



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá

Brasil

Hamerski, Fabiane; Dantas de Aquino, Arislete; Matar Ndiaye, Papa
Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação - ensaios preliminares
Acta Scientiarum. Technology, vol. 33, núm. 3, 2011, pp. 337-341

Universidade Estadual de Maringá
Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226532003>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação - ensaios preliminares

Fabiane Hamerski^{1*}, Arislete Dantas de Aquino² e Papa Matar Ndiaye²

¹Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Rua Francisco H. dos Santos, Cx. Postal 19011, 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. *Autor para Correspondência. E-mail: fabianehamerski@gmail.com

RESUMO. A clarificação do caldo de cana-de-açúcar constitui uma das principais operações unitárias na obtenção do açúcar branco. No Brasil, o método tradicional deste processo é a sulfitação, técnica que emprega SO₂ gasoso e cal. Porém, tem apresentado algumas restrições quanto ao seu uso, de ordem tecnológica, operacional, ambiental e normas de segurança alimentar. Neste sentido, a carbonatação pode ser uma alternativa viável e o estudo de suas variáveis faz-se necessário. O objetivo deste trabalho é a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação, utilizando CO₂ gasoso e cal. O efeito do pH da reação, na faixa de 5 a 9, é avaliado sobre os parâmetros de maior relevância à qualidade do caldo clarificado, destacando-se o teor de sacarose, açúcares redutores, amido, fosfato, turbidez, cor ICUMSA, dureza e cinzas. Observou-se que não houve degradação da sacarose, e a clarificação em pH 9 removeu os maiores percentuais de amido, fosfato e turbidez e maior degradação dos açúcares redutores o que pode ter levado à formação de compostos coloridos, justificando o fato de não serem obtidos os maiores percentuais de remoção de cor neste tratamento. Nas condições do experimento, a carbonatação em pH inferior a 7 apresentou-se pouco eficiente na remoção das impurezas do caldo de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: caldo de cana-de-açúcar, clarificação, carbonatação.

ABSTRACT. Sugar cane juice clarification by carbonation - preliminary tests. The clarification of sugar cane juice is a major unit operation in producing white sugar. In Brazil, the traditional method for this process is sulfitation, a technique that uses gaseous SO₂ and lime. However, this process has shown some restrictions in its use due to environmental and food safety standards. An alternative process is carbonation, which improves sugar quality and reduces environmental damage commonly related to the former process. For optimization and process design purposes, the study of the variables is a prior step. In this work, the clarification of sugar cane juice was carried out using carbon dioxide and the pH effect on parameter of greatest relevance in clarified juice was investigated in the range from 5 to 9, highlighting especially the content of sucrose, reducing sugars, starch, phosphate, turbidity, color ICUMSA, %CaO and ash. Results show that there was no degradation of sucrose, and clarification at pH 9 removes the starch, phosphate and turbidity and increases the degradation of reducing sugars. In the experimental conditions, carbonation with pH lower than 7 were not effective in removing impurities from sugar cane juice.

Keywords: sugarcane juice, clarification, carbonation.

Introdução

O processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, destinado à produção de açúcar branco, empregado na maioria das usinas brasileiras é a sulfitação. Consiste, basicamente, na adição de dióxido de enxofre gasoso (SO₂) ao caldo misto, até atingir o pH entre 3,8 e 4,2 e posterior alcalinização com leite de cal até pH 7,0-7,2. A neutralização do caldo sulfitado, conduz à formação do precipitado pouco solúvel, sulfito de cálcio, o qual atua na adsorção dos compostos coloridos e outras impurezas. Em seguida, o caldo é aquecido a 100-

105°C e enviado aos sedimentadores para remoção dos compostos precipitados (HONIG, 1953).

No entanto, alguns aspectos têm restringido a aplicação deste método. Destacam-se as normas de segurança alimentar que exigem níveis cada vez menores de compostos à base de enxofre nos alimentos; as perdas de sacarose por inversão pelos baixos valores de pH empregados no processo (CHOU et al., 2006); e os problemas de ordem ambiental, provocados pela emissão de gases sulfurosos como as chuvas ácidas e a corrosão de metais nas instalações industriais.

