ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ALGUNS POLIELETRÓLITOS
UTILIZADOS NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

JUAREZ DE SOUZA
Químico Industrial

Orientador: Prof. Dr. ENIO ROQUE DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Agronomia, Área de Concentração:
Tecnologia de Alimentos.

PIRACICABA
ESTADO DE SÃO PAULO - BRASIL
- 1988 -

.ii.

A

Maria Mery Banho

Celia Regina B. Mattos

DEDICO.

A

Aziul Alves do Banho

Nilda Rosa de Souza

(in memoriam)

OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **Enio Roque de Oliveira**, pelo incentivo e pela valiosa orientação para a elaboração e desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Dr. **Antonio Joaquim de Oliveira**, Dr. **Paulo Cantarelli** e Dr. **José Paulo Stupiello**, pelo apoio e estímulo de sempre, além das importantes sugestões.

Ao Prof. **Clóvis Pompilio de Abreu** e ao Eng^o **Norberto Lavorenti**, pelo planejamento e orientação prestados ao tratamento estatístico dos resultados experimentais.

Às Bibliotecárias **Maria Aparecida P. Remédio**, **Beatriz H. Giongo** e **Midian Gustinelli**, pelo auxílio na obtenção do material bibliográfico e organização da literatura.

Às seguintes empresas pelo fornecimento das amostras de polieletrólitos utilizadas nesta pesquisa:

- **AQUATEC QUÍMICA S.A.**
- **BASF BRASILEIRA S.A.**
- **DOW PRODUTOS QUÍMICOS**
- **HENKEL S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS**

Aos Eng^{os} **Pedro S. Katayama** e **Claudio H. Lopes**, pe
lo apoio ccnstante, estímulo e sugestões oportunas.

Ao Prof. **Mário Farinazzo Filho**, pelo incansável es
tímulo.

Aos Técnicos Químicos **Joseval Habermann**, **Regina B.**
Lordelo e **Arquimedes O. Yamagushi**, pelo auxílio no desenvolv
vimento da parte analítica.

Aos Técnicos da Usina Costa Pinto, **Mário Mazza** e
Claudio Berreta, pelo auxílio nos trabalhos realizados na
Usina Costa Pinto e pelas informações prestadas.

Aos **Diretores da Usina Costa Pinto**, pelo forneci-
mento de materiais importantes ao desenvolvimento deste traba
balho.

A **todos aqueles** que contribuíram, direta ou indireta
tamente, para que esse trabalho se realizasse, os mais sinci
eros agradecimentos do autor.

ÍNDICE

	página
RESUMO	viii
SUMMARY	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Clarificação	7
2.1.1. Caleagem	9
2.1.2. Sulfitação	12
2.1.3. Aspectos físicos e químicos dos mode- los de clarificação	14
2.2. Condições de Processo, Temperatura e pH	16
2.3. Caldo de Cana	18
2.3.1. Alguns componentes do caldo e suas implicações a nível de processamento..	25
2.4. Polieletrólitos	28
2.4.1. Características gerais dos poliele- trólitos	28

2.4.2. Mecanismo de funcionamento dos polieletrólitos	31
2.4.3. Aplicações industriais dos polieletrólitos na clarificação do caldo de cana	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Material	49
3.1.1. Caldo de cana	49
3.1.2. Decantador de laboratório e provetas..	49
3.1.3. Leite de cal	52
3.1.4. Ácido sulfuroso	52
3.1.5. Polieletrólitos	52
3.2. Métodos	53
3.2.1. Métodos tecnológicos	53
3.2.2. Métodos analíticos	54
3.2.3. Cálculos tecnológicos	56
3.2.4. Métodos estatísticos	56
4. RESULTADOS	58
5. DISCUSSÃO	74
5.1. Caldo Sulfitado e Caleado	74
5.2. Caldo Caleado	80

6. DISCUSSÕES FINAIS	85
7. CONCLUSÕES	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ALGUNS POLIELETRÓLITOS UTILIZADOS NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

Autor: Juarez de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ênio Roque de Oliveira

RESUMO

O direcionamento deste trabalho objetivou buscar respostas sobre a atuação e o comportamento dos polieletrólitos como auxiliares de clarificação do caldo de cana na produção de açúcar, dando um tratamento voltado para a análise comparativa entre as eficiências de alguns desses produtos oferecidos no comércio.

O estudo enfocou seis desses polímeros, gentilmente cedidos pelos seus respectivos fabricantes e acompanhados das instruções de uso que foram seguidas integralmente. O caldo de cana e o leite de cal a 10⁰ Beaumé foram coletados em uma usina da região de Piracicaba, Estado de São Paulo.

A análise comparativa entre os comportamentos foi feita tanto para a situação do caldo caleado como também para o caldo sulfitado. Procurou-se seguir as condições

de processo das usinas no geral, tanto a nível de pH como de temperatura na condução do fenômeno de decantação.

O ensaio, por sua vez, foi desenvolvido ao longo da safra açucareira de 1986. O quadro analítico, que serviu como referencial de eficiência, constou dos parâmetros brix, pol, cinzas, pH, cor e turbidez. Também foram calculadas a pureza aparente e a % de borra.

A matriz estatística evidenciou principalmente as conclusões seguintes:

a) Os polieletrólitos mostram ser, mesmo de forma modesta em certos casos, auxiliares de clarificação e eficientes.

b) Não se verificou entre os polieletrólitos diferenças significativas de eficiência dentro das concentrações utilizadas.

c) Entre as concentrações dentro de cada polieletrólito, a correspondente a 4 ppm apareceu com maior e eficiência.

d) No geral, os polímeros se mostraram melhor do que a testemunha nos índices mais importantes segundo a literatura, que são o índice de cor e a % de borra decantada.

e) Ficou patente, também, através da literatura e dos testes realizados, que o perfil delineado tem tendência muito maior à particularização de cada caso do que à generalização, ou seja, devido aos detalhes intrínse-

.x.

cos relativos a variedades de matéria-prima e condições de processamento, os resultados podem ou não serem repetitivos em fábricas diferentes.

EFFICIENCY STUDY OF SOME POLYELECTROLYTES USED FOR SUGAR-CANE CLARIFICATION

Author : Juarez de Souza

Adviser: Prof. Dr. Ênio Roque de Oliveira

SUMMARY

The objective of this study was to seek answers as to the polyelectrolyte actuation and behavior as sugar-cane juice clarification auxiliary for sugar production, focusing on comparative analyses between the efficiencies of some commercially-available products.

This study comprised six polymers, kindly granted by their manufacturers along with the user's instructions, which were carefully observed.

The sugar-cane juice and the lime milk at 10⁰ Beaumé were collected at a sugar-mill in Piracicaba, São Paulo State.

The comparative analyses of behavior were performed both for limed juice and sulphited juice. The sugar-mill general process conditions were followed, regarding pH and temperature, when effecting the decantation phenomenon.

The experience was developed during the 1986 sugar-cane harvest season. The analytical frame, which was taken as the efficiency reference, comprised the following parameters: brix, pol, ashes, pH, color and turbidity. The apparent purity and the sediment % were also computed.

The statistical matrix allowed the following main conclusions:

a) The polyelectrolytes appeared to be, although modestly in some instances, efficient clarification auxilia
ries.

b) No significant efficiency differences between the polyelectrolytes were observed in the concen
tration ranges used.

c) Within the concentration ranges tested for each polyelectrolyte, the concentration corresponding to 4 ppm appeared to be the most efficient.

d) In general the polymers appeared to be better than the witness in the most important indicators according to literature, which are color and decanted sediment %.

e) It was also established, both from litera
ture and the tests performed, that the outlined profile tends much more to particularization than to generalization in each case, that is, because of the intrinsical details regarding raw-material varieties and process conditions, the results can be repetitive or not in different sugar-mills.

1. INTRODUÇÃO

Nas operações industriais para a fabricação do açúcar, a etapa de clarificação do caldo é decisória para a qualidade do produto final. Se bem conduzida, aumenta significativamente as oportunidades de atender com larga margem as especificações exigidas. Em caso contrário, compromete de maneira negativa não apenas o açúcar pronto para o consumo, mas também as etapas de fabricação em diversos segmentos, tais como a deformação de estrutura e o escurecimento do cristal, efeito catalizador de atividade microbiana, incrustações em evaporadores e cozedores que acarretariam maior consumo de combustível, onerando ainda mais o processo fabril.

No Brasil, o setor técnico-açucareiro tem reservado parte de sua atenção para os problemas pertinentes à fase de clarificação, enfocando não apenas a questão sob um ponto de vista genérico, mas também trazendo à tona para discussões, problemas atípicos, particulares de uma determinada unidade produtora, além de tentar introduzir otimizações nesta etapa da produção.

Esta postura evidencia a preocupação e a necessidade de se dar continuidade à compatibilização da posii

ção de grande exportador mundial, com a qualidade do produto oferecido.

A questão, então, seria como se aproximar, ao máximo, do ponto ideal de purificação de uma substância tão complexa como o caldo de cana.

De maneira geral, a literatura sobre o assunto mostra praticamente as mesmas faixas de quantificação dos seus componentes, evidenciando a complexidade da matéria.

Este líquido, algo viscoso, caracteristicamente ácido, tem justificado as variações dos teores quantitativos de seus componentes, por ser fruto do contexto biológico de um ser vivo, que é a cana-de-açúcar. E este contexto é passível de sensíveis mudanças, dependendo da variedade da cana, tipo de adubo recebido durante o plantio, fatores climáticos, idade, solo e sanidade. Por outro lado, sob uma ótica qualitativa, embora grande parte dos componentes apresentados forme uma família heterogênea indesejável dentro da usina devido aos inúmeros transtornos que trazem para dentro do processo fabril, é fundamental que eles existam de forma bem balanceada na cana, quando em sua vida no campo, pois o ser vivo cana-de-açúcar também tem seus compromissos de ordem fisiológica, a nível de biossíntese, metabolismo e desenvolvimento. E aí são vitais as funções deseenvolvidas por ácidos orgânicos, aminoácidos, proteínas, lipídeos, não-açúcares inorgânicos, etc...

Entretanto na fábrica, esses componentes pas sam a ser grupos indesejáveis juntamente com impurezas de outras origens, que podem advir de terras e sujeiras oriundas de canas mal lavadas antes de serem encaminhadas ao pre paro, ou de partículas geradas pelos desgastes dos próprios equipamentos de produção.

Existem, portanto, segmentos distintos que contribuem para a complexidade do caldo entrante na fábrica e somente uma clarificação bem conduzida poderá descartar grande parte destes compostos, absolvendo a usina da penali dade do aumento desnecessário do custo de produção, além da obtenção de um produto final de qualidade comprometedora.

No geral, a clarificação teria por meta remo ver do caldo o máximo de impurezas dissolvidas e em suspen são.

Examinando o parque açucareiro da região cen tro-sul, o maior do Brasil, nota-se que basicamente predomi nam três modelos de clarificação. Com maior frequência en contra-se:

- defecação, utilizando apenas cal;
- sulfitação, onde há adição de cal e dióxido de enxofre;
- fosfatação, utilizando-se, além da cal, o ácido fosfóri co.

Entretanto, a escolha da matriz de clarifica ção ideal passa a ser função das particularidades indus-

triais e de matéria-prima de cada fábrica.

Objetivando buscar maior eficiência e rendimento nesta etapa importantíssima do processo, foram aparecendo nas últimas décadas, no histórico de desenvolvimento desta técnica, os chamados auxiliares de clarificação.

No Brasil, encontram-se neste grupo a bentonita, que é uma rocha composta de uma argila, a montmorilonita, o óxido de magnésio e principalmente com maior frequência de uso os chamados polieletrólitos, objeto principal deste trabalho.

Os polieletrólitos são polímeros sintéticos, solúveis em água, que de forma geral se apresentam na forma sólida (em pó), em solução ou em emulsão. São aplicados em soluções diluídas ao caldo quente e alcalinizado e estas soluções são de aspecto incolor, viscoso e insignificante potencial corrosivo.

A nível de estrutura molecular podem se apresentar nas formas catiônica, aniônica ou não-iônica, variando consideravelmente em termos de pesos moleculares, cuja ordem de grandeza está em torno de 10 milhões. São produzidos principalmente por polimerização de acrilamidas e outros monômeros, gerando as poliacrilamidas, que possuem basicamente o seguinte arranjo estrutural:

Em termos industriais, sob uma ótica global, as linhas de polieletrólitos foram muito diversificadas, encontrando-se hoje no mercado ramificações que atendem a várias aplicações industriais, tais como tratamento de águas, refino de óleo industrial, setor metalúrgico, recuperação de urânio, indústria de papel, fabricação de ácido fosfórico, produção de sulfato de alumínio, etc...

Na indústria açucareira, o seu uso começou a ser incrementado na década de 1950. Este tipo de tratamento obteve maior difusão nas usinas do Havaí.

A sua aplicação tem sido recomendada não apenas como reagente adicional na fase de clarificação, mas também particularmente quando a presença de colóides se apresenta de forma problemática no caldo.

As evoluções têm variado principalmente com a natureza dos componentes não-açúcar existentes no caldo bruto. Payne e Sioane, citados por JENKINS (1966), comentam que a ação destes reagentes é em certas situações duvidosa, e afirmam que polieletrólitos do tipo catiônico devem, provavelmente, apresentar mais efetividade do que o tipo aniônico, visto que a maioria das partículas coloidais no caldo possui carga negativa.

Com base nas circunstâncias apresentadas, propôs-se um trabalho que tem por meta realizar um estudo com os seguintes objetivos:

- Avaliar, de forma global e comparativa, a eficiência de alguns polieletrólitos utilizados na indústria açucareira brasileira, como auxiliares de clarificação do caldo.
- Promover, através de matriz estatística adequada, um tratamento que evidencie o comportamento de cada parâmetro analizado em função de cada polieletrólito utilizado.
- Contribuir para formar um cabedal de informações sobre o assunto, que poderá oportunamente vir a subsidiar tecnicamente as indústrias açucareiras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CLARIFICAÇÃO

O reportamento histórico da fabricação do açúcar evidencia toda uma atenção rigorosa para a etapa de clarificação do caldo de cana.

Determinantemente esta passa a ser uma fase que assumirá grande parcela de responsabilidade sobre a qualidade do produto final.

Neste contexto, devem atuar com a máxima eficácia possível, os mecanismos de clarificação para que o caldo em processo a partir daí, seja respaldado tecnicamente por um alto grