carvões simples descolorirão tais substâncias mais eficientemente a uma acidez mais alta de solução, substâncias opostamente carregadas, então, seriam melhor adsorvidas em soluções alcalinas, e substâncias anfóteras ao atingir seus pontos isoelétricos. A adsorção de materiais descarregados é menos afetada pela acidez ou alcalinidade. Os problemas são, entretanto, complexos, sendo difícil uma generalização.

2.4.3) - Bauxitas ativadas

As bauxitas na forma natural não são agentes descorantes, porém adquirem esta capacidade se o hidróxido de alumínio que essas contém for transformado em alumina gama, de elevadas propriedades catalíticas e descorantes. A ativação é obtida por um processo de aquecimento.

A bauxita ativada termicamente, granulada, em faixa de dimensões adequada, pode ser usada como adsorvente, clarificador ou branqueador para as seguintes finalidades: no refino de óleos lubrificantes e ceras, como agente desidratante, como suporte de catalisadores, como catalisador para reações de dessulfurização, desfluorização, craqueamento, desidratação e desidrogenação, adsorção cromatográfica. A grande vantagem da bauxita é sua fácil reativação por tratamento térmico um grande número de vezes, (LA LANDE, 1941).

Algumas pesquisas descrevem a forma de obtenção de uma bauxita ativada (Porocel®). A bauxita selecionada é seca entre 100°C e 150°C, separada em peneiras, moída e novamente separada, de modo a obter o máximo de material granulado para percolação. Esta é calcinada em temperaturas entre 350°C e 860°C; as condições de calcinação são extremamente críticas para finalidades específicas, especialmente para classificação de óleos lubrificantes de petróleo. Na percolação de óleos lubrificantes a bauxita exaurida pode ser reativada com solventes (nafta), vapor d'água ou calcinação. Esta reativação pode ser repetida sem perda apreciável do poder descolorante da bauxita ativada.

Do mesmo modo que a bauxita ativada, a alumina gama obtida pela desidratação de gibsita sintética obtida pelo processo Bayer® pode ser utilizada para as mesmas finalidades.

2.4.3.1) - Bauxitas ativadas nas usinas de açúcar

A bauxita ativada tem a mesma eficiência do carvão ativo (a partir de ossos) e pode ser usado nos mesmos equipamentos usados para a clarificação nas usinas de açúcar. Segundo MANTELL (1945), a percolação de soluções de açúcar através da bauxita ativada aumenta a pureza aparente dos caldos de 3% a 10% e dos xaropes para refino de 2%; diminui o teor de açúcares redutores de 4% a 34% e reduz o teor de cinzas de 20% a 80%; a reativação térmica não diminui a atividade da bauxita; as soluções de açúcar após a percolação em bauxita são claras e brilhantes (LA LANDE, 1941).

MANTELL (1951) discute sobre adsorventes no refino de açúcar e substâncias semelhantes. São apresentados dados comparativos entre bauxitas ativadas e carvão de ossos: a bauxita é superior no aumento da polarização e na diminuição dos teores de cinzas e de açúcar mantido. A eficiência descolorante é igual para os dois produtos. O autor ressalta a maior eficiência da bauxita na redução das cinzas quando comparado ao carvão de osso. Por outro lado relata a maior sensibilidade dessa à abrasão.

2.5) - Teoria da descoloração

Basicamente, há dois tipos de processos de descoloração. Um deles é o tipo batelada em que os corantes na solução, teoricamente, estão em equilíbrio com aqueles adsorvidos sobre a superfície do adsorvente. Em um processo em coluna de leito fixo, os corantes estão continuamente expostos a superfície do adsorvente pela passagem da alimentação através da coluna. Por esta razão, para um mesmo líquido e proporção de adsorvente, uma operação em coluna é mais efetiva na remoção total de cor (JASOVSKY *et al*, 1993).

Segundo JASOVSKY *et al* (1993), os resultados para um experimento em iguais proporções de material adsorvente, para uma mesma solução de açúcar, mesma temperatura e mesmo tempo de contato mostraram-se mais eficientes para o processo em coluna, quando comparados ao batelada. A isoterma de adsorção

pode ser usada para estudar um sistema de adsorção em batelada. A descoloração como uma função da concentração de cor residual a uma dada temperatura pode ser expressa por:

$$X/M = KC^{1/n}$$

onde:

X = quantidade de cor ICUMSA adsorvida

M = peso de adsorvente (dosagem)

C = cor ICUMSA residual em solução

K e n = constantes

K e 1/n são obtidos plotando log C versus log X/M. A interseção K é uma medida da capacidade adsorvente e a inclinação 1/n representa a intensidade de adsorção.

Numa operação em coluna, o mecanismo de adsorção pode ser dividido em quatro passos consecutivos: dispersão, difusão no filme (superfície do leito), difusão intrapartícula (poros) e adsorção na superfície do sítio. A importância do passo da dispersão depende diretamente do fluxo e viscosidade da solução tratada e indiretamente do tamanho da partícula do adsorvente. Em muitos processos de adsorção industrial, a resistência a dispersão ao transporte de massa e a resistência a adsorção nas superfícies dos sítios não são significantes devido a uma taxa constante da cinética de adsorção. Dependendo do sistema de operação, num processo em coluna, a difusão no filme ou a difusão intrapartícula deve ser o passo determinante. Em geral, a taxa de difusão no filme é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Adicionalmente, o espaço associado com pequenas partículas em um leito densamente empacotado tem uma tendência de ser menor. Desse modo, resulta numa grande velocidade intersticial na qual causa uma redução na espessura do filme, e consequentemente, menor resistência ao

transporte de massa. Em muitos processos de descoloração a difusão intrapartícula (poros) é mais provável ser o passo determinante na taxa de adsorção. Uma redução no tamanho da partícula, ainda assim, aumentará a taxa de adsorção. A descoloração varia inversamente ao quadrado do diâmetro da partícula.

2.6) - Problemas causados por Dextrana

Desde os primórdios da produção de açúcar na Europa, o aparecimento de uma massa viscosa durante o processo industrial, levou biólogos e químicos à investigação da origem dessa alteração. No século passado já havia sido reconhecida a origem microbiana desse "slime" e usado o termo "dextrana", devido sua rotação ótica positiva, para designá-lo. Os principais produtores de dextrana são as bactérias *Leuconostoc mesenteroides e Leuconostoc dextranicum*. Todas as espécies produtoras de dextrana tem em comum uma característica: a sacarose é a única fonte de carbono adequada. A presença de dextrana na indústria de açúcar influencia drasticamente o desempenho dos processos. Tal fato decorre da deterioração da cana-de-açúcar, à qual se associam perdas de sacarose e formação de produtos prejudiciais aos processos de moagem e refino. Os principais problemas decorrentes da dextrana em indústrias de açúcar, resultam de sua alta viscosidade (SOUZA *et al*, 1998).

Outro problema associado a dextrana é que sua presença indica uma perda de sacarose ao longo do processamento. A dextrana pode ainda provocar erros nas análises. Em caldos, xaropes e no açúcar pode causar falsa pol, porque a dextrana polariza cerca de três vezes a mais do que a sacarose. A dextrana em solução aumenta a viscosidade, diminuindo a taxa de evaporação e reduzindo a transferência de calor. Ela reduz a velocidade de evaporação e reduz a velocidade de separação nas centrífugas pelo aumento da viscosidade. É estimado que para cada 300 ppm de dextrana no xarope, a pureza do mel é aumentada em 1 %, (CLARKE *et al*, 1997).

2.7) - Planejamento fatorial e otimização

O planejamento fatorial é uma ferramenta a qual visa facilitar o estudo de um sistema, minimizando a quantidade de experimentos necessários para obtenção de informações sobre o comportamento do mesmo. Segundo BOX & DRAPPER (1987), o planejamento experimental fatorial facilita a elaboração de modelos interagindo os dados, fazendo comparações, buscando similaridades, diferenças e tendências.

Para aplicar esta metodologia, é necessário, primeiramente programar os experimentos. O planejamento fatorial de dois níveis é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta (variável dependente), sem que se tenha uma descrição muito rigorosa dessa influência.

O planejamento fatorial foi ampliado com mais 2n ensaios, ou seja, seis experimentos, em "configuração estrela" para o ajuste dos modelos quadráticos. Este planejamento é idêntico ao já existente, porém, girado de 45° em relação a orientação de partida. Geometricamente, estes novos pontos estão a uma distância de 1,41 do ponto central (para 2 variáveis).

Nos últimos anos, esta técnica vem sendo utilizada na otimização de diferentes processos biotecnológicos. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de ROUSSEL *et. al.* (1991) que otimizaram a gelatinização sequencial e hidrólise enzimática do amido de milho para o máximo de glicose equivalente (DE), utilizando a metodologia de superfície de resposta. Em 1996, STECKELBERG utilizou o planejamento experimental para otimizar um sistema de produção de xaropes de açúcar invertido.

3) - MATERIAL E MÉTODOS

3.1) - Matéria-prima

Açúcar cristal branco proveniente da Usina Açucareira Ester S/A de cor entre 100 à 130 Unidades ICUMSA (UI). Utilizou-se a concentração da solução em 60° BRIX para se adequar à realidade das indústrias produtoras e também devido a problemas operacionais do sistema de colunas, como elevação da perda de carga do leito.

3.2) - Materiais avaliados

Avaliou-se os seguintes materiais: Bauxita Ativada Angular com duas granulometrias - 20/60 e 20/80, Carvão Mineral Granulado - GAC 830, Resinas de Troca Iônica - Acrílica e Estirênica, Carvão Ecosorb S-405.

3.3) - Metodologia do Planejamento Experimental

O tipo de planejamento experimental escolhido, foi o planejamento fatorial de dois níveis (BOX *et al.*, 1978). Este planejamento consiste na seleção de dois níveis para cada variável de entrada (variável independente), e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações.

Para os sistemas contínuos, utilizou-se duas variáveis independentes, com 4 pontos de primeira ordem, 3 pontos centrais e mais 4 ensaios, chamados pontos axiais. Estes pontos axiais foram calculados utilizando a equação determinada por BOX & WILSON (1951):

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2^k)^{1/4}$$

onde:

F: corresponde ao conjunto fatorial

K: número de variáveis independentes

Para o sistema em batelada, utilizou-se três variáveis independentes, com 8 pontos de primeira ordem e 3 pontos centrais para o cálculo do erro puro. Para o sistema em batelada não foi preciso a realização de pontos axiais.

Para análise dos resultados, utilizou-se o "Software Statistica 5.0".

3.4) - Testes com sistema de descoloração contínuo

3.4.1) - Descrição do sistema

O sistema de descoloração utilizado para a condução dos testes é composto de uma coluna de vidro encamisada com altura de 1000 mm, diâmetro externo de 100 mm e diâmetro interno de 60 mm, recheada com um volume de 1,8 L do material a ser testado (Carvão Mineral Granulado - GAC 830, Resinas Acrílica e Estirênica e Bauxitas 20/60 e 20/80). O aquecimento da coluna foi realizado com auxílio de um banho termostatizado com sistema de recirculação. A alimentação da calda foi realizada em "Dow Flow" com o auxílio de bomba peristáltica. Para as resinas, utilizou-se duas colunas em série.

3.4.2) - Condução dos ensaios

A Tabela 3.4.2.1 mostra os valores de temperatura e taxa de aplicação estudados para a condução dos ensaios. As variáveis resposta foram: BRIX, POL, Pureza, Cor ICUMSA, Turbidez, Cinzas, AR, Dextrana e pH. Para estas análises retirou-se cinco amostras e considerou-se apenas as três últimas, realizando uma média aritmética para cada análise. Tomou-se o cuidado para que o sistema estivesse em equilíbrio antes da tomada das amostras, verificando-se a temperatura do sistema e o BRIX de entrada e de saída da coluna.

Tabela 3.4.2.1 - Níveis utilizados no planejamento para as Bauxitas, Carvão mineral e Resinas de Troca Iônica

Nível	Bauxitas/Carvão Mineral		Resinas	
	T (°C)	TA (BV)	T (°C)	TA (BV)
-1,41	55,9	0,8	52,9	0,8
-1,00	60,0	1,0	55,0	1,0
0	70,0	1,5	60,0	1,5
1,00	80,0	2,0	65,0	2,0
1,41	84,1	2,2	67,0	2,2

Para as resinas utilizou-se água destilada até completa remoção dos agentes químicos (NaOH, NaCl), comparando o pH da saída com o pH da água destilada e para as bauxitas e o carvão mineral utilizou-se água destilada para a eliminação dos finos.

No final de cada ensaio a bauxita e o carvão mineral foram descartados, enquanto que as resinas passaram por um sistema de retrolavagem com água destilada, a fim de eliminar todo açúcar contido em sua estrutura. Fez-se uma regeneração das resinas utilizando uma solução contendo 250 g/l de NaCl e 45 g/l de NaOH por 3 H à 70° C.

Para que variações nos valores das variáveis resposta na alimentação da coluna, ocorridas de um ensaio para o outro, não interferissem na análise dos resultados, a avaliação de desempenho foi realizada sobre um índice de redução definido pela Equação 01.

$$\textit{Índice de Redução}\ (\%RED) = \frac{(\textit{Análise Entrada} - \textit{Análise Saída})}{\textit{Análise Entrada}} \times 100 \qquad (01)$$

A Figura 3.4.2.1 mostra um esquema do processo utilizado para os testes com bauxita e carvão mineral e a Figura 3.4.2.2 mostra um esquema do processo utilizado para os testes com as resinas.

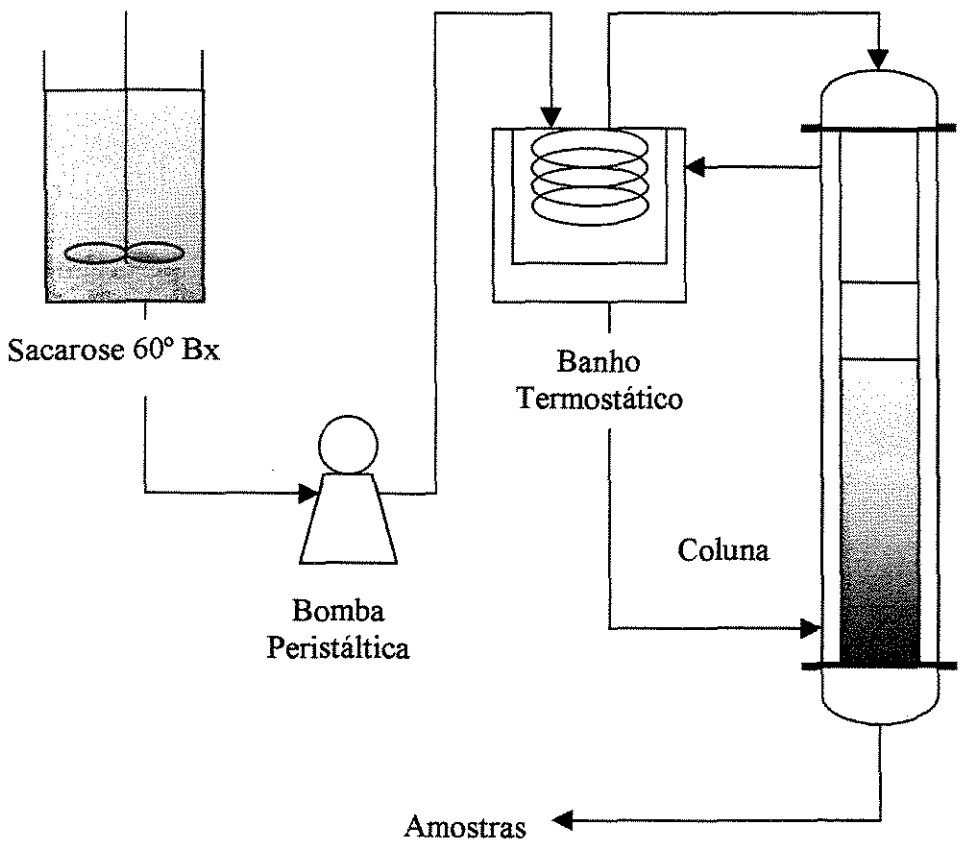


Figura 3.4.2.1 – Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Bauxita Ativada ou Carvão Mineral

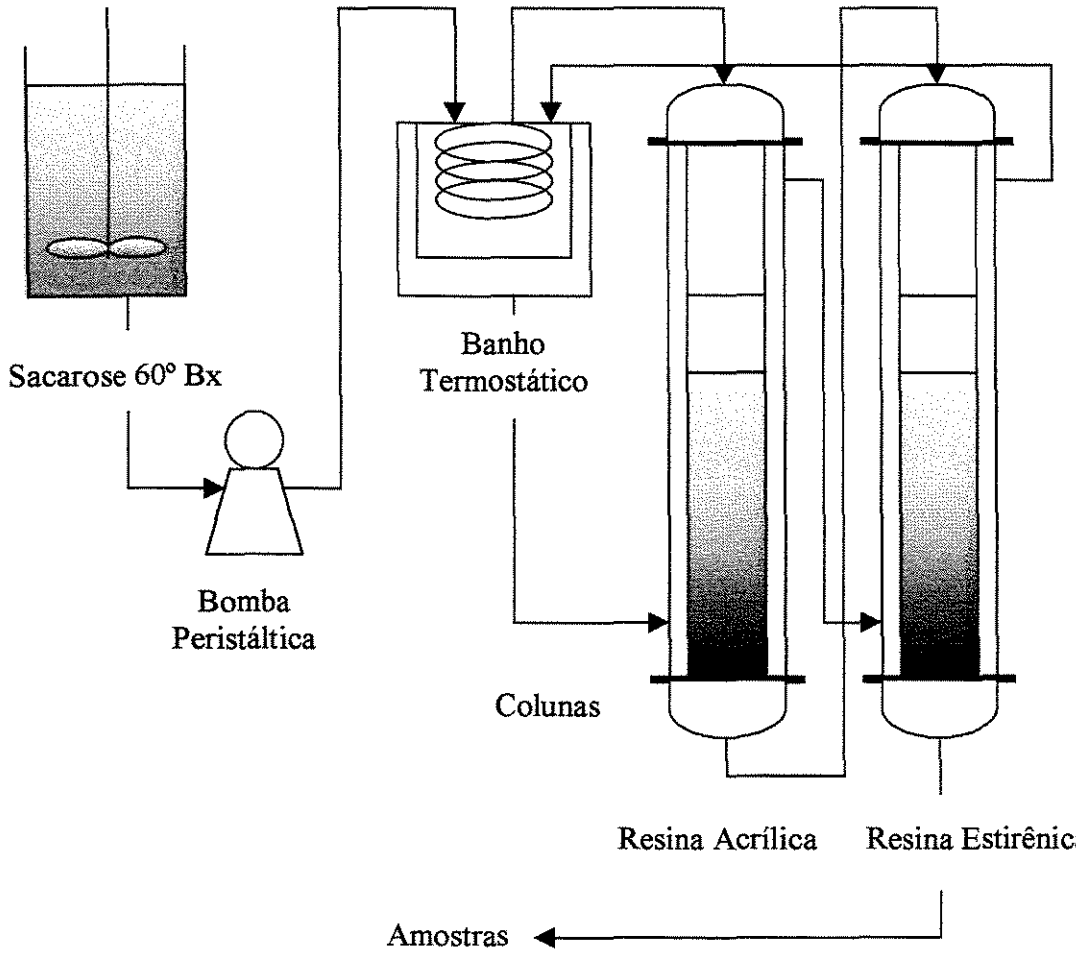


Figura 3.4.2.2 – Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Resinas de troca iônica acrílica e estirênica

3.5) - Testes com sistema de descoloração batelada

3.5.1) - Descrição do sistema

O sistema de descoloração utilizado é composto por um reator agitado de 200 mm de diâmetro por 300 mm de altura. O aquecimento do sistema foi realizado por uma serpentina de cobre colocada dentro do reator, com auxílio de

um banho termostatizado com sistema de recirculação. Para este sistema utilizou-se como agente descolorante o carvão Ecosorb-S 405.

3.5.2) - Condução dos ensaios

Para este sistema realizou-se os testes com três variáveis definidas como: tempo de contato do material com a solução de açúcar, temperatura do sistema e massa de material. O testes foram conduzidos em batelada devido a este material ser em pó, fato que dificulta a utilização deste em colunas de leito fixo.

A Tabela 3.5.2.1 mostra os valores da temperatura, massa de carvão e o tempo de contato estudados para a condução dos ensaios. As variáveis resposta foram as mesmas analisadas para o sistema contínuo. As análises foram feitas em triplicatas realizando-se uma média aritmética das mesmas. Tomou-se o cuidado para que o sistema estivesse em equilíbrio, verificando-se a temperatura do sistema. A agitação do sistema foi mantida a 62 rpm e a solução foi conduzida por uma bomba peristáltica a um filtro a vácuo com uma pré camada de 2 g de terra diatomácea (celite), distribuída sobre um filtro de celulose de 10 cm de diâmetro.

Tabela 3.5.2.1 - Níveis utilizados no planejamento para o Carvão Ecosorb

Nível	T (°C)	MC (g)	TC (min)
-1	60	3,6	30
0	70	7,2	40
1	80	10,8	50

O índice de redução percentual definido pela Equação 01, também foi utilizado para minimizar as variações nos valores das variáveis resposta na alimentação do reator, ocorridas de um ensaio para o outro, não interferindo assim na análise dos resultados. A Figura 3.5.2.1 mostra esquematicamente o sistema de descoloração utilizado para o Carvão Ecosorb S-405.

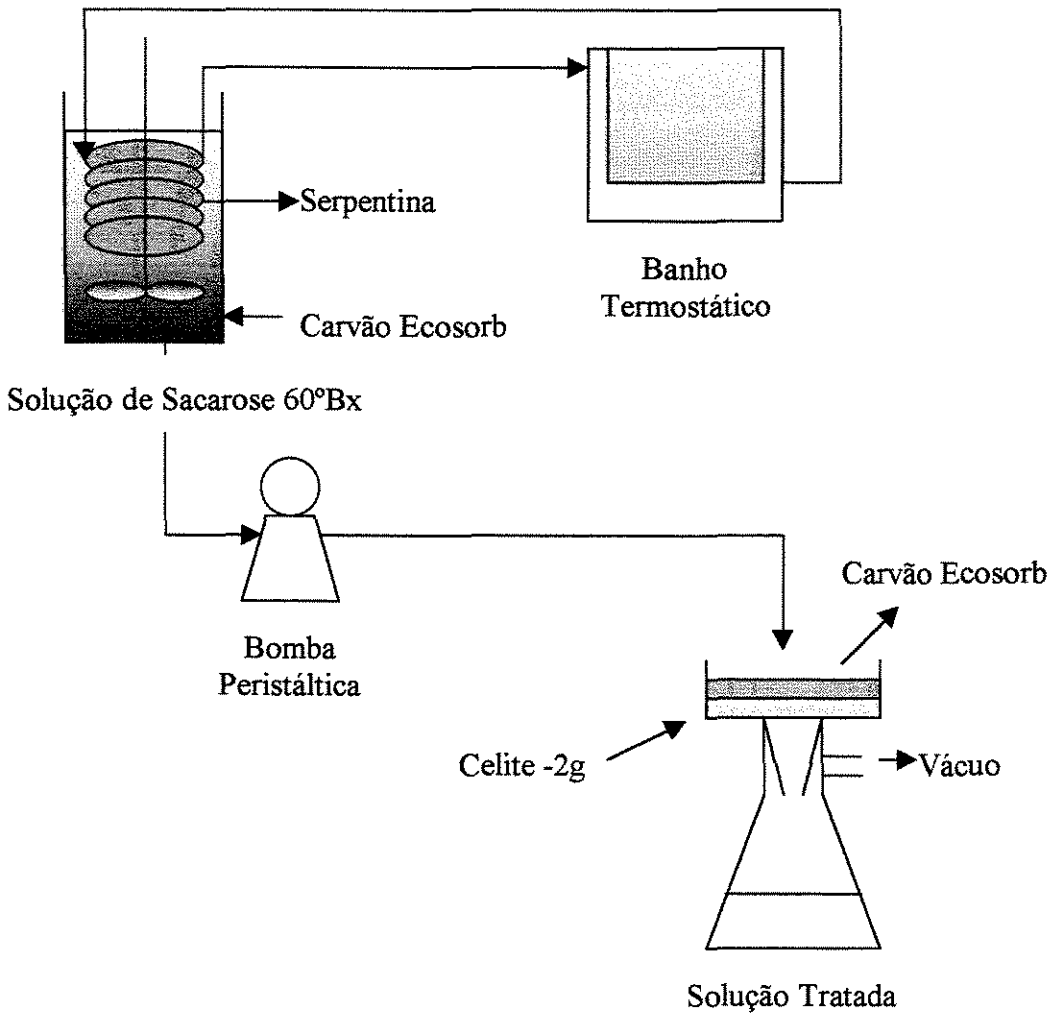


Figura 3.5.2.1 – Fluxograma esquemático do sistema de descoloração utilizando Carvão Ecosorb S-405

3.6) - Obtenção das Curvas de Saturação

Após a obtenção das faixas ótimas de operação de cada material adsorvente, foi realizado ensaios que buscaram levantar a curva de saturação de cada um dos materiais. Nas condições ótimas de operação de cada material, foi aplicado à coluna uma solução de sacarose a 60° Bx até que 80 volumes de leito fossem tratados. As análises de cor, cinzas e turbidez foram realizadas para determinar o comportamento dos leitos neste intervalo de tempo. Considerou-se 80

volumes de leito tratados porque verificou-se que as resinas possuem um volume de saturação em torno deste valor (resultados fornecidos pela indústria). Como este trabalho compara resultados de novos materiais (carvão mineral e bauxitas) com os convencionais (resinas) utilizou-se este valor para padronização dos testes.

3.7) - Métodos analíticos

As amostras retiradas em triplicatas foram analisadas utilizando a metodologia descrita a seguir.

3.7.1) - Cor

A cor da solução de açúcar foi determinado pelo método ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis - (ICUMSA, 1994) para açúcar branco (Method GS2/3-9, 1994). O método baseia-se na determinação da absorbância da solução à 420 nm em espectrofotômetro.

3.7.2) - Teor de Cinzas

O teor de cinzas da solução de açúcar foi determinado pelo método ICUMSA (GS2/3-17, 1994). O método baseia-se na determinação da condutividade específica de uma solução contendo 28% do produto, com o auxílio de condutivímetro.

3.7.3) - POL

A POL da solução foi determinada pelo método ICUMSA (GS2/3-1, 1994). O método baseia-se na determinação da rotação óptica da solução em polarímetro.

3.7.4) - BRIX

O BRIX da solução de açúcar foi determinado pelo método ICUMSA, direto em refratômetro.

3.7.5) – Pureza

A pureza da solução de açúcar foi determinada pela relação entre pol dividido pelo brix da solução.

3.7.6) - Turbidez

Para a turbidez da solução determinou-se absorbância à 420 nm antes e depois da filtração pela membrana (0,45 μm) e converteu-se para unidades ICUMSA (CLARKE, 1991).

3.7.7) - Açúcares Redutores

Os açúcares redutores serão determinados pelo método ICUMSA (GS2/3-5, 1994). O princípio do método baseia-se na metodologia de Knight and Allen, onde ocorre uma reação de óxido-redução com íons cobre e açúcares redutores presentes na solução.

3.7.8) - Dextrana

As dextrana serão determinadas pelo método ICUMSA (GS1/15, 1994). O princípio do método baseia-se na determinação da "névoa" formada pela dextrana como polissacarídeos, quando o álcool é adicionado em uma solução de açúcar, através de um espectrofotômetro a um comprimento de onda de 720 nm.

O método é padronizado contra uma dextrana comercialmente disponível (Dextrana T-500, Pharmacia LKD, Uppsala, Sweden).

3.7.9) – pH

O pH da solução foi determinado diretamente em pHmetro.

4) - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir tem-se os resultados para os materiais testados.

4.1) - Sistema contínuo utilizando Bauxita 20/80

A Tabela 4.1.1 mostra os resultados das características médias da calda utilizada nestes ensaios e a Tabela 4.1.2 mostra os resultados obtidos para cada ensaio para todas as variáveis resposta analisadas no trabalho.

Tabela 4.1.1 - Análises do açúcar utilizado nos ensaios da Bauxita 20/80

Análise	Resultados
Brix (°Bx)	60
Pol (°S)	59,9
Pureza (%)	99,8
Cor (UI)	113
Turbidez (UI)	106
Cinzas (%)	0,0513
AR (%)	0,0730
Dextrana (mg/Kg)	321
pH	7,0

Tabela 4.1.2 - Resultados obtidos para o planejamento completo da Bauxita 20/80

Ensaios	TA (BV)	T (°C)	BRIXe	BRIXs	%RBRIX	POLe	POLs	%RPOL	PZAe	PZAs	%RPZA	CORe	CORs	%RCOR
1	1,0	60,0	60,0	60,0	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,7	0,2	114	5	95,6
2	2,0	60,0	60,2	60,2	0	60,1	60,0	0,2	99,8	99,7	0,2	115	5	95,7
3	1,0	80,0	59,9	59,9	0	59,8	59,7	0,2	99,8	99,7	0,2	114	4	96,5
4	2,0	80,0	59,9	59,9	0	59,8	59,8	0,0	99,8	99,8	0,0	116	4	96,6
5	2,2	70,0	60,0	60,0	0	59,9	59,9	0,0	99,8	99,8	0,0	112	5	95,5
6	0,8	70,0	59,9	59,9	0	59,8	59,8	0,0	99,8	99,8	0,0	113	6	94,7
7	1,5	84,1	60,1	60,1	0	60,0	59,8	0,3	99,8	99,5	0,3	112	5	95,5
8	1,5	55,9	60,0	60,0	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,7	0,2	110	4	96,4
9 (C)	1,5	70,0	59,8	59,8	0	59,7	59,7	0,0	99,8	99,8	0,0	113	3	97,3
10 (C)	1,5	70,0	60,0	60,0	0	59,9	59,9	0,0	99,8	99,8	0,0	113	4	96,5
11 (C)	1,5	70,0	60,0	60,0	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,7	0,2	109	4	96,3

Te	Ts	%RT	Ce	Cs	%RC	ARe	ARs	%RAR	DEXe	DEXs	%RDEX	pHe	pHs	%RpH
108	24	77,8	0,0495	0,0334	32,5	0,076	0,075	1,3	350	360	-2,9	7,02	7,01	0,14
102	21	79,4	0,0503	0,0343	31,8	0,079	0,079	0,0	330	335	-1,5	6,99	6,99	0,00
106	24	77,4	0,0519	0,0353	32,0	0,071	0,071	0,0	306	301	1,6	7,03	7,02	0,14
106	24	77,4	0,0518	0,0338	34,7	0,071	0,072	-1,4	311	316	-1,6	7,00	7,01	-0,14
109	25	77,1	0,0517	0,0345	33,3	0,072	0,071	1,4	301	302	-0,3	7,00	7,00	0,00
108	24	77,8	0,0516	0,0346	32,9	0,070	0,070	0,0	329	334	-1,5	7,05	7,04	0,14
109	23	78,9	0,0514	0,0347	32,5	0,072	0,072	0,0	330	331	-0,3	7,03	7,03	0,00
110	25	77,3	0,0519	0,0348	32,9	0,073	0,072	1,4	330	330	0,0	6,98	6,99	-0,14
107	25	76,6	0,0520	0,0337	35,2	0,075	0,074	1,3	345	340	1,4	6,98	7,00	-0,29
108	24	77,8	0,0516	0,0348	32,6	0,070	0,070	0,0	296	291	1,7	7,01	7,00	0,14
107	23	78,5	0,0519	0,0349	32,8	0,071	0,071	0,0	306	311	-1,6	6,97	6,99	-0,29

Nota-se pelos dados contidos na Tabela 4.1.2, que as variáveis resposta cor, turbidez e cinzas foram as que apresentaram variações entre a calda de entrada e a de saída, sendo portanto as únicas sujeitas a análise estatística.

Para estas variáveis resposta, não houve variação estatisticamente significativa, de um ensaio para o outro, para o intervalo de confiança de 95% e 99% ($p < 0,05$). Isto indica que o índice de redução não é afetado pelas variáveis estudadas nos níveis avaliados. Portanto, as condições de operação do sistema podem ser conduzidas em menores faixas de temperatura com altas taxas de aplicação, sem que comprometam a elevação da perda de carga do sistema.

Os resultados encontrados para o índice de redução de cor, turbidez e cinzas, são importantes e expressivos em termos de processos industriais, mostrando a eficiência do material testado. É importante também destacar a reprodutibilidade dos ensaios, fato que pode ser observado pelos resultados dos pontos centrais, mostrando a estabilidade do sistema utilizado. As Tabelas 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5 mostram os efeitos das variáveis nas respostas cor, turbidez e cinzas respectivamente, onde observa-se que não houve efeitos significativos das variáveis analisadas nestas respostas.

Tabela 4.1.3 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para Bauxita 20/80

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**96,69**	**0,31**	**316,53**	**0,00001**
TA	0,33	0,38	0,89	0,46892
TA x TA	-1,32	0,45	-2,93	0,09962
T	0,13	0,37	0,36	0,75633
T x T	-0,45	0,45	-1,01	0,41729
TA x T	0	0,53	0	1,00000

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,5113, Grau de ajuste = 0,0223 para $p < 0,05$

Tabela 4.1.4 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para Bauxita 20/80

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**77,63**	**0,55**	**139,94**	**0,00005**
TA	0,16	0,68	0,23	0,83997
TA x TA	-0,07	0,82	-0,08	0,94044
T	-0,04	0,68	-0,05	0,96251
T x T	0,58	0,81	0,72	0,54630
TA x T	-0,80	0,96	-0,83	0,49268

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,1858, Grau de ajuste = 0,0 para $p < 0,05$

Tabela 4.1.5 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cinzas Condutimétricas para Bauxita 20/80

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**33,53**	**0,84**	**40,15**	**0,00062**
TA	0,65	1,03	0,63	0,59376
TA x TA	-0,52	1,24	-0,42	0,71631
T	0,46	1,02	0,45	0,69720
T x T	-0,91	1,22	-0,75	0,53347
TA x T	1,70	1,45	1,17	0,36095

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,4919, Grau de ajuste = 0,0 para $p < 0,05$

4.1.1) - Saturação para Bauxita 20/80

Conduziu-se os testes de saturação para a Bauxita 20/80 em 1,5 BV e 80°C. Considerou-se uma taxa de aplicação e temperatura que não comprometessem a produtividade do sistema e a qualidade do produto.

Por ser um produto de baixa granulometria, esta Bauxita apresentou maior resistência a passagem da calda pelo leito, dificultando a realização dos testes.

Esta característica do material fez com que o teste da curva de saturação não pudesse ser conduzido até 80 volumes de leitos, pois com 50 volumes de leito a perda de carga no leito atingiu valores que não permitiram sua operação de forma segura. Este aumento da perda de carga é devido a grande eficiência do leito em reter sólidos em suspensão, o que é uma característica favorável para a remoção de turbidez.

Estes resultados indicam a possibilidade de utilização desta Bauxita em materiais previamente tratados em colunas de Bauxita com maior granulometria, sendo estas utilizadas como colunas de polimento final.

Os resultados dos testes de saturação são mostrados nas Figuras 4.1.1.1, 4.1.1.2 e 4.1.1.3.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

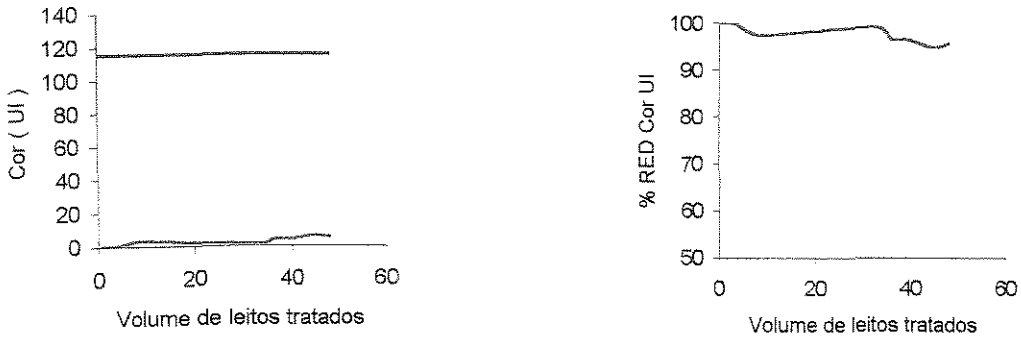


Figura 4.1.1.1 - Curvas de saturação para Cor ICUMSA

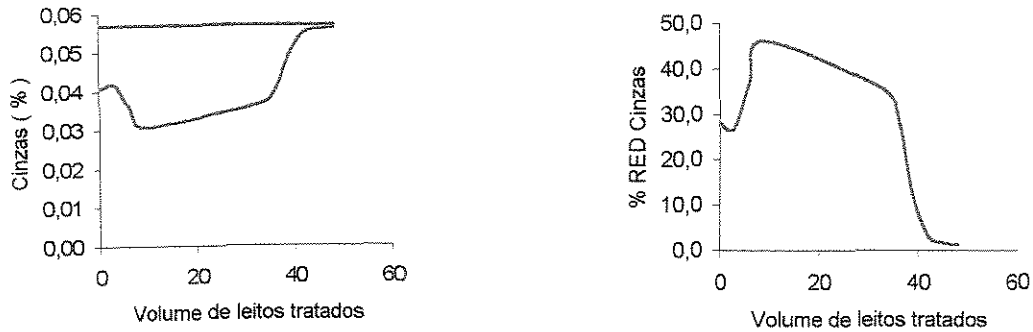


Figura 4.1.1.2 - Curvas de saturação para Cinzas Condutimétricas

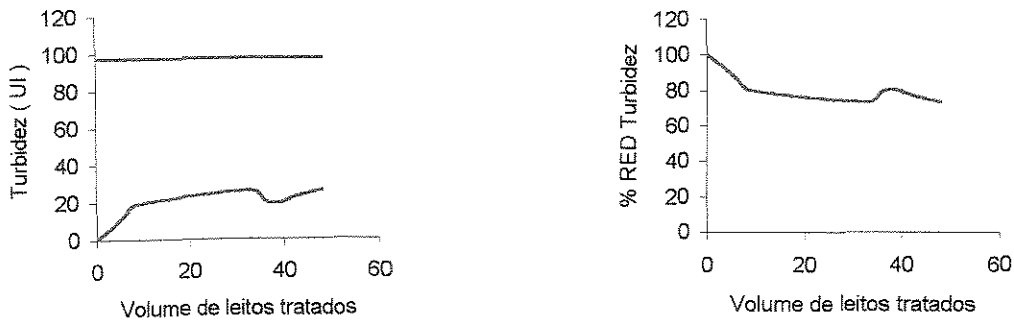


Figura 4.1.1.3 - Curvas de saturação para Turbidez

Legenda : Análises médias na entrada da coluna
Análises na saída da coluna

Na Figura 4.1.1.1 nota-se que até 50 volumes de leitos o índice de redução de cor manteve-se acima de 90 %, com uma ligeira tendência de queda. Já o índice de redução de cinzas sofre uma queda bastante acentuada após 35 volumes de leitos tratados, como pode ser observado na Figura 4.1.1.2. Na Figura 4.1.1.3 tem-se o perfil do índice de redução de turbidez em função do número de volume de leitos tratados. Nota-se que este perfil é bastante similar ao da Figura 4.1.1.1, mostrando uma ligeira tendência de queda com o aumento de volumes de leitos tratados.

A cor da calda de saída após 50 volumes de leitos manteve-se em níveis bastante satisfatórios, sendo que a parada da coluna se deu devido a problemas de perda de carga no leito. Outra observação importante pode ser feito no que diz respeito a variação do índice de redução de turbidez. Era esperado um aumento neste índice com o aumento da perda de carga no leito, o que não foi observado, mostrando que o aumento da perda de carga não está diretamente ligado ao aumento da eficiência do leito na retenção de materiais insolúveis presentes na calda.

4.2) - Sistema contínuo utilizando Bauxita 20/60

A Tabela 4.2.1 mostra as características médias da calda de entrada e a Tabela 4.2.2 o planejamento completo com os resultados dos ensaios realizados para a Bauxita 20/60.

Tabela 4.2.1 - Análises do açúcar utilizado nos ensaios da Bauxita 20/60

Análise	Resultados
Brix (°Bx)	60
Pol (°S)	59,8
Pureza (%)	99,7
Cor (UI)	121
Turbidez (UI)	90
Cinzas (%)	0,0473
AR (%)	0,046
Dextrana (mg/Kg)	400
pH	7,05

Tabela 4.2.2 - Resultados obtidos para o planejamento completo da Bauxita 20/60

Ensaios	TA (BV)	T (°C)	BRIXe	BRIXs	%RBRIX	POLe	POLs	%RPOL	PZAe	PZAs	%RPZA	CORe	CORs	%RCOR
1	1,0	60,0	60,2	60,2	0	59,9	60,0	-0,2	99,5	99,7	-0,2	119	28	76,5
2	2,0	60,0	59,8	59,8	0	59,7	59,7	0,0	99,8	99,8	0,0	116	33	71,6
3	1,0	80,0	60,1	60,1	0	60,0	60,0	0,0	99,8	99,8	0,0	124	11	91,1
4	2,0	80,0	60,3	60,3	0	59,9	59,9	0,0	99,3	99,3	0,0	115	19	83,5
5	2,2	70,0	60,1	60,0	0	59,6	59,8	-0,3	99,2	99,7	-0,5	116	26	77,6
6	0,8	70,0	59,9	59,9	0	59,4	59,8	-0,7	99,2	99,8	-0,7	127	17	86,6
7	1,5	84,1	60,0	59,9	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,8	0,0	121	10	91,7
8	1,5	55,9	60,0	60,0	0	59,8	59,8	0,0	99,7	99,7	0,0	123	52	57,7
9 (C)	1,5	70,0	59,9	59,9	0	59,8	59,8	0,0	99,8	99,8	0,0	120	24	80,0
10 (C)	1,5	70,0	60,0	59,9	0	59,6	59,9	-0,5	99,3	100,0	-0,7	125	25	80,0
11 (C)	1,5	70,0	59,9	59,9	0	59,8	59,8	0,0	99,8	99,8	0,0	123	23	81,3

Te	Ts	%RT	Ce	Cs	%RC	ARe	ARs	%RAR	DEXe	DEXs	%RDEX	pHe	pHs	%RpH
98	54	44,9	0,0479	0,0327	31,7	0,029	0,031	-6,9	273	272	0,4	7,05	7,08	-0,43
88	48	45,5	0,0455	0,0289	36,5	0,056	0,059	-5,4	394	423	-7,4	7,14	7,20	-0,84
84	28	66,7	0,0477	0,0328	31,2	0,031	0,037	-19,4	433	453	-4,6	7,28	7,51	-3,16
102	50	51,0	0,0458	0,0299	34,7	0,034	0,034	0,0	378	374	1,1	7,01	7,04	-0,43
96	46	52,1	0,0461	0,0284	38,4	0,059	0,061	-3,4	409	413	-1,0	6,60	6,94	-5,15
86	47	45,3	0,0475	0,0302	36,4	0,057	0,059	-3,5	430	428	0,5	6,84	6,92	-1,17
92	27	70,7	0,0478	0,0316	33,9	0,059	0,065	-10,2	423	448	-5,9	6,88	6,90	-0,29
89	40	55,1	0,0509	0,0331	35,0	0,060	0,058	3,3	425	433	-1,9	7,65	7,70	-0,65
87	46	47,1	0,0470	0,0300	36,2	0,029	0,030	-3,4	430	438	-1,9	7,13	7,09	0,56
87	46	47,1	0,0454	0,0295	35,0	0,029	0,030	-3,4	384	394	-2,6	7,26	7,60	-4,68
85	47	44,7	0,0483	0,0309	36,0	0,059	0,059	0,0	418	415	0,7	6,68	6,70	-0,30

As variáveis resposta, cor, turbidez e cinzas foram as que apresentaram variações entre a calda de entrada e a de saída, sendo portanto as únicas sujeitas a análise estatística.

Analisando as variáveis resposta, pode-se observar que as três variáveis resposta forneceram dados estatisticamente significativos, mas apenas os índices de redução de cor e turbidez é que apresentaram modelos preditivos. Somente os resultados para o índice de redução de cor é que serão apresentados neste trabalho. É importante também destacar a reprodutibilidade dos ensaios, fato que pode ser observado pelos resultados dos pontos centrais, mostrando a estabilidade do sistema. A seguir tem-se as Tabelas 4.2.3 e 4.2.4, que mostram os efeitos das variáveis nas respostas, turbidez e cinzas respectivamente.

Tabela 4.2.3 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para Bauxita 20/60

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**46,33**	**0,80**	**57,92**	**0,0003**
TA	-1,41	0,98	-1,43	0,2887
TA x TA	0,44	1,18	0,37	0,7471
T	**12,36**	**0,98**	**12,60**	**0,0062**
T x T	**14,74**	**1,17**	**12,61**	**0,0062**
TA x T	**-8,15**	**1,39**	**-5,88**	**0,0277**

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,8618, Grau de ajuste = 0,7236 para $p < 0,05$

Nota-se na Tabela 4.2.3 que alguns fatores foram significativos nos níveis avaliados e o R-sqr e o grau de ajuste foram próximos, mostrando a importância da temperatura e taxa de aplicação na remoção da turbidez da solução de açúcar.

Tabela 4.2.4 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cinzas Condutimétricas para Bauxita 20/60

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**35,75**	**0,37**	**96,33**	**0,0001**
TA	**2,80**	**0,46**	**6,13**	**0,0256**
TA x TA	0,44	0,55	0,80	0,5073
T	-0,97	0,46	-2,12	0,1680
T x T	**-2,52**	**0,54**	**-4,64**	**0,0435**
TA x T	-0,65	0,64	-1,01	0,4184

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,6420, Grau de ajuste = 0,2839 para $p < 0,05$

Na Tabela 4.2.4 observa-se que alguns fatores foram significativos nos níveis avaliados, mas o R-sqr e o grau de ajuste foram bem baixos. Portanto as variáveis temperatura e taxa de aplicação possuem efeito nesta resposta mas o modelo encontrado não foi preditivo.

Par o Índice de redução de Cor obteve-se os efeitos de cada variável, os parâmetros do modelo quadrático, a análise da variância (ANOVA) do modelo e as superfícies de resposta.

Na Tabela 4.2.5 são apresentados os efeitos principais de cada variável sobre o Índice de redução de Cor ICUMSA.

Tabela 4.2.5 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	80,41	0,43	185,58	0,000029
TA	-6,34	0,53	-11,88	0,007007
TA x TA	2,89	0,64	4,51	0,045847
T	18,67	0,53	35,12	0,000810
T x T	-4,61	0,63	-7,28	0,018355

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9203, Grau de ajuste = 0,8671 para $p < 0,05$

O valor t de cada variável apresentado na Tabela 4.2.5 é calculado conforme Equação 02;

$$valor\ t\ da\ \text{var}iável = \frac{efeito\ de\ cada\ fator}{erro\ padrão} \qquad (02)$$

Pelos dados apresentados na Tabela 4.2.5, pode-se observar que todos os dados são estatisticamente significativos no nível de 95% e 99%, uma vez que o valor do erro padrão não é elevado frente ao seu respectivo efeito. Os dados apresentados na Tabela 4.2.5 são válidos para $p < 0,05$. Se o valor de p for menor que 0,04 o termo quadrático da taxa de aplicação passa a ser não significativo e portanto o modelo será menos robusto, ou seja, terá um termo a menos no modelo matemático e consequentemente o valor de R^2 será menor e igual a 0,9076 e o ajuste um pouco maior igual a 0,8680.

Os efeitos lineares da tabela acima correspondem aos efeitos principais das variáveis, que é a média dos efeitos na resposta devido a mudança da variável da faixa de -1 para +1. Isto significa, por exemplo, que ao passar a taxa de aplicação de 1,0 BV para 2,0 BV a resposta, no caso o Índice de redução de Cor ,cai em

média 6,34 %. O mesmo pode ser comentado com relação a temperatura, que quando passa de 60°C para 80°C provoca uma elevação no Índice de redução de Cor em torno de 18,67 %. Estes dados estão totalmente coerentes com os estudos teóricos.

Os efeitos podem ser melhor visualizados no gráfico de barras apresentado na Figura 4.2.1.

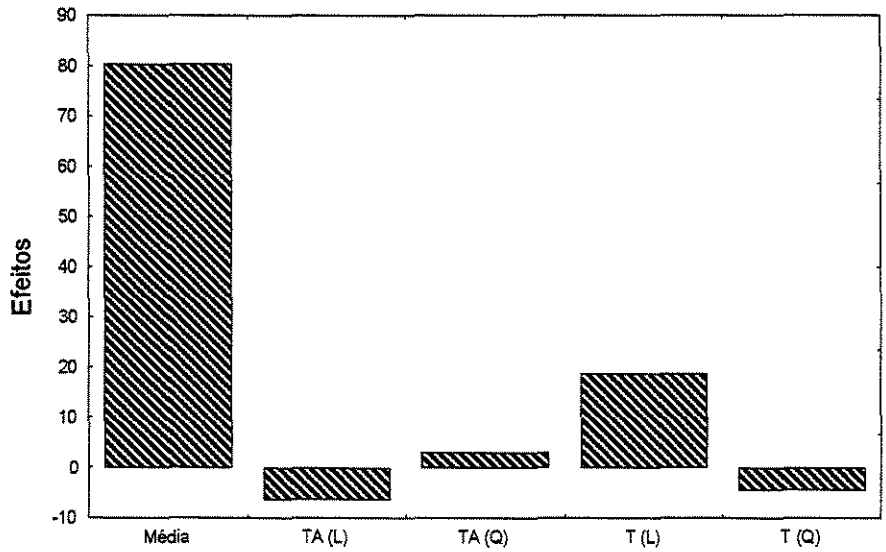


Figura 4.2.1 - Efeitos das variáveis no Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

Observa-se na Figura 4.2.1 que os efeitos mais significativos sobre a Índice de redução de Cor nos intervalos de confiança de 95 % e 99% foram observados para os termos lineares e entre eles a temperatura apresentou o efeito mais significativo dentre as variáveis estudadas.

Na Tabela 4.2.6 são apresentados os parâmetros para o modelo quadrático que leva em consideração todos os termos estatisticamente significativos. Todos parâmetros obtidos são para o modelo descodificado, ou seja, o modelo real.

Tabela 4.2.6 - Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

Fator	Parâmetros	Erro Padrão	t	p
Média	-75,39	16,38	-4,60	0,044123
TA	-23,68	3,88	-6,10	0,025855
TA x TA	5,78	1,28	4,51	0,045847
T	4,16	0,44	9,37	0,011207
T x T	-0,02	0,00	-7,28	0,018355

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9203, Grau de ajuste = 0,8671 para $p < 0,05$

O modelo final obtido pela regressão e que relaciona o Índice de redução de Cor em função da temperatura e taxa de aplicação é uma equação de 2° Ordem descrita matematicamente pela Equação 03:

$$\textit{Índice de red. de Cor} = -75,39 - 23,68.TA + 5,78.TA^2 + 4,16.T - 0,02.T^2 \qquad (03)$$

A Tabela 4.2.7 mostra a avaliação do desempenho do modelo, onde a percentagem de variação explicada é dada pela Equação 04:

$$R^2 = SQ_R / SQ_T \qquad (04)$$

onde:

SQ_R = Soma Quadrática da Regressão

SQ_T = Soma Quadrática Total

Para o modelo em estudo o valor de R^2 foi igual a 0,9203, o que significa que 92,03% das variações nos resultados obtidos podem ser explicados pelo método empírico.

Tabela 4.2.7 - Anova para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

Fonte	SQ	GL	MQ	Teste F	R-sqr
Regressão	830,92	p-1 = 4	207,73	17,31	0,9203
Resíduos	72,02	n-p = 6	12,00		
F. Ajuste	70,89	m-p = 4	17,72	31,09	
E. Puro	1,13	n-m = 2	0,57		
Total	902,94	n-1 = 10			

Ftab (0,95,4,6) = 4,53 Fcalc. = 3,82.Ftab

onde :

p = n° de parâmetros do modelo

n = n° total de ensaios

m = n° de ensaios distintos

Com o objetivo de verificar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação nos dados experimentais, pode se utilizar o teste F. Sendo assim, compara-se o valor de F estimado a partir dos dados experimentais com o valor tabelado de uma distribuição de frequência de referência $F_{p-1,\ n-p}$, onde o valor é expresso segundo a Equação 05:

$$F = MQ_R / MQ_r \qquad (05)$$

onde:

MQ_R = Média Quadrática da Regressão

MQ_r = Média Quadrática do Resíduo

O valor encontrado de F para o modelo foi de 3,82 vezes maior do que o valor de F tabelado (valor teórico maior que 4), para o intervalo de confiança de

95%, podendo assim afirmar que a quantidade de variação devido ao modelo é significativamente maior que a variação não explicada, atestando assim a validade do modelo. Na Figura 4.2.2 pode-se verificar uma previsão do modelo, onde são apresentados os valores preditos versus observados.

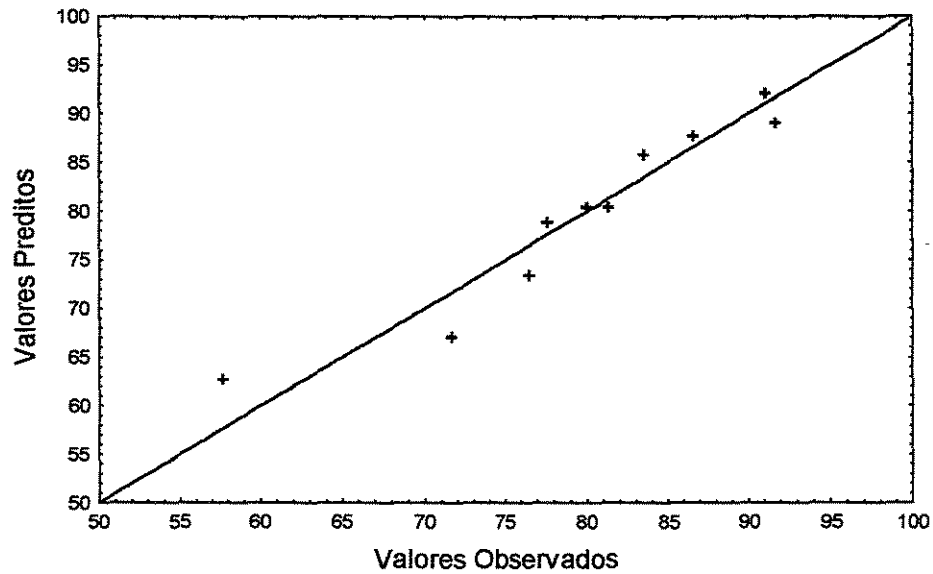
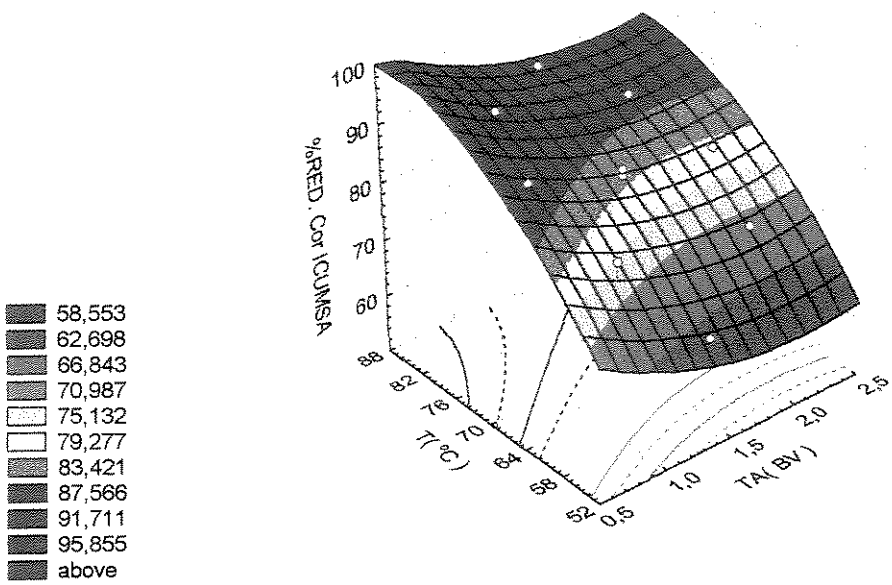
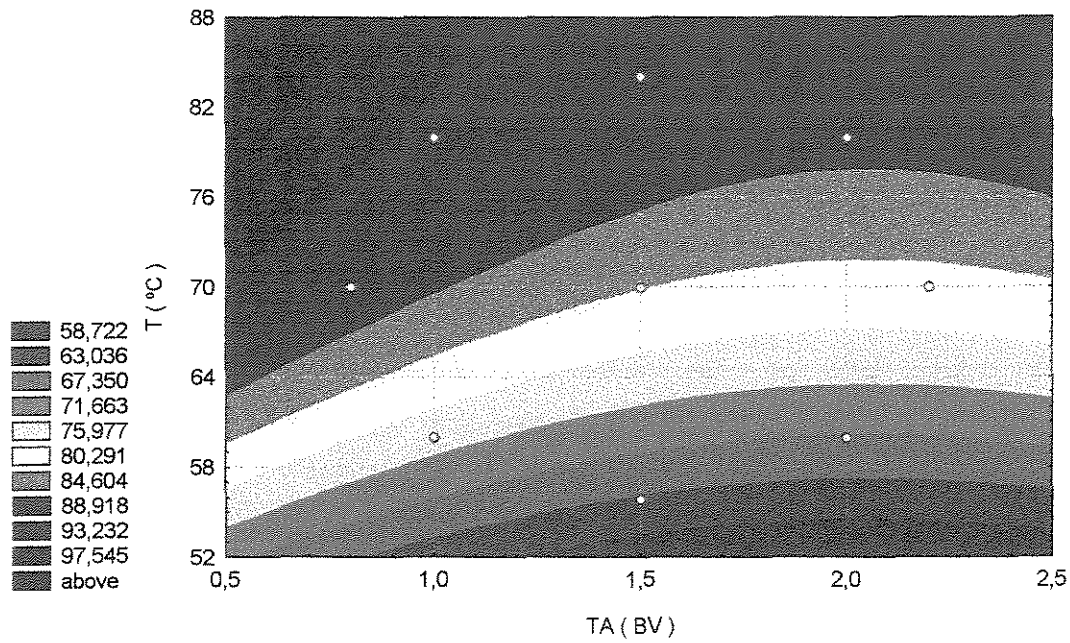


Figura 4.2.2 - Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

Sendo assim, o modelo quadrático sendo válido, é possível gerar a superfície de resposta e a curva de contorno para o Índice de redução de Cor, que serão utilizadas para definir as faixas ótimas de operação do sistema. As Figuras 4.2.3 e 4.2.4 apresentam respectivamente a superfície de resposta e a curva de contorno para a Índice de redução de Cor em função da temperatura e da taxa de aplicação. Através destas figuras verifica-se que quanto maior a temperatura e menor a taxa de aplicação maior será a Índice de redução de Cor. O comportamento do sistema pode ser explicado pela relação entre temperatura e ativação do material estudado e também pelo tempo de exposição dos corpos coloridos presentes na solução aos sítios ativos do material. Quanto maior a temperatura maior a ativação dos sítios ativos do material e quanto maior o tempo de contato, ou seja, menor taxa de aplicação, maior será a exposição destes corpos coloridos aos sítios ativos, proporcionando maior Índice de redução.





Figuras 4.2.3 e 4.2.4 - Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para a Bauxita 20/60

4.2.1) - Saturação para Bauxita 20/60

Os testes de saturação com a Bauxita 20/60 foram conduzidos em 1,5 BV e 80°C. Considerou-se uma taxa de aplicação e temperatura que não comprometessem a produtividade do sistema e a qualidade do produto, além de considerar as faixas ótimas de operação do material.

A Bauxita 20/60 não apresentou dificuldades de operação e os ensaios foram conduzidos até 80 volumes de leitos, sem apresentar problemas com perda de carga.

Os resultados dos testes de saturação são mostrados nas Figuras 4.2.1.1, 4.2.1.2 e 4.2.1.3.

Na Figura 4.2.1.1 nota-se que até 80 volumes de leitos o índice de redução de cor manteve-se em torno de 85 %, com uma ligeira tendência de queda no final do teste. O índice de redução de cinzas sofreu uma queda bastante acentuada após 35 volumes de leitos, como pode ser observado na Figura 4.2.1.2. Na Figura 4.2.1.3 temos o perfil do índice de redução de turbidez e pode-se observar uma similaridade com a Figura 4.2.1.1.

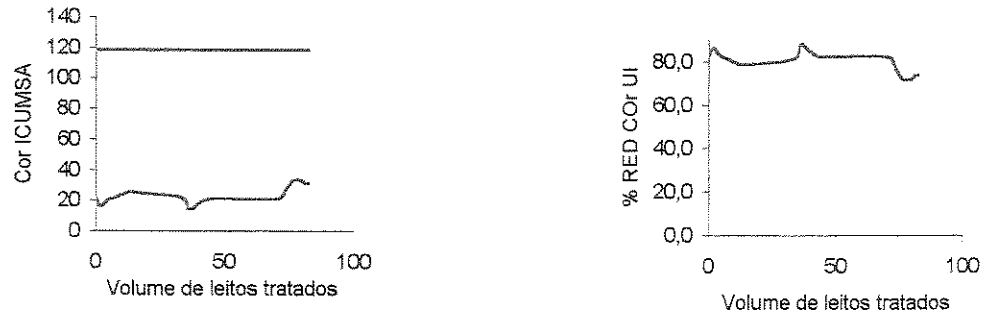


Figura 4.2.1.1- Curva de saturação para Cor ICUMSA

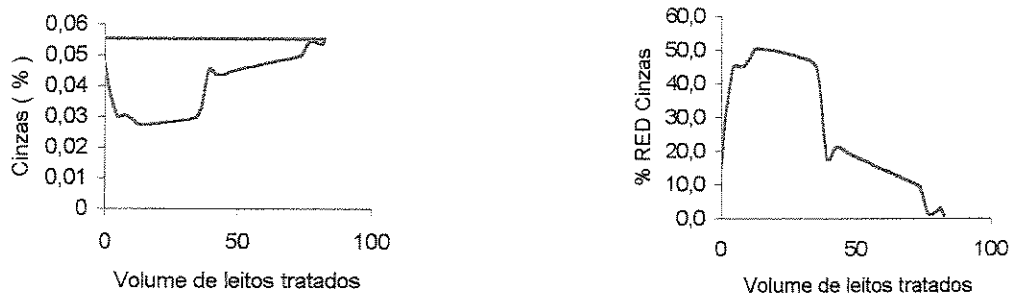


Figura 4.2.1.2 - Curva de saturação Cinzas Condutimétricas

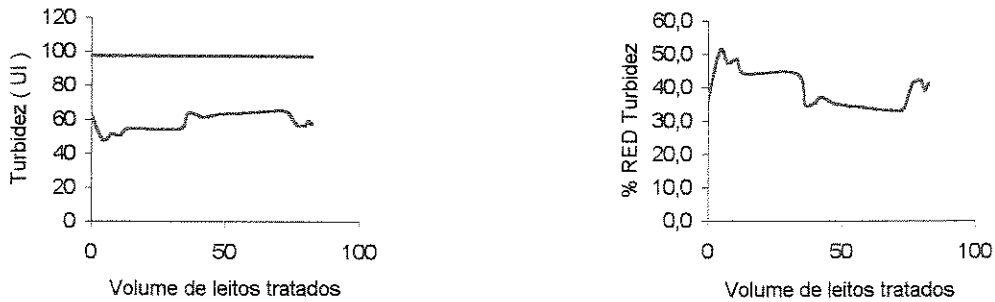


Figura 4.2.1.3 - Curva de saturação para Turbidez

Legenda : Análises médias na entrada da coluna
Análises na saída da coluna

4.3) - Sistema contínuo utilizando Carvão mineral granulado (GAC 830)

A Tabela 4.3.1 mostra as características médias da calda de entrada e a Tabela 4.3.2 o planejamento com os resultados dos ensaios realizados para o Carvão mineral.

Tabela 4.3.1 - Análises do açúcar utilizado nos ensaios do Carvão Mineral

Análise	Resultados
Brix (°Bx)	60
Pol (°S)	59,9
Pureza (%)	99,8
Cor (UI)	111
Turbidez (UI)	103
Cinzas (%)	0,0623
AR (%)	0,0937
Dextrana (mg/Kg)	370
pH	6,96

Tabela 4.3.2 - Resultados obtidos para o planejamento do Carvão Mineral

Ensaios	TA (BV)	T (ºC)	BRIXe	BRIXs	%RBRIX	POLe	POLs	%RPOL	PZAe	PZAs	%RPZA	CORe	CORs	%RCOR
1	1,0	60,0	59,8	59,8	0	59,7	59,7	0,0	99,8	99,8	0,0	110	8	92,7
2	2,0	60,0	60,2	60,2	0	60,1	59,9	0,3	99,8	99,5	0,3	111	18	83,8
3	1,0	80,0	60,0	60,0	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,7	0,2	113	2	98,2
4	2,0	80,0	59,8	59,8	0	59,7	59,6	0,2	99,8	99,7	0,2	110	7	93,6
5 (C)	1,5	70,0	59,8	59,8	0	59,7	59,6	0,2	99,8	99,7	0,2	111	9	91,9
6 (C)	1,5	70,0	59,8	59,8	0	59,7	59,6	0,2	99,8	99,7	0,2	110	9	91,8
7 (C)	1,5	70,0	60,3	60,3	0	60,2	60,0	0,3	99,8	99,5	0,3	113	8	92,9

Te	Ts	%RT	Ce	Cs	%RC	ARe	ARs	%RAR	DEXe	DEXs	%RDEX	pHe	pHs	%RpH
105	46	56,2	0,0564	0,0856	-51,8	0,102	0,159	-55,9	365	360	1,4	6,98	5,10	26,9
102	50	51,0	0,0551	0,0824	-49,5	0,092	0,160	-73,9	355	360	-1,4	6,97	4,69	32,7
102	13	87,3	0,0642	0,0940	-46,4	0,096	0,157	-63,5	369	374	-1,4	6,89	4,60	33,2
103	16	84,5	0,0769	0,1183	-53,8	0,089	0,159	-78,7	369	374	-1,4	6,96	4,15	40,4
102	48	52,9	0,0623	0,0954	-53,1	0,099	0,155	-56,6	374	365	2,4	6,99	4,44	36,5
105	45	57,1	0,0597	0,0920	-54,1	0,089	0,158	-77,5	379	374	1,3	6,97	4,32	38,0
103	50	51,5	0,0612	0,0943	-54,1	0,089	0,159	-78,7	379	379	0,0	6,99	5,08	27,3

As variáveis resposta, cor, turbidez , cinzas, pH e açúcar redutor foram as que apresentaram variações da calda de entrada para a de saída, sendo portanto as únicas sujeitas a análise estatística.

Analisando as variáveis resposta, a única que forneceu dados estatisticamente significativos foi a variável cor. As demais variáveis resposta não forneceram dados estatisticamente significativos em termos de um ensaio para o outro, mas foram significativos em termos de entrada e saída da coluna. Os resultados encontrados são importantes em termos de processos industriais, mostrando a eficiência do material testado. Destaca-se também a reprodutibilidade dos ensaios, fato que pode ser observado pelos resultados dos pontos centrais, mostrando a estabilidade do sistema. A Tabela 4.3.3, mostra os efeitos das variáveis na resposta turbidez.

Tabela 4.3.3 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para o Carvão Mineral

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**62,93**	**1,10**	**57,13**	**0,0003**
TA	-4,00	2,91	-1,37	0,3035
T	**32,30**	**2,91**	**11,08**	**0,0080**
TA x T	1,20	2,91	0,41	0,7205

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,7015, Grau de ajuste = 0,4031 para $p < 0,05$

Nota-se na Tabela 4.3.3 que alguns fatores foram significativos nos níveis avaliados, mas observou-se um R-sqr e um grau de ajuste baixo. Com isso o modelo encontrado para esta resposta não foi preditivo.

Para o Índice de redução da Cor obteve-se os efeitos de cada variável, os parâmetros do modelo de primeira ordem, a análise da variância (ANOVA) do modelo e as superfícies de resposta.

Na Tabela 4.3.4 são apresentados os efeitos principais de cada variável sobre o Índice de redução da Cor.

Tabela 4.3.4 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	92,13	0,23	400,72	0,000006
TA (L)	-6,75	0,61	-11,10	0,008023
T (L)	7,65	0,61	12,58	0,006263

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9508, Grau de ajuste = 0,9262, para $p < 0,05$

Os efeitos das variáveis em estudo para o carvão mineral granulado, mostraram a mesma relação observada para a bauxita 20/60, ou seja, efeito negativo para taxa de aplicação e positivo para temperatura.

Os efeitos podem ser melhor visualizados na Figura 4.3.1.

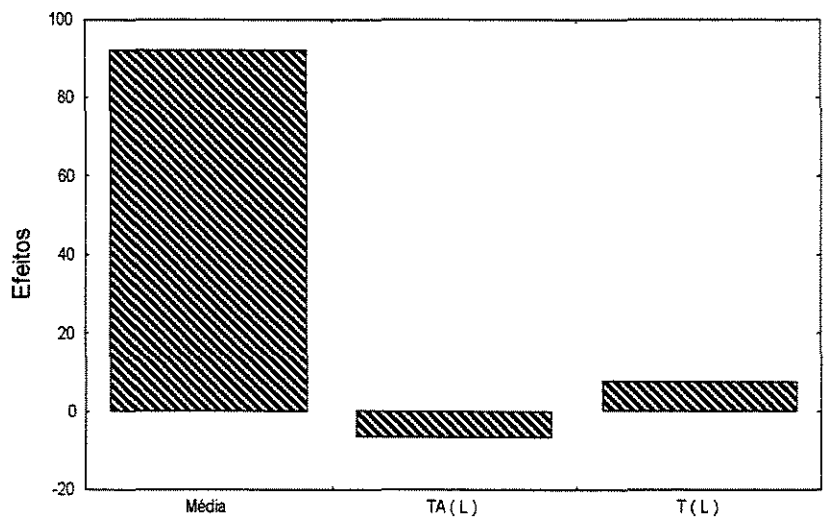


Figura 4.3.1 - Efeitos das variáveis para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral

Observa-se na Figura 4.3.1 que a variável temperatura produz um efeito positivo na resposta Índice de redução de cor, enquanto que a variável taxa de aplicação produz efeito negativo.

Na Tabela 4.3.5 são apresentados os parâmetros do modelo que leva em consideração todos os termos estatisticamente significativos. Todos parâmetros obtidos são para o modelo descodificado, ou seja, o modelo real.

Tabela 4.3.5- Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral

Fator	Parâmetros	Erro Padrão	t	p
Média	75,48	2,33	32,43	0,000950
TA	-6,75	0,61	-11,10	0,008023
T	0,38	0,03	12,58	0,006263

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9508, Grau de ajuste = 0,9262, para $p < 0,05$

O modelo final obtido pela regressão e que relaciona o Índice de redução de cor em função da temperatura e taxa de aplicação é uma equação de 1° Ordem descrita matematicamente pela Equação 06:

$$\textit{Índice de red. cor} = 75,48 - 6,75.TA + 0,38.T \qquad (06)$$

A Tabela 4.3.6 mostra a avaliação do desempenho do modelo. Para o modelo em estudo o valor de R^2 foi igual a 0,9508, o que significa que 95,08% das variações nos resultados obtidos podem ser explicados pelo método empírico.

Tabela 4.3.6 - Anova para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral

Fonte	SQ	GL	MQ	Teste F	R-sqr
Regressão	104,08	2	52,04	38,55	0,9508
Resíduos	5,39	4	1,35		
F. Ajuste	4,65	2	2,33	6,3	
E. Puro	0,74	2	0,37		
Total	109,47	6			

Ftab (0,95,2,4) = 6,94 Fcalc. = 5,6.Ftab

O planejamento foi realizado somente para modelos de primeira ordem, pois este apresentou bom ajuste como pode ser visto pelo valor de R^2 obtido. O valor encontrado de F para o modelo foi 5,6 vezes maior do que o valor de F tabelado para o intervalo de confiança de 95%, podendo assim afirmar que a quantidade de variação devido ao modelo é significativamente maior que a variação não explicada, atestando assim a validade do modelo.

Na Figura 4.3.2 pode-se verificar uma previsão do modelo, onde são apresentados os valores preditos versus observados.

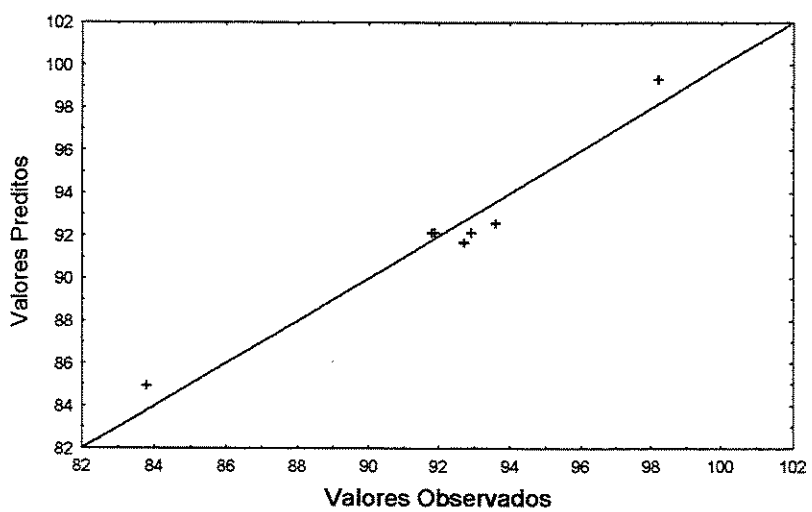
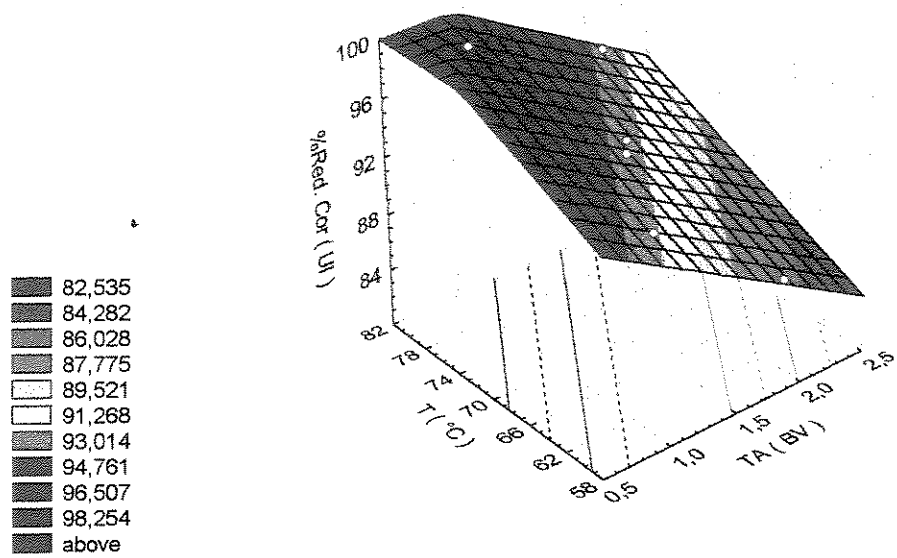


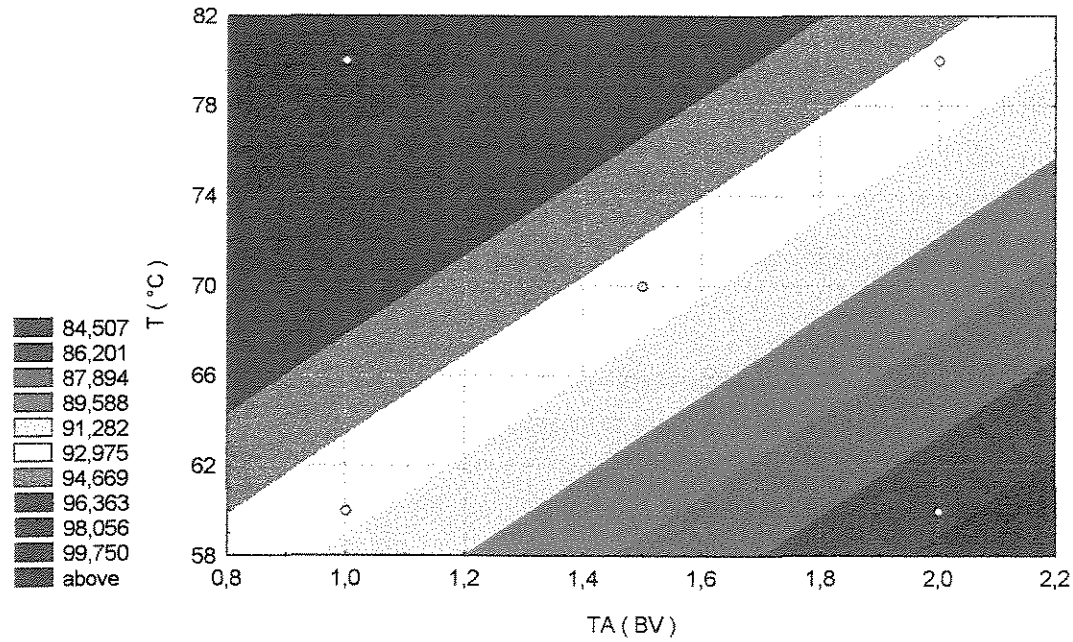
Figura 4.3.2 - Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para o Carvão Mineral

Sendo o modelo válido, é possível gerar a superfície de resposta e a curva de contorno para o Índice de redução de Cor, que serão utilizadas para definir as faixas ótimas de operação do sistema.

As Figuras 4.3.3 e 4.3.4 apresentam respectivamente a superfície de resposta e a curva de contorno para Índice de redução de Cor em função da temperatura e da taxa de aplicação.

Através destas figuras verifica-se que quanto maior a temperatura e menor a taxa de aplicação maior será o Índice de redução de Cor. A mesma observação feita para a Bauxita 20/60 (item 4.2) pode ser aplicada ao comportamento do leito de carvão.





Figuras 4.3.3 e 4.3.4 - Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para Carvão Mineral

4.3.1) - Saturação para Carvão Mineral

Os resultados dos testes de saturação são mostrados nas Figuras 4.3.1.1, 4.3.1.2 e 4.3.1.3. Os testes de saturação com o Carvão Mineral foram conduzidos em 1,5 BV e 80°C. Considerou-se uma taxa de aplicação e temperatura que não comprometessem a produtividade do sistema e a qualidade do produto, além de considerar as faixas ótimas de operação do material.

O Carvão Mineral não apresentou dificuldades de operação e os ensaios foram conduzidos até 80 volumes de leitos tratados, sem apresentar problemas com perda de carga.

Pelos dados da Tabela 4.3.2, que fornece os resultados do planejamento para o Carvão Mineral, nota-se que ocorreu uma queda no pH e consequentemente um aumento dos açúcares redutores. Algumas análises de pH e açúcares redutores foram feitas durante o ensaio de saturação, e observou-se uma estabilização do leito após 40 volumes de leitos, onde o pH e a concentração de açúcar redutor atingiram valores iguais aos de entrada. Algumas observações podem ser feitas com relação ao processo de ativação do Carvão Mineral estudado. Segundo o fornecedor do material, este carvão é ativado com ácidos e que portanto poderá conter em seus poros resíduos de ácidos, que são eliminados durante o processo de adsorção. Em virtude desta característica, este carvão não é indicado para produção de açúcar líquido (solução de sacarose), mas pode ser utilizado para obtenção de outros produtos onde a presença de açúcares redutores não é problema, como por exemplo xaropes de açúcar invertido.

Na Figura 4.3.1.1 nota-se que o índice de redução de cor manteve-se na faixa de 90% até os primeiros 40 volumes de leitos, apresentando indícios de saturação após este ponto. Na Figura 4.3.1.2 nota-se que o índice de redução de cinzas aumentou nos primeiros 10 volumes de leitos tratados, diminuindo logo a seguir até se estabilizar em 40 volumes de leito. Isto pode ser explicado pela liberação de íons presentes no carvão para a solução. Na Figura 4.3.1.3 nota-se que o índice para turbidez esteve na faixa de 45% até 80 volumes de leitos.

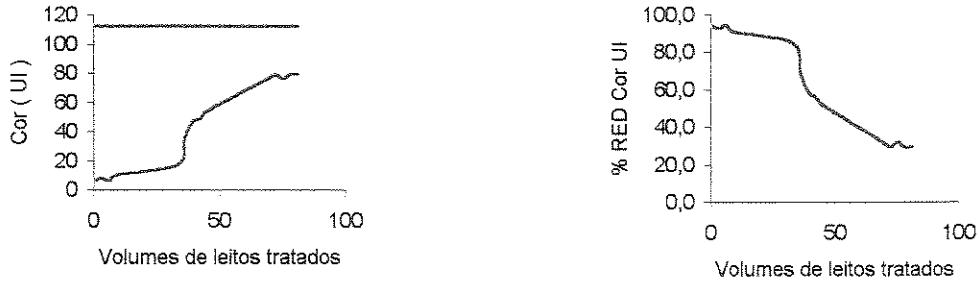


Figura 4.3.1.1 - Curva de saturação para Cor ICUMSA

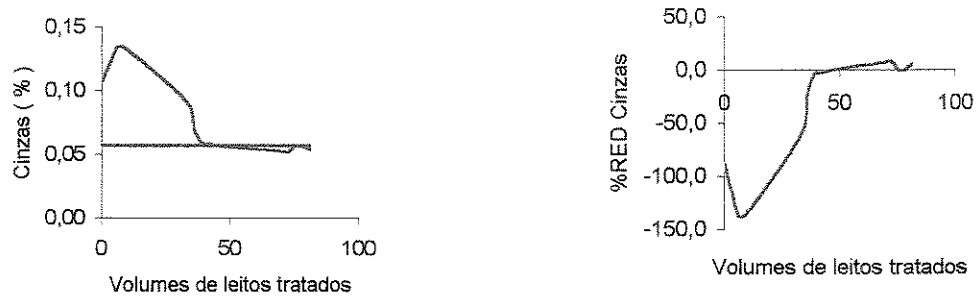


Figura 4.3.1.2 - Curva de saturação para Cinzas Condutimétricas

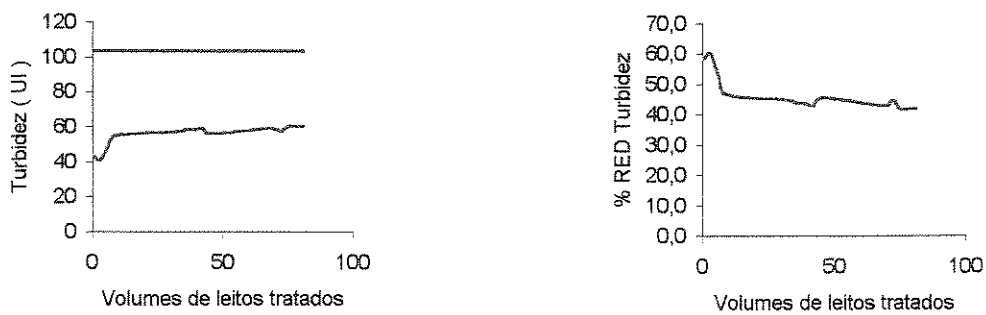


Figura 4.3.1.3 - Curva de saturação para Turbidez

Legenda : Análises médias na entrada da coluna
Análises na saída da coluna

4.4) - Sistema contínuo utilizando Resinas de Troca Iônica

A Tabela 4.4.1 mostra as características médias da calda utilizada nestes ensaios. A Tabela 4.4.2 mostra os resultados obtidos para cada ensaio para todas as variáveis resposta analisadas no trabalho.

Tabela 4.4.1 - Análises do açúcar utilizado nos ensaios das Resinas

Análise	Resultados
Brix (°Bx)	60
Pol (°S)	59,9
Pureza (%)	99,8
Cor (UI)	126
Turbidez (UI)	89
Cinzas (%)	0,0518
AR (%)	0,08
Dextrana (mg/Kg)	220
pH	6,99

Tabela 4.4.2 - Resultados obtidos para o planejamento completo das Resinas de Troca Iônica

Ensaios	TA (BV)	T (ºC)	BRIXe	BRIXs	%RBRIX	POLe	POLs	%RPOL	PZAe	PZAs	%RPZA	CORe	CORs	%RCOR
1	1,0	55,0	60,0	60,0	0	59,9	59,9	0,0	99,8	99,8	0,0	125	6	95,2
2	2,0	55,0	59,9	59,9	0	59,8	59,6	0,3	99,8	99,5	0,3	127	6	95,3
3	1,0	65,0	60,0	60,0	0	59,9	59,8	0,2	99,8	99,7	0,2	126	5	96,0
4	2,0	65,0	59,9	59,9	0	59,8	59,7	0,2	99,8	99,7	0,2	127	5	96,1
5	2,2	60,0	60,0	60,0	0	59,9	59,9	0,0	99,8	99,8	0,0	128	6	95,3
6	0,8	60,0	60,1	60,1	0	59,9	59,8	0,2	99,7	99,5	0,2	129	5	96,1
7	1,5	67,0	60,1	60,1	0	60,0	60,0	0,0	99,8	99,8	0,0	124	6	95,2
8	1,5	52,9	59,9	59,9	0	59,8	59,8	0,0	99,8	99,8	0,0	125	6	95,2
9 (C)	1,5	60,0	60,2	60,2	0	60,1	60,0	0,2	99,8	99,7	0,2	123	6	95,1
10 (C)	1,5	60,0	59,8	59,8	0	59,7	59,7	0,0	99,8	99,8	0,0	126	5	96,0
11 (C)	1,5	60,0	60,2	60,2	0	60,1	60,0	0,2	99,8	99,7	0,2	125	5	96,0

Te	Ts	%RT	Ce	Cs	%RC	ARe	ARs	%RAR	DEXe	DEXs	%RDEX	pHe	pHs	%RpH
91	12	86,8	0,0533	0,0679	-27,4	0,080	0,080	0,0	218	213	2,3	6,95	7,01	-0,86
89	11	87,6	0,0500	0,0629	-25,8	0,080	0,082	-2,5	223	228	-2,2	6,97	7,05	-1,15
87	13	85,1	0,0525	0,0653	-24,4	0,079	0,078	1,3	213	208	2,3	7,01	7,06	-0,71
86	14	83,7	0,0497	0,0623	-25,4	0,072	0,073	-1,4	223	228	-2,2	7,00	7,09	-1,29
88	13	85,2	0,0533	0,0664	-24,6	0,082	0,081	1,2	179	178	0,6	6,99	7,01	-0,29
92	13	85,9	0,0525	0,0678	-29,1	0,079	0,078	1,3	180	181	-0,6	6,96	7,02	-0,86
90	11	87,8	0,0538	0,0677	-25,8	0,080	0,081	-1,3	220	221	-0,5	7,02	7,02	0,00
89	10	88,8	0,0499	0,0618	-23,8	0,078	0,077	1,3	226	225	0,4	7,03	7,01	0,28
92	11	88,0	0,0497	0,0619	-24,5	0,071	0,071	0,0	233	228	2,1	6,97	7,30	-4,73
91	12	86,8	0,0539	0,0684	-26,9	0,086	0,086	0,0	233	233	0,0	7,02	7,62	-8,55
90	14	84,4	0,0536	0,0665	-24,1	0,090	0,090	0,0	198	203	-2,5	6,99	7,10	-1,57

As variáveis resposta, cor, turbidez e cinzas foram as que apresentaram variações da calda de entrada para a de saída, sendo portanto as únicas sujeitas a análise estatística.

Analisando os dados contidos na Tabela 4.4.2, verifica-se que não houve variação estatisticamente significativa, de um ensaio para o outro, do índice de redução das variáveis resposta analisadas para o intervalo de confiança de 95% e 99% ($p < 0,05$). Isto indica que o índice de redução não é afetado pelas variáveis estudadas nos níveis avaliados. Portanto, as condições de operação do sistema podem ser para faixas menores de temperatura e para altas taxas de aplicação, mas que não comprometam a elevação da perda de carga do sistema.

Os resultados encontrados para o índice de redução de cor e turbidez, são importantes e bastante expressivos em termos de processos industriais, mostrando a eficiência do material testado. Verificou-se um aumento da concentração de cinzas após a passagem de solução de açúcar pela coluna. Isto pode ser explicado pela liberação de íons residuais presentes na estrutura das resinas devido a passagem da solução pelo leito. É importante também destacar a reprodutibilidade dos ensaios, fato que pode ser observado pelos resultados dos pontos centrais, mostrando a estabilidade do sistema utilizado. As Tabelas 4.4.3 e 4.4.4, mostram os efeitos das variáveis nas respostas cor e turbidez respectivamente.

Tabela 4.4.3 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para as Resinas

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**95,71**	**0,30**	**321,09**	**0,00001**
TA	-0,26	0,37	-0,71	0,5522
TA x TA	0,10	0,44	0,23	0,8365
T	0,39	0,37	1,06	0,3994
T x T	0,43	0,44	-1,00	0,4242
TA x T	-0,02	0,52	-0,04	0,9697

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,4040, Grau de ajuste = 0 para $p < 0,05$

Tabela 4.4.4 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para as Resinas

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**86,45**	**1,06**	**81,86**	**0,0001**
TA	-0,36	1,30	-0,27	0,8101
TA x TA	-1,48	1,56	-0,95	0,4436
T	-1,76	1,30	-1,36	0,3069
T x T	1,27	1,54	0,82	0,4978
TA x T	-1,08	1,83	-0,59	0,6142

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,5699, Grau de ajuste = 0,1399 para $p < 0,05$

Nota-se na Tabela 4.4.3 e 4.4.4 que alguns fatores foram significativos nos níveis avaliados, mas observou-se um R-sqr e um grau de ajuste baixo. Com isso os modelos encontrados para estas respostas não foram preditivos.

4.4.1) - Saturação para Resinas

Para os testes de saturação, encontrou-se dificuldade na estabilização do sistema, já que trabalhou-se com duas colunas em série. A passagem da solução pela resina acrílica foi mais difícil devido sua estrutura ser mais fechada do que a resina estirênica. O problema encontrado em se trabalhar com as resinas foi o forte odor da solução tratada, sendo portanto necessário tratamentos posteriores da calda. Este odor se deve aos compostos derivados de aminas presentes em sua estrutura.

Os testes de saturação para as Resinas foram conduzidos em 1,5 BV e 60°C. Considerou-se uma taxa de aplicação e temperatura que não comprometessem a produtividade do sistema e a qualidade do produto. Utilizou-se uma temperatura mais baixa para não comprometer a estrutura das Resinas.

Os resultados dos testes de saturação são mostrados nas Figuras 4.4.1.1, 4.4.1.2 e 4.4.1.3.

Na Figura 4.4.1.1 nota-se que até 80 volumes de leitos o índice de redução de cor manteve-se em torno de 90 %, com uma ligeira tendência de queda. Já para o índice de redução de cinzas verifica-se um aumento no teor de cinzas no início do ensaio com estabilização em 40 volumes de leitos, podendo ser observado na Figura 4.4.1.2. Na Figura 4.4.1.3 observa-se um índice de redução de turbidez em torno de 80 %, mostrando um perfil bastante similar ao da Figura 4.4.1.1.

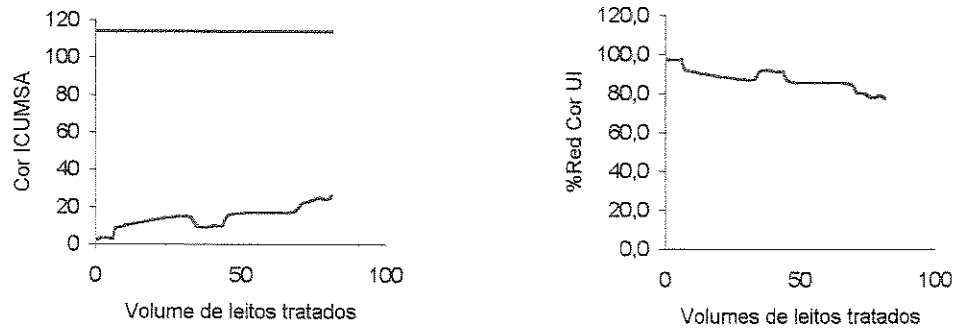


Figura 4.4.1.1- Curva de saturação para Cor ICUMSA

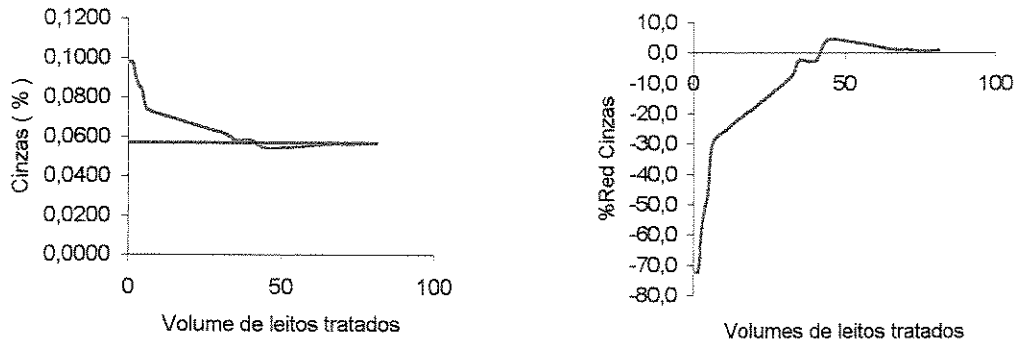


Figura 4.4.1.2 - Curva de saturação Cinzas Condutimétricas

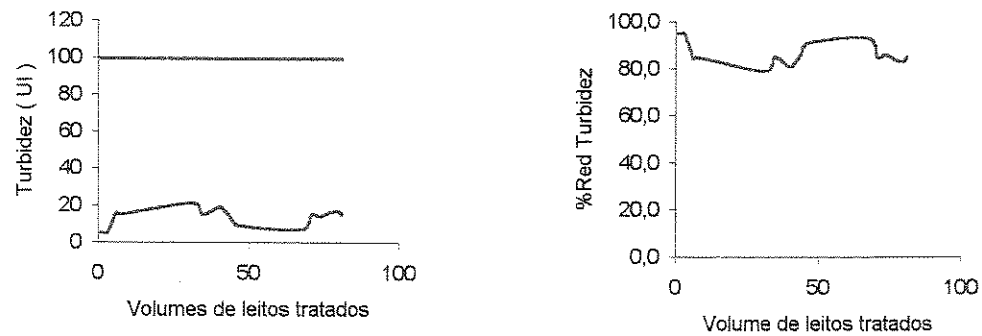


Figura 4.4.1.3 - Curva de saturação para Turbidez

Legenda : Análises médias na entrada da coluna
Análises na saída da coluna

4.5) - Sistema batelada utilizando Carvão Ecosorb (S - 405)

A Tabela 4.5.1 mostra as características médias da calda de entrada e a Tabela 4.5.2 o planejamento com os resultados dos ensaios realizados para o Carvão Ecosorb.

Tabela 4.5.1 - Análises do açúcar utilizado nos ensaios do Carvão Ecosorb

Análise	Resultados
Brix (°Bx)	60
Pol (°S)	59,8
Pureza (%)	99,7
Cor (UI)	102
Turbidez (UI)	67
Cinzas (%)	0,0499
AR (%)	0,007
Dextrana (mg/Kg)	<50
pH	6,97

Nota-se que a concentração de açúcares redutores e dextrana foram bem baixas e é importante destacar que valores abaixo de 50 mg/Kg de dextrana, em função da metodologia empregada, não podem ser determinados com precisão.

Tabela 4.5.2 - Resultados obtidos para o planejamento do Carvão Ecosorb

Ensaios	T (ºC)	MC (g)	TC (min)	BRIXe	BRIXs	%RBRIX	POLe	POLs	%RPOL	PZAe	PZAs	%RPZA	CORe	CORs	%RCOR
1	60,0	3,6	30,0	59,9	60,0	-0,2	59,8	59,9	-0,2	99,8	99,8	0,0	103	56	45,6
2	80,0	3,6	30,0	59,8	59,9	-0,2	59,7	59,7	0,0	99,8	99,7	0,2	102	35	65,7
3	60,0	10,8	30,0	59,9	60,1	-0,3	59,8	60,0	-0,3	99,8	99,8	0,0	103	49	52,4
4	80,0	10,8	30,0	60,2	60,3	-0,2	60,1	60,1	0,0	99,8	99,7	0,2	106	29	72,6
5	60,0	3,6	50,0	59,9	60,2	-0,5	59,8	60,0	-0,3	99,8	99,7	0,2	105	47	55,2
6	80,0	3,6	50,0	59,8	60,0	-0,3	59,6	59,7	-0,2	99,7	99,5	0,2	99	24	75,8
7	60,0	10,8	50,0	60,3	60,5	-0,3	60,2	60,4	-0,3	99,8	99,8	0,0	102	19	81,4
8	80,0	10,8	50,0	59,9	60,3	-0,7	59,8	60,2	-0,7	99,8	99,8	0,0	101	5	95,0
9 (C)	70,0	7,2	40,0	59,8	60,1	-0,5	59,6	59,9	-0,5	99,7	99,7	0,0	102	37	63,7
10 (C)	70,0	7,2	40,0	60,1	60,3	-0,3	60,0	60,1	-0,2	99,8	99,7	0,2	101	38	62,4
11 (C)	70,0	7,2	40,0	60,2	60,4	-0,3	60,0	60,2	-0,3	99,7	99,7	0,0	102	38	62,7

Te	Ts	%RT	Ce	Cs	%RC	ARe	ARs	%RAR	DEXe	DEXs	%RDEX	pHe	pHs	%RpH
66	53	19,7	0,0482	0,0496	-2,9	0,006	0,006	0,0	<50	<50	0	6,98	6,97	0,14
66	46	30,3	0,0492	0,0514	-4,5	0,007	0,007	0,0	<50	<50	0	7,01	7,00	0,14
65	49	24,6	0,0529	0,0514	2,8	0,006	0,006	0,0	<50	<50	0	7,00	7,02	-0,29
67	46	31,3	0,0453	0,0467	-3,1	0,007	0,007	0,0	<50	<50	0	7,04	7,00	0,57
63	50	20,6	0,0543	0,0509	6,3	0,007	0,007	0,0	<50	<50	0	6,96	6,94	0,29
71	44	38,0	0,0474	0,0511	-7,8	0,007	0,007	0,0	<50	<50	0	6,95	6,92	0,43
66	36	45,5	0,0492	0,0517	-5,1	0,007	0,008	-14,3	<50	<50	0	6,99	6,98	0,14
69	42	39,1	0,0542	0,0468	13,7	0,006	0,006	0,0	<50	<50	0	7,01	7,00	0,14
68	52	23,5	0,0451	0,0525	-16,4	0,006	0,006	0,0	<50	<50	0	7,02	7,00	0,28
68	51	25,0	0,0533	0,0498	6,6	0,006	0,006	0,0	<50	<50	0	7,00	6,96	0,57
66	49	25,8	0,0494	0,0492	0,4	0,007	0,007	0,0	<50	<50	0	6,98	6,98	0,00

As variáveis resposta, cor e turbidez foram as que apresentaram variações da calda de entrada para a de saída, sendo portanto as únicas sujeitas a análise estatística. Deve-se ressaltar que a diminuição da turbidez foi devido a utilização de um filtro pré-capa para a remoção do carvão.

Analisando as variáveis resposta, pode-se observar que as duas variáveis forneceram dados estatisticamente significativos, ou seja, resultados significativos de um ensaio para o outro, mas apenas o índice de redução de cor é que apresentou um modelo preditivo. Destaca-se também a reprodutibilidade dos ensaios, fato que pode ser observado pelos resultados dos pontos centrais, mostrando a estabilidade do sistema. A seguir tem-se a Tabela 4.5.3, que mostra os efeitos das variáveis na resposta turbidez.

Tabela 4.5.3 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Turbidez para o Carvão Ecosorb

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	**29,4**	**0,35**	**83,51**	**0,0001**
T	**7,08**	**0,83**	**8,57**	**0,0133**
MC	**7,98**	**0,83**	**9,66**	**0,0105**
TC	**9,33**	**0,83**	**11,29**	**0,0077**
T x MC	**-6,93**	**0,83**	**-8,39**	**0,0139**
T x TC	-1,58	0,83	-1,91	0,1967
MC x TC	**5,03**	**0,83**	**6,09**	**0,0260**

Os valores em destaque foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,7970, Grau de ajuste = 0,4924 para $p < 0,05$

Nota-se na Tabela 4.5.3 que a maioria dos fatores foram significativos nos níveis avaliados, mas observou-se um R-sqr e um grau de ajuste baixo. Com isso o modelo encontrado para esta resposta não foi preditivo.

Para o Índice de redução da Cor obteve-se os efeitos de cada variável, os parâmetros do modelo quadrático, a análise da variância (ANOVA) do modelo e as superfícies de resposta.

Na Tabela 4.5.4 são apresentados os efeitos principais de cada variável sobre o Índice de redução da Cor.

Tabela 4.5.4 - Estimativa dos efeitos para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb

Fator	Efeito	Erro Padrão	t	p
Média	66,59	0,21	324,46	0,000009
T	18,63	0,48	38,70	0,000667
MC	14,78	0,48	30,70	0,001060
TC	17,78	0,48	36,93	0,000732
MC x TC	7,93	0,48	16,47	0,003668

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9628, Grau de ajuste = 0,9379 para $p < 0,05$

Pelos dados apresentados na Tabela 4.5.4, pode-se observar que todos os dados são estatisticamente significativos no nível de 95 % e 99%, uma vez que o valor do erro padrão não é elevado frente ao seu respectivo efeito. Os dados apresentados na Tabela 4.5.4 são válidos para $p < 0,05$.

Os efeitos lineares da tabela acima correspondem aos efeitos principais das variáveis, que é a média dos efeitos na resposta devido a mudança da variável da faixa de -1 para +1. Isto significa, por exemplo, que ao passar a temperatura de 60°C para 80°C a resposta, no caso o Índice de redução de Cor , aumenta em 18,63%.

Os efeitos podem ser melhor visualizados na Figura 4.5.1.

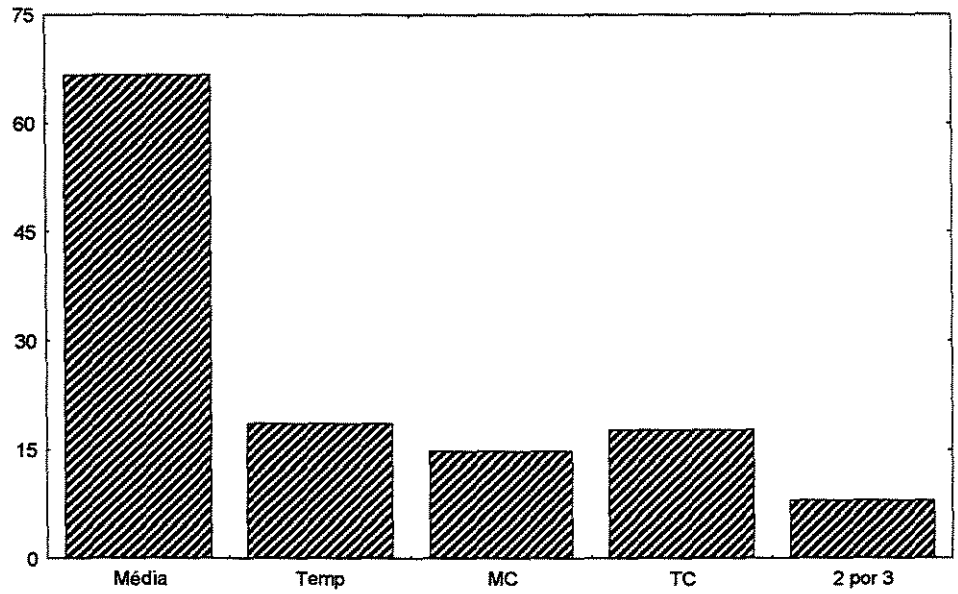


Figura 4.5.1 - Efeitos das variáveis para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb

Observa-se na Figura 4.5.1 que as variáveis analisadas produzem efeitos positivos na resposta Índice de redução de cor.

Na Tabela 4.5.5 são apresentados os parâmetros do modelo que leva em consideração todos os termos estatisticamente significativos. Todos parâmetros são para o modelo descodificado, ou seja, o modelo real.

Tabela 4.5.5- Parâmetros do modelo para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb

Fator	Parâmetros	Erro Padrão	t	p
Média	-17,22	2,78	-6,19	0,0251
T	0,93	0,02	38,70	0,0007
MC	-2,35	0,28	-8,53	0,0135
MC x TC	0,11	0,01	16,47	0,0037

Todos estes valores foram significativos no nível 95% e 99%

R-sqr = 0,9628, Grau de ajuste = 0,9379, para $p < 0,05$

O modelo final obtido pela regressão e que relaciona o Índice de redução de cor em função da temperatura, massa de carvão e tempo de contato é uma equação descrita matematicamente pela Equação 07:

$$\textit{Índice de red. cor} = -17{,}22 + 0{,}93.T - 2{,}35.MC + 0{,}11.MC.TC \qquad (07)$$

A Tabela 4.5.6 mostra a avaliação do desempenho do modelo. Para o modelo em estudo o valor de R^2 foi igual a 0,9628, o que significa que 96,28% das variações nos resultados obtidos podem ser explicados pelo método empírico.

Tabela 4.5.6 - Anova para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb

Fonte	SQ	GL	MQ	Teste F	R-sqr
Regressão	1887,89	3	629,30	60,34	0,9628
Resíduos	73,02	7	10,43		
F. Ajuste	72,09	5	14,42	30,68	
E. Puro	0,93	2	0,47		
Total	1960,91	10			

Ftab (0,95,3,7) = 4,35 Fcalc. = 13,9.Ftab

O planejamento foi realizado somente para modelos de primeira ordem, pois este apresentou bom ajuste como pode ser visto pelo valor de R^2 obtido.

O valor encontrado de F para o modelo foi de 13,9 vezes maior do que o valor de F tabelado para o intervalo de confiança de 95%, podendo assim afirmar que a quantidade de variação devido ao modelo é significativamente maior que a variação não explicada, atestando assim a validade do modelo.

Na Figura 4.5.2 pode-se verificar uma previsão do modelo, onde são apresentados os valores preditos versus observados.

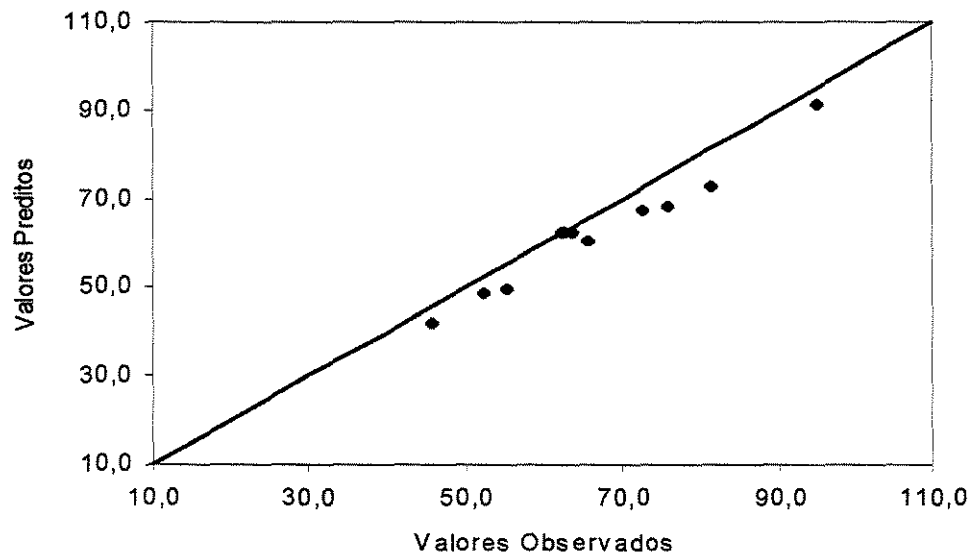
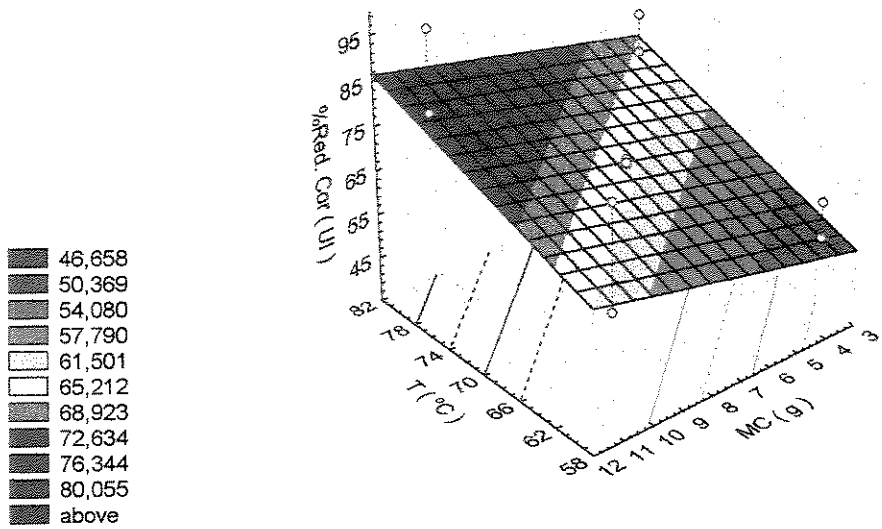


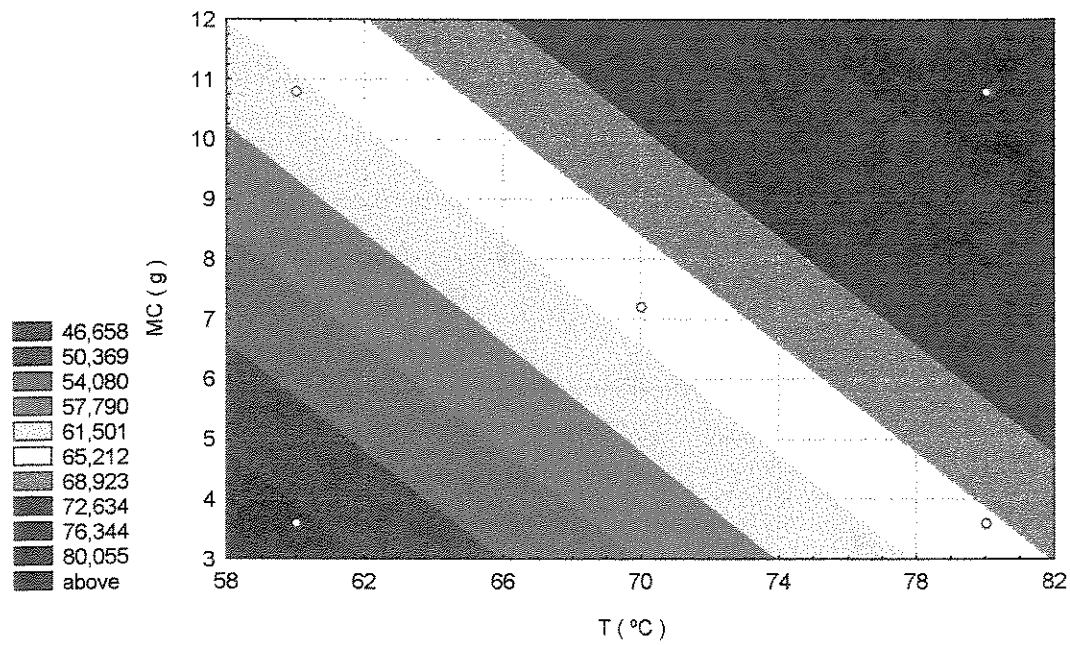
Figura 4.5.2 - Valores preditos versus observados para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb

Sendo assim, o modelo sendo válido, é possível gerar a superfície de resposta e a curva de contorno para o Índice de redução de Cor, que serão utilizadas para definir as faixas ótimas de operação do sistema.

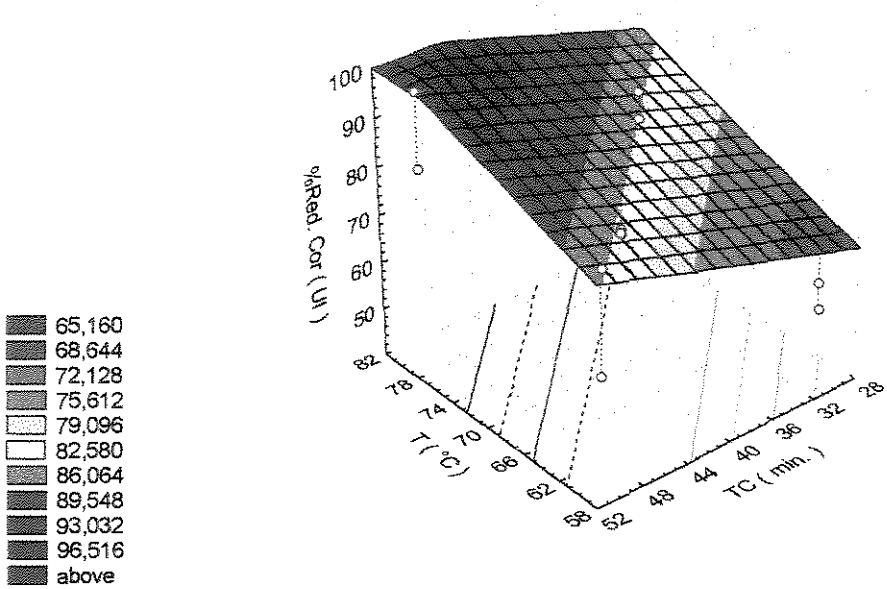
As Figuras 4.5.3, 4.5.4, 4.5.5, 4.5.6, 4.5.7 e 4.5.8 apresentam respectivamente a superfície de resposta e a curva de contorno para a Índice de redução de Cor em função da temperatura/massa de carvão, temperatura/tempo de contato e massa de carvão/tempo de contato. Através destas figuras verifica-se que quanto maior as variáveis analisadas maior será a Índice de redução de Cor.

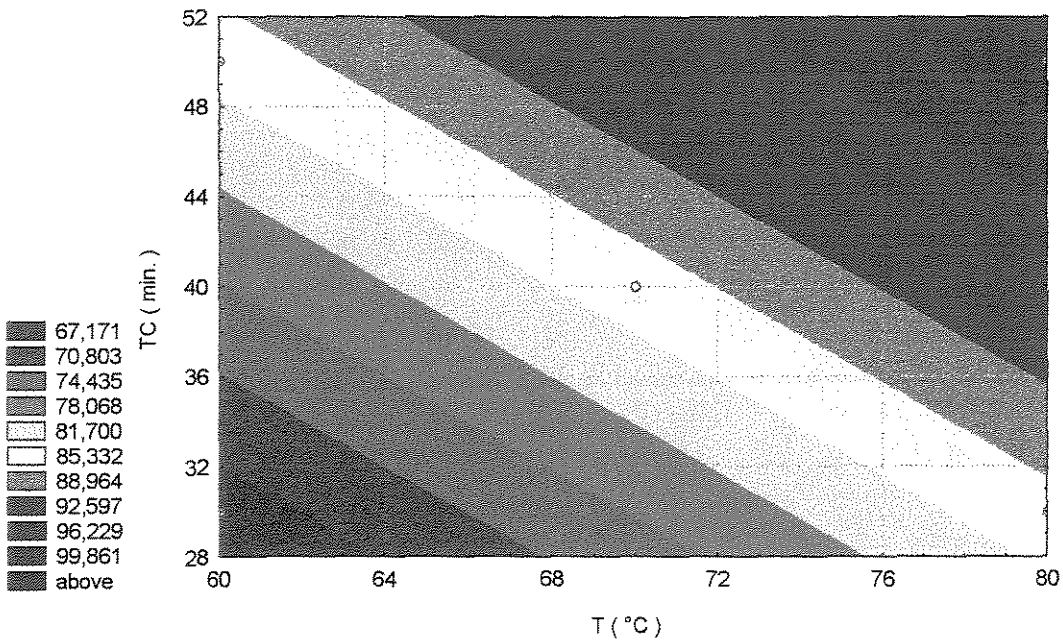
O sistema pode ser explicado pela relação entre temperatura e ativação do material, pelo tempo de exposição dos corpos coloridos presentes na solução aos sítios ativos do material e pela quantidade de sítios ativos capazes de promover a adsorção destes corpos.



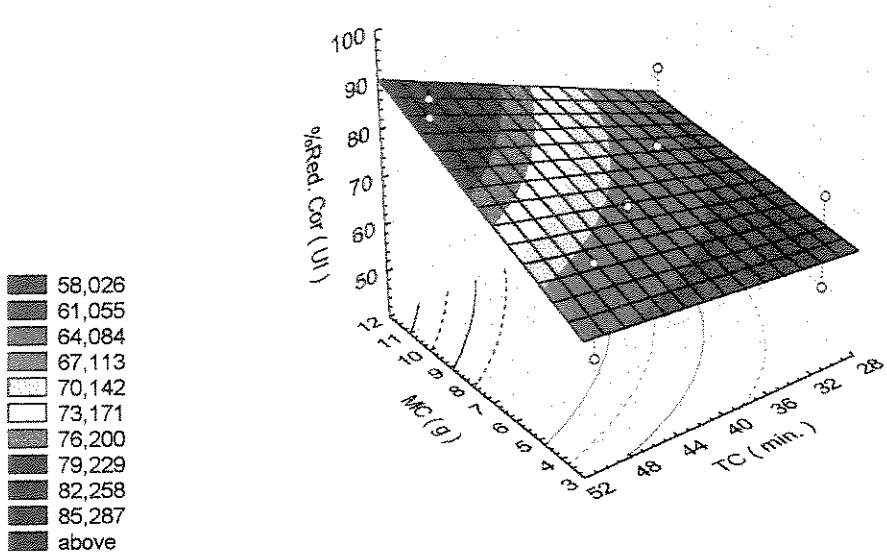


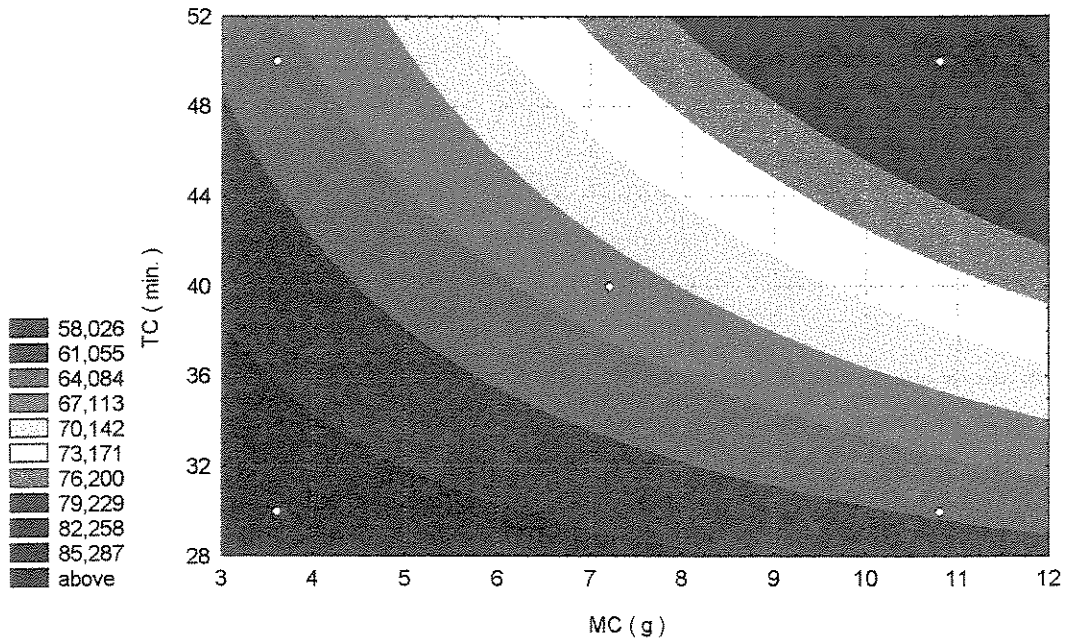
Figuras 4.5.3 e 4.5.4 - Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X MC





Figuras 4.5.5 e 4.5.6 - Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - T X TC





Figuras 4.5.7 e 4.5.8 - Superfície de Resposta e Curva de Contorno para o Índice de redução de Cor para o Carvão Ecosorb - MC X TC

4.6) - Avaliação técnica do desempenho dos materiais testados

4.6.1) - Bauxita 20/80

A bauxita 20/80 apresentou ótimos resultados na redução de cor, turbidez e cinzas, apresentando índices de 96%, 78% e 33% respectivamente. O material não foi capaz de tratar 80 volumes de leito, sendo esta a limitação para seu uso em escala industrial, podendo ser utilizada para polimento final da solução. Da mesma forma que a outra bauxita, esta apresentou um leve odor na solução tratada.

4.6.2) - Bauxita 20/60

A bauxita 20/60 apresentou bons resultados na redução de cor, turbidez e cinzas, apresentando índices de 92%, 70% e 37% respectivamente. O material foi capaz de tratar 80 volumes de leito e observou-se uma tendência de aumento na concentração de cinzas após 40 volumes de leito tratado. Outra vantagem deste material é a eliminação de etapas no pré-tratamento da solução como flotação e filtração que são indispensáveis quando se utiliza resinas de troca iônica. A desvantagem é que a solução tratada apresenta um leve odor, sendo necessário uma etapa de polimento com carvão ativo. Mesmo assim, a quantidade de carvão utilizada será bem menor do que quando se realiza o tratamento com resinas.

4.6.3) - Carvão Mineral

O carvão mineral apresentou ótimos resultados na redução de cor e turbidez, apresentando índices de 98% e 87% respectivamente. O material foi capaz de tratar 80 volumes de leito e observou-se uma tendência de aumento da cor em 40 volumes de leito. A concentração de cinzas foi elevada no início mas apresentou estabilidade em 40 volumes de leito. O pH diminuiu cerca de 34% e consequentemente a concentração de açúcares redutores aumentou consideravelmente. Este material foi capaz de eliminar os odores da solução, fato este que não pode ser observado nas resinas e nas bauxitas.

4.6.4) - Resinas

As resinas apresentaram ótimos resultados na redução de cor e de turbidez, apresentando índices de 96% e 86% respectivamente, mas apresentaram uma elevação na concentração de cinzas da solução tratada. Este material foi capaz de tratar 80 volumes de leito e observou-se uma estabilização na concentração de cinzas após 40 volumes de leito. A desvantagem deste material é o elevado odor provocado pela presença de compostos derivados de aminas em sua estrutura. Outra importante informação levantada por BENTO, (1990) é que num processo com resinas de troca iônica cerca de 6 - 9 m^3 de efluentes coloridos são gerados durante a regeneração com sais por 100 ton. de açúcar branco refinado.

4.6.5) - Carvão Ecosorb

O Carvão Ecosorb, apresentou bons resultados na redução de cor e turbidez, apresentando índices de 67% e 29% respectivamente. O material não foi capaz de remover cinzas, apresentando em alguns ensaios uma leve diminuição na concentração. O custo dos equipamentos em batelada é menor quando comparado ao processo contínuo, mas apresenta uma desvantagem no tratamento da torta resultante nos filtros, sendo que para o processo em coluna o material saturado é levado para uma etapa de regeneração e depois reutilizado.

4.6.6) - Resumo das vantagens e desvantagens dos materiais avaliados

Na Tabela 4.6.6.1 tem-se um quadro resumo das vantagens e desvantagens dos materiais avaliados.

Tabela 4.6.6.1 - Vantagens e desvantagens dos materiais avaliados

Materiais avaliados	Vantagens	Desvantagens
Bauxita 20/80	- reduz cinzas, cor e turbidez - dispensa o uso de flotação, filtração e reduz a quantidade de carvão no polimento	- não remove totalmente o odor do produto final - capacidade de remoção de cinzas apenas por 40 volumes de leito - tratamento da calda apenas por 50 volumes de leito
Bauxita 20/60	- reduz cinzas, cor e turbidez - dispensa o uso de flotação, filtração e reduz a quantidade de carvão no polimento - maior volume de calda tratada por ciclo de regeneração - menor geração de finos durante a regeneração, portanto menor perda de material	- não remove totalmente o odor do produto final - capacidade de remoção de cinzas apenas por 40 volumes de leito
Carvão Mineral	- reduz cor e turbidez - elimina totalmente o odor da solução	- menor volume de calda tratada por ciclo de regeneração - redução do pH e consequentemente aumento na concentração de açúcares redutores - aumento na concentração de cinzas - maior quantidade de finos gerado na regeneração
Resinas	- reduz cor e turbidez - capacidade de tratar elevados volumes de calda	- forte odor do produto final - aumento na concentração de cinzas no início do tratamento, estabilizando em 40 volumes de leito
Carvão Ecosorb	- reduz cor e turbidez - elimina totalmente o odor da solução tratada - custos dos equipamentos inferiores ao do sistema contínuo	- dificuldades no tratamento da torta resultante - maior custo operacional

4.7) - Análise de Custo dos materiais

4.7.1) - Balanço de Massa, Energia e Insumos

Utilizou-se como base de cálculo a produção de 1.000 Kg de xarope com uma concentração de 65° Brix a partir de açúcar cristal com cor variando de 100 à 130 ICUMSA. Os balanços foram realizados por setor para melhor entendimento (ANDRIETTA, 1992).

Resinas de Troca Iônica

1 - Dissolução

Açúcar	666 Kg
Água	444 Kg
Calda	1110 Kg
Vapor	75 Kg

2 - Clarificação

2.1 - Correção de Temperatura

Vapor	24 Kg

2.2 - Correção de pH

Cal virgem	0,19 Kg
Ácido Fosfórico	0,19 Kg

2.3 - Floculação

Polímero		0,250 Kg
Borra	Açúcar	0,64 Kg

	Lodo	14,62 Kg

3 - Filtração

Celite (com reaproveitamento)		0,024 Kg
Borra	Açúcar	0,71 Kg
	Lodo	1,06 Kg

4 - Descoloração

NaCl	0,99 Kg
NaOH	0,18 Kg
Açúcar perdido na lavagem	1,44 Kg
Resinas	40 Kg

5 - Polimento

Açúcar perdido	1,3 Kg
Carvão ativado em pó	1,8 Kg

6 - Concentração

Vapor	310 Kg
Calda	1000 Kg

obs: considerou-se 10% de água evaporada

Bauxitas 20/60 e 20/80

1 - Dissolução

Açúcar	666 Kg
Água	444 Kg
Calda	1110 Kg
Vapor	75 Kg

4 - Descoloração

Vapor (correção da temperatura)	24 Kg
Açúcar perdido na lavagem	1,44 Kg
Bauxitas	10 Kg
Regeneração (após 80 volume de leito)	9,5 Kg
Reposição (5% de perda)	0,5 Kg

5 - Polimento

Açúcar perdido	1,3 Kg
Carvão ativado em pó	0,45 Kg

6 - Concentração

Vapor	310 Kg
Calda	1000 Kg

obs: considerou-se 10% de água evaporada

Carvão Mineral

1 - Dissolução

Açúcar	666 Kg
Água	444 Kg
Calda	1110 Kg
Vapor	75 Kg

4 - Descoloração

Vapor (correção da temperatura)	24 Kg
Açúcar perdido na lavagem	1,44 Kg
Carvão Mineral	10 Kg
Regeneração (após 80 volume de leito)	9 Kg
Reposição (10% de perda)	1 Kg

6 - Concentração

Vapor	310 Kg
Calda	1000 Kg

obs: considerou-se 10% de água evaporada

Carvão Ecosorb

1 - Dissolução

Açúcar	666 Kg
Água	444 Kg
Calda	1110 Kg
Vapor	75 Kg

4 - Descoloração

Vapor (correção da temperatura)	24 Kg
Açúcar perdido na lavagem	1,44 Kg
Carvão Ecosorb (considerando o ponto ótimo)	4 Kg

6 - Concentração

Vapor	310 Kg
Calda	1000 Kg

obs: considerou-se 10% de água evaporada

Na Tabela 4.7.1.1 tem-se o levantamento dos custos com os insumos para cada material e não foi considerado as perdas de açúcar durante os processos. Os custos com o tratamento do efluente gerado pelas resinas também não foram levantados.

Tabela 4.7.1.1 - Relação de insumos e custos para os materiais avaliados

	Resinas			Bauxitas		
Insumos em Kg	Cons (Kg)	Un.US$	US$	Cons (Kg)	Un.US$	US$
Açúcar Cristal	666	0,21	139,86	666	0,21	139,86
Vapor	409	0,02	8,18	409	0,02	8,18
Cal Virgem	0,190	0,07	0,01	-	-	-
Ácido Fosfórico	0,190	0,43	0,08	-	-	-
Polímero	0,250	4,10	1,03	-	-	-
Celite	0,024	0,97	0,02	-	-	-
NaCl	0,99	0,39	0,39	-	-	-
NaOH	0,18	0,35	0,06	-	-	-
Carvão em pó	1,80	2,33	4,19	0,45	2,33	1,05
Material Regen.	-	-	-	9,50	0,04	0,38
Complementos	-	-	-	0,50	0,40	0,20
TOTAL		-	**153,82**	-	-	**149,67**

	Carvão Mineral			Carvão Ecosorb		
Insumos em Kg	Cons (Kg)	Un.US$	US$	Cons (Kg)	Un.US$	US$
Açúcar Cristal	666	0,21	139,86	666	0,21	139,86
Vapor	409	0,02	0,02	409	0,02	0,02
Cal Virgem	-	-	-	-	-	-
Ácido Fosfórico	-	-	-	-	-	-
Polímero	-	-	-	-	-	-
Celite	-	-	-	-	-	-
NaCl	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-
Carvão Ecosorb	-	-	-	4	7,00	28,00
Carvão em pó	-	-	-	-	-	-
Material Reg.	9	0,4	3,60	-	-	-
Complementos	1	4	4,00	-	-	-
TOTAL	-	-	**147,48**	-	-	**167,88**

Na tabela 4.7.1.1 observa-se que o menor custo de produção por tonelada de produto foi obtido para o processo utilizando Carvão Mineral. Todavia este produto possui algumas limitações para sua aplicação, tais como: queda no pH e aumento no teor de açúcares redutores.

Para os processos utilizando as Resinas de Troca Iônica observou-se um custo mais elevado por tonelada de produto. As Bauxitas e o Carvão mineral, devido ao menor número de etapas no processo de descoloração apresentaram um custo de produção inferior aos apresentados para as Resinas.

Para a Bauxita 20/80 deve-se considerar que a operação deste sistema fica limitado pela perda de carga no leito, podendo não atingir 80 volumes de leito de calda tratada, o que não foi levado em consideração na planilha de custo.

O Carvão Ecosorb apresentou um custo maior quando comparado com os demais materiais, devido ao preço elevado deste produto e a impossibilidade de reaproveitá-lo.

Esta estimativa de custos são baseadas em informações fornecidas por empresas produtoras e fornecedoras dos insumos, sendo portanto válido somente para análise comparativa entre os processos, podendo haver alguma imprecisão em relação ao valor final obtido.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

5) - CONCLUSÕES

Todos os materiais testados tiveram desempenho satisfatório na redução de Cor, Cinzas e Turbidez, sem que houvesse alteração significativa nas outras variáveis resposta como: POL, BRIX, Pureza, Dextrana, Açúcares Redutores e pH.

Para o Carvão Mineral granulado houve uma redução do pH e um aumento na concentração de açúcares redutores, o que limita sua utilização na fabricação de açúcar líquido, uma vez que a presença destes açúcares desqualifica este produto.

Para os materiais testados, deve-se operar os sistemas de descoloração em fluxo descendente ("dow flow"), pois observou-se que quando se trabalha com fluxo ascendente ("up flow") ocorre a formação de vesículas de ar entre as partículas do material fazendo com que ocorra separação do leito, diminuindo a eficiência do sistema.

As Bauxitas (20/60 e 20/80) tem como vantagens a redução de cor, turbidez e cinzas dispensando etapas anteriores como flotação e filtração. Outra vantagem é a redução de carvão no polimento, pois o odor da solução tratada é menor do que com as resinas. A Bauxita 20/60 mostrou-se capaz de tratar 80 vezes o seu volume sem apresentar sinais de saturação. Durante a regeneração deste material tem-se menor geração de finos, pois se trata de um material granulado com alta resistência mecânica.

A desvantagem de ambas Bauxitas testadas é a presença de um leve odor da calda tratada (calda de saída da coluna), sendo portanto necessário a passagem por uma coluna de carvão ativado, onde o odor é totalmente eliminado. Outra desvantagem é que o material remove as cinzas por apenas 40 volumes de leito.

Para o Carvão Mineral a vantagem é a remoção total de odor, além dos elevados índices de remoção de Cor e Turbidez. As desvantagens são: menor volume de calda tratada por ciclo de regeneração quando comparado com a Bauxita 20/60; aumento de Cinzas, Açúcares Redutores e diminuição de pH.

Para as Resinas as vantagens são os elevados índices de redução de Cor e Turbidez e a capacidade de tratar altos volumes de calda. As desvantagens são uma ligeira elevação na concentração de Cinzas, que pode ter sido provocada por resíduos de NaOH e NaCl e um forte odor na calda tratada.

Para o Carvão Ecosorb as vantagens são a remoção de Cor e Turbidez em níveis bastante consideráveis. Outra consideração bastante importante é o custo dos equipamentos que é inferior ao do sistema contínuo, apesar da dificuldade do tratamento da torta resultante no filtro.

6) - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões podem ser dadas para trabalhos futuros, com a finalidade de ampliar o conhecimento sobre este estudo.

Realizar testes com caldas industriais é um ponto importante, verificando o comportamento dos leitos na mais próxima realidade possível de uma planta industrial, promovendo o "scale-up" da mesma.

Utilizar ferramentas computacionais para fazer a modelagem e simulação matemática do sistema, a fim de melhorar a peformance da coluna.

Realizar uma variação de outros parâmetros do sistema como por exemplo, volume de recheio, BRIX de entrada, Cor de entrada, tempo de agitação no caso do sistema em batelada, porosidade do leito, etc.

Testar outros arranjos de sistema para melhorar a estabilidade dos leitos.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

7) - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIETTA, S. R. **Manual de Operação - Planta Piloto** - Engibio I., 1992, Caixa Postal 6171, CEP - 13082 - 970, Campinas - SP.

BAIKOW, V. E., **Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar**. Amsterdan: Elsevier, 1967, Cap. 25, p. 375.

BENTO, L. S. M., et al, Improved analysis of sugar colorants, **INT. SUGAR JNL**, v.99, n. 1187, p. 555-562, 1997.

BENTO, L. S. M, Ion exchange resins for decolorization, **INT. SUGAR JNL**, v. 100, n. 1191, 1998.

BENTO, L. S. M, Sugar decolorization by ion-exchange resins with regenerant recovery, **INT. SUGAR JNL**., v. 92, n. 1098, 1990.

BOX, G. E. P., DRAPPER, N. R., **Empirical Model - Building and Response Surface,** New York : John Wiley & Sons, 1987.

BOX, G. E. P.,HUNTER, S. W., HUNTER, J. S., **Statistics for Experimenters**, New York : John Wiley & Sons, 1978.

BOX, G. E. P., WILSON, K. B., On the experimental of optimum condition, **J. Royal Stat**, v. 13, 1951.

BRUDER, F., MOROZ, R. D., Production of Liquid Sugar from Raw Sugar, **SUGAR Y AZUCAR**, v. 76, n. 3, p. 34-119, mar. 1981.

BUSSIERE, G., NOWAK, P., COTILLON, M., **Production of Liquid Sugars from White Crystal Sugar**. Applexion Génie Chimique D'échanges D'Ions, France, 1993.

CARBOMAFRA S.A., INDÚSTRIAS QUÍMICAS, **Introdução ao carbono ativado**, Curitiba, 1992, p. 27.

CLARKE, M. A., Sistemas para a Produção de Açúcar Branco, **STAB**, v.15, n.3, p.25-30, jan.-fev.1997.

CLARKE, M. A., Sugars in food processing, **INT. SUGAR JNL**, v.99, n.1179, p. 114-126, 1997.

CLARKE, M. A, Recent developments in technology of cane sugar production, **Sugar e Azucar Yearbook**, 1991, p. 6-11.

CLARKE, M. A., et al, Sugarcane Factory Trials with Dextranase Enzyme, **SUGAR JNL**, p. 20-22, november 1997.

GADDIE, R. S., **Beet Sugar Technology, Beet Sugar Dev. Found.,** 2 ed. McGinnis, R. A., Cap. XV, p.500, 1971.

HONIG, P., **Principles of Sugar Technology**, Amsterdan: Elsevier, 1967, v. 2, Cap. 09, p. 375.

ICUMSA - International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, **METHODS BOOK**, April, 1994.

JASOVSKY, G. A., et al, Advantages of Ecosorb™ precoats in liquid sugar production, **INT. SUGAR JNL**, v. 95, n. 1138, p. 425-430, 1993.

JENKINS G. H. & MCGINNIS R. A., **Sugar Technology Reviews**, v. 3, p. 1-67, 1975.

JUNK, W. R., PANCOAST, H. M., **Handbook of Sugar for Processors, Chemist and Technologists**, Westport: The Avi Publishing Company, INC., 1973.

KADER, A. A., et al, Bone char decolorisation efficiency, **INT. SUGAR JNL**, v.98, n. 1174, p. 546-554, 1996.

KONEN, J. C., WILSON, J. R., Replacing carbonaceous adsorbents with acrylic and styrenic strong base anion resins in cane sugar decolorization applications. **International Society of Sugar Cane Technologists**, XXI, 1992, Bangkok, Thailand.

LA LANDE, W. A, Bauxite as a sugar refining adsorbent. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 33, n. 108, p. 108-111, 1941.

LIN, W. F., Application of Activated Carbon to the Decolorization of Syrup, **TAIWAN SUGAR JNL**, v. 46, n. 2, p. 4-6, mar-apr 1999.

LIN, W. F., Application of Precoat Technology for Syrup Decolorization, **TAIWAN SUGAR JNL**, v. 46, n. 1, p. 22-25, jan-feb 1999.

MANTELL, C. L. **Adsorption**. New York: Mc Graw - Hill, 1945.

MANTELL, C. L. **Adsorption**. New York: Mc Graw - Hill, 2 edição, 1951.

PIHLSGARD, P.et al, Aroma analysis of liquid sugars, **INT. SUGAR JNL**, v.100, n. 1197B, p.431-436, 1998.

ROMANI, S. C., **Adsorção de material corante de caldas de açúcar em leitos de carvão de ossos**. São Paulo, 1993, 84p, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

ROUSSEL, L., VIEILLE, A., BILLET, I., CHEFTEL, J. C., Sequencial heat gelatinization and enzymatic hidrolysis of corn starch in an extrusion reactor, **Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie**, v. 24, n.5, p. 449 - 458, 1991.

SILBERSTEIN, B., Mechanism of sugar liquor decolorization by bone char. **SUGAR JOURNAL**, London, v. 74, n. 878, p. 36 - 40, 1972 apud Romani, S. C.

SOUZA, A. M. G. F., et al, O Emprego de Dextranase de *Penicillium herquei* na Remoção de Dextrana em Caldos Contaminados, **STAB**, v. 16, n. 6, p. 34-37, julho-agosto/1998.

STECKELBERG C., **Utilização de reator de mistura com enzima livre para obtenção de xaropes de açúcar invertido,** Tese de Mestrado, Unicamp, 1996, Campinas - SP.

TREYBAL, R. E., **Mass - transfer operations**, 3 ed., New York, Mc Graw Hill, p. 784, 1980.

VLITOS A. J., IMRIE F. K. E., **Materials and Technology**, Longman, 1975, v - VII, cap. 8, p. 559.