Diante disso, alternativas para substituir este processo devem ser avaliadas, e a carbonatação pode ser um grande potencial. Este processo consiste em adicionar leite de cal e gás carbônico (CO_2) ao caldo de cana, em condições controladas, formando o precipitado cristalino carbonato de cálcio. Este, por sua vez, adsorve e incorpora grande parte da matéria coloidal e insolúvel, a matéria inorgânica e as substâncias que conferem cor ao caldo. Na sequência, o precipitado é separado do caldo clarificado por filtração (CHEN; CHOU, 1993; MOODLEY et al., 2003).

A carbonatação é comum na purificação do caldo de beterraba, e, em países como Inglaterra, Austrália e África do Sul, é empregado no refino de açúcares brutos. No entanto, ainda não foi suficientemente explorado na clarificação do caldo de cana-de-açúcar.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares, da clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação, em escala de laboratório, utilizando CO_2 gasoso e cal, em diferentes condições de pH. Foram avaliados os itens de maior relevância à qualidade do caldo de cana-de-açúcar clarificado.

Material e métodos

Caldo de cana-de-açúcar. O caldo de cana foi extraído da cana-de-açúcar cultivada no município de Morretes, região metropolitana de Curitiba, Estado do Paraná, em pequena moenda de cana. O produto foi peneirado para retirar os sólidos em suspensão, homogeneizado, distribuído em recipientes plásticos com capacidade de 500 mL, e armazenado em refrigerador a uma temperatura de -10°C.

Cal. Neste trabalho, empregou-se cal hidratada a 5Bé e densidade 1,036, preparada a partir de óxido de cálcio (CaO) PA, com dosagem mínima de 95%.

Gás carbônico. Utilizou-se dióxido de carbono com pureza mínima de 99,995% na fase líquida da White Martins, acondicionado na sua forma liquefeita, em cilindro de aço, tipo T.

Polímero. Foi utilizado polímero aniónico 1011 adicionado ao caldo de cana-de-açúcar, em solução de concentração 0,1% (m v^{-1}).

Ensaios de carbonatação. Foram realizados cinco ensaios de carbonatação, sendo considerada como variável independente o valor de pH. Para tanto, avaliou-se o processo de carbonatação frente aos valores de pH 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. As variáveis do processo, tempo e temperatura foram iguais para todos os tratamentos, respectivamente, 40 min. e 80°C.

O sistema da carbonatação do caldo de cana consistiu em um bêquer com capacidade de 1 L, mergulhado em um banho termostatizado, um cilindro de CO_2 , um pH metro com eletrodo de vidro para monitoramento do pH da reação e sensor de platina para temperatura.

Inicialmente, 500 g de caldo de cana-de-açúcar foram aquecidos a 80°C em chapa aquecedora, e transferidos ao banho termostático com temperatura previamente ajustada.

Na sequência, introduziu-se o eletrodo de vidro e o sensor de temperatura no caldo aquecido. Com o auxílio de um conta-gotas, adicionou-se cal, lentamente, no caldo até atingir o pH de trabalho da reação, observando-se, nesta etapa, a formação dos primeiros precipitados. Em seguida, o gás foi borbulhado no caldo em vazão de 2 L min.⁻¹, com o auxílio de um dispersor de gás. Neste momento, o cronômetro foi acionado, para contagem do tempo da reação, e adicionou-se concomitante cal e CO_2 de maneira a manter o pH constante durante todo o tempo da reação. Decorridos 40 min. da reação, adicionou-se 1 mL de polieletrólio em solução (0,1%), correspondendo a 2 ppm em relação ao volume de caldo. O caldo foi homogeneizado, retirado do banho e permaneceu à temperatura ambiente durante 60 min., para garantir a sedimentação de todos os precipitados.

Após a sedimentação, com o auxílio de uma pipeta, retirou-se o caldo clarificado e realizaram-se as análises para verificação dos parâmetros de qualidade do caldo de cana-de-açúcar clarificado.

Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, e o caldo *in natura* foi previamente filtrado em algodão hidrófilo para reter os materiais em suspensão.

As metodologias empregadas para as análises de acidez, amido, cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, dureza total, fosfato inorgânico, sólidos solúveis totais (SST), pH e turbidez, no caldo de cana-de-açúcar estão descritas em Copersucar (2001) e são baseadas nos métodos recomendados pela ICUMSA - *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*. Para a determinação de açúcares redutores foi utilizado o método colorimétrico descrito por Miller (1959). O teor de sacarose foi determinado a partir da diferença entre os valores de açúcares redutores (AR) naturalmente presentes no caldo, e os teores de açúcares redutores totais (ART) quantificados, após hidrólise ácida pelo método de quantificação dos açúcares redutores.

Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), pelo teste F, seguidos da comparação das médias pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). Além disso, os coeficientes de correlação de Pearson (r) foram determinados para avaliar o nível de associação entre as variáveis dependentes estudadas. O software utilizado na análise estatística foi o STATISTICA 7.0.

Resultados e discussão

Características do caldo *in natura*

As características do caldo *in natura* utilizado nos experimentos apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1. Características do caldo de cana-de-açúcar *in natura*.

Parâmetros	Valores
pH	4,8 ± 0,02
Acidez (mg 100 g ⁻¹)	186,00 ± 3,61
Sólidos solúveis totais (°Brix)	18,07 ± 0,02
Açúcares redutores (% SST ⁻¹)	30,63 ± 0,65
Sacarose (% SST ⁻¹)	47,03 ± 1,69
Amido (% mg SST ⁻¹)	147,71 ± 0,41
Fosfato inorgânico (% mg SST ⁻¹)	362,66 ± 1,03
Cinzas condutimétricas (% SST ⁻¹)	1,67 ± 0,01
Cor ICUMSA (UI)	47297 ± 0,14
Turbidez (NTU)	353,00 ± 1,50

Sólidos solúveis totais, açúcares redutores e sacarose nos caldos clarificados

Os resultados apresentados na Tabela 2 indicam diferenças significativas, entre os tratamentos, para o teor de sólidos solúveis totais, açúcares redutores (AR) e sacarose.

Tabela 2. SST, AR e sacarose nos caldos clarificados.

Ensaios (pH)	SST (Brix)	AR (% SST ⁻¹)	Sacarose (% SST ⁻¹)
5	18,00 ± 0,01 ^d	28,07 ± 0,17 ^a	50,44 ± 1,85 ^b
6	20,60 ± 0,01 ^a	26,17 ± 0,10 ^b	50,97 ± 0,34 ^{ab}
7	20,20 ± 0,01 ^b	25,38 ± 0,15 ^{bc}	51,42 ± 0,46 ^{ab}
8	18,40 ± 0,01 ^c	24,87 ± 0,18 ^c	52,42 ± 1,43 ^{ab}
9	17,00 ± 0,01 ^c	16,08 ± 0,22 ^d	54,18 ± 1,47 ^a

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Em relação ao teor de SST, observa-se que quanto maior o pH da reação, menor é o percentual de SST no caldo clarificado. A maior ou menor diluição, ocorrida no caldo tratado, se deve ao fato de que o consumo de cal em cada um dos tratamentos é diferenciado e depende da solubilidade do CO₂ no meio, favorecida em pH alcalino. Maiores volumes de cal, empregados na clarificação do caldo, levaram às maiores diluições, visto que o estudo foi realizado utilizando-se cal hidratada.

Verifica-se também, a redução dos teores de açúcares redutores dos caldos clarificados em relação

ao caldo *in natura*. Moodley et al. (2003) observou o mesmo comportamento na carbonatação do caldo de cana. A carbonatação em pH mais alto conduz aos caldos clarificados com menor percentual de AR. Esta tendência está de acordo com a literatura que destaca o favorecimento da degradação dos açúcares redutores em condições de alcalinidade e temperatura elevada (EGGLESTON; VERCCELLOTTI, 2000; FARINE et al., 2000). Mesmo nas condições de carbonatação em pH ácido ocorreu a degradação dos açúcares redutores. Esta resposta pode estar associada à temperatura da reação (80°C) a qual possui efeito favorável à degradação dos açúcares redutores.

O percentual de sacarose dos caldos clarificados aumentou em relação ao caldo *in natura*. Isto se deve ao fato de que com a clarificação ocorreu a remoção de componentes e impurezas permitindo o aumento da pureza no caldo de cana. O maior valor de sacarose foi obtido no caldo clarificado em maior pH de reação.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre a sacarose e os demais parâmetros investigados neste estudo foram significativos, para o teor de AR (-0,63), remoção de amido (0,62), remoção de fosfato (0,57) e turbidez (0,70). O coeficiente de correlação negativo indica que o aumento do teor de sacarose é verificado enquanto a redução do teor de AR é observada. A remoção de outros componentes e impurezas varia no mesmo sentido que o teor de sacarose.

Remoção de amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez

Os percentuais médios de remoção do amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez para os cinco tratamentos de carbonatação estudados, podem ser visualizados no gráfico da Figura 1. Observa-se que os maiores percentuais são respostas dos tratamentos realizados em pH 8 e 9. Nestes tratamentos, a reação de carbonatação exige a adição de maior volume de cal permitindo a formação de maior quantidade de precipitado que, por sua vez, arrasta consigo componentes que conferem cor e turbidez ao caldo.

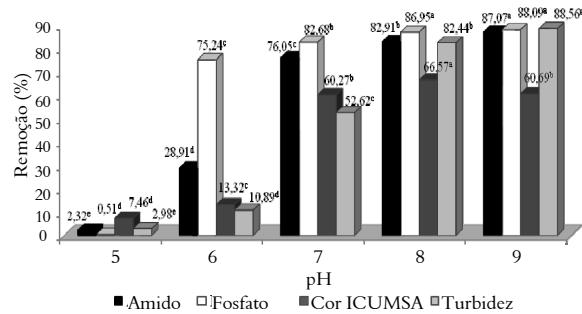


Figura 1. Remoção de amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez.

A carbonatação em pH 9 mostrou-se mais eficiente na remoção de impurezas, apesar de em alguns parâmetros não diferir estatisticamente da clarificação em pH 8. Além disso, observa-se que para a remoção de cor, o tratamento 9 não apresentou a melhor resposta. Isto pode estar relacionado com a maior degradação dos açúcares redutores evidenciada neste tratamento, pois dependendo das condições os ácidos carboxílicos, produtos desta reação, polimerizam-se formando compostos coloridos de alto peso molecular, extremamente, prejudiciais à qualidade do açúcar (EGGLESTON; VERCCELLOTTI, 2000).

A reação em pH 5 e 6 demonstrou-se pouco eficiente na remoção de impurezas do caldo de cana-de-açúcar no processo de clarificação por carbonatação. Nestas condições, a reação de carbonatação é muito lenta, sendo necessárias grandes quantidades de CO₂ para alterar o pH do meio. Com isso, o consumo de cal é mínimo permitindo a formação de pequenas quantidades de precipitados e inficiência na remoção de compostos indesejáveis na obtenção de açúcar de boa qualidade.

A turbidez nos caldos tratados teve o maior percentual de remoção nos tratamentos que melhor removeram outras impurezas. Segundo Eggleston (2000), a remoção de turbidez é um dos principais parâmetros de avaliação da capacidade de clarificação, pois a maior turbidez se deve à presença dos não-açúcares no caldo e, a redução desta, pode ser indício de remoção destes componentes (gomas, amido, proteína). Os coeficientes de correlação entre a remoção de turbidez e remoção de amido, fosfato e cor foram significativos, 0,97; 0,94 e 0,82, respectivamente. Percebe-se que todos têm a mesma tendência, ou seja, quando o percentual de uma variável aumenta, o da outra também.

Dureza total e cinzas condutimétricas

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de dureza total e cinzas condutimétricas para os caldos clarificados.

Tabela 3. Valores de dureza e cinzas nos caldos clarificados.

Ensaios (pH)	Dureza (% mg) CaO SST ⁻¹)	Cinzas (% SST ⁻¹)
5	544 ± 36 ^{ab}	2,13 ± 0,01 ^a
6	512 ± 16 ^{bc}	2,07 ± 0,01 ^b
7	578 ± 16 ^a	2,03 ± 0,01 ^b
8	470 ± 18 ^c	1,79 ± 0,03 ^d
9	542 ± 19 ^{ab}	1,97 ± 0,03 ^c

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se que os tratamentos têm influência significativa no teor de dureza e cinzas condutimétricas dos caldos clarificados. A estabilidade dos precipitados,

formados com adição de cal, possivelmente está associada ao maior ou menor valor de dureza. Menores valores de dureza são favoráveis ao processo de clarificação e, principalmente, nas etapas subsequentes da fabricação do açúcar, pois maior dureza no caldo pode levar a incrustações nos evaporadores e consequentes perdas na capacidade de transferência de calor, maior desgaste dos equipamentos, além de exigir limpeza com maior frequência. Neste estudo, a condição mais adequada foi a realização da reação em pH 8.

Os resultados de cinzas condutimétricas mostram diferenças significativas, em nível de 5% de significância, entre os teores destes componentes nos caldos clarificados. A adição de reagentes no processo de clarificação, ocasionando mudança de pH do meio, aumentam o teor de cátions e ânions dissociados do caldo, influenciando no processo de solubilização das substâncias e no aumento ou redução do valor de cinzas.

Menores percentuais de cinzas condutimétricas são visados nos caldos clarificados, pois a presença de grande quantidade destes componentes tem impacto negativo na qualidade do açúcar e traz consequências econômicas importantes às refinarias. Altos valores de cinzas indicam a presença de matéria inorgânica e açúcar com menor pureza que, por sua vez, possui menor valor comercial (EGGLESTON, 2000).

Conclusão

Tendo em vista os resultados preliminares do estudo da clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método da carbonatação, constata-se que a sacarose não foi degradada no processo, e que no tratamento em pH 9 foram obtidas as maiores porcentagens de remoção de amido, turbidez e fosfato, assim como a maior degradação de açúcares redutores, o que pode ter levado à formação de compostos coloridos e por este motivo não ser observada efetiva remoção de cor neste tratamento.

A reação em pH 8 apresentou resultados similares aos obtidos na reação em pH 9 e foi favorecida, na remoção de cor, superior a todos os tratamentos. Enquanto, que a carbonatação realizada em pH 5 e 6 mostrou-se pouco eficiente na remoção de impurezas.

Verifica-se que a tendência para os melhores resultados de remoção de impurezas, na clarificação do caldo de cana por carbonatação, está situado na faixa de pH compreendida entre 8 e 9. No entanto, outras variáveis, como a temperatura e tempo de reação também devem ser consideradas e estudadas, visto que este é um processo complexo e para definir a melhor condição reacional os demais fatores devem ser avaliados.

Agradecimentos

Finep pelo financiamento do projeto. Capes e CNPq pela bolsa concedida.

Referências

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. **Cane Sugar Handbook**. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12th. ed. New York: John Wiley and Sons, 1993.

CHOU, C. C.; IQBAL, K.; MIN, Y. G.; GAO, D. W.; DUFFAUT, E. SAT process as a replacement for sulfitation in mill white sugar production. **International Sugar Journal**, v. 108, n. 1289, p. 247-253, 2006.

COPERSUCAR-Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo Ltda. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba, 2001.

EGGLESTON, G.; VERCELLOTTI, J. R. Degradation of sucrose, glucose and fructose in concentrated aqueous solutions under constant pH conditions at elevated temperature. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 1305-1318, 2000.

EGGLESTON, G. Hot and cold lime clarification in raw sugar manufacture II: Lime addition and settling behavior.

International Sugar Journal, v. 102, n. 1221, p. 453-457, 2000.

FARINE, S.; BIAGINI, A.; CHASTAN, M. H.; ESTOUPAN, S.; PUIGSERVER, A. Degradation of sucrose during sugar processing I: Analysis of sucrose and inversion products by HPAE-PAD in model sugar systems under refinery conditions. **International Sugar Journal**, v. 102, n. 1215, p. 140-146, 2000.

HONIG, P. **Principles of sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 1953. v. 1.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MOODLEY, M.; SCHORN, P. M.; WALTHER, D. C.; MASSINGA, P. Optimizing the carbonatation process. **International Sugar Journal**, v. 105, n. 1249, p. 24-28, 2003.

Received on August 10, 2009.

Accepted on April 22, 2010.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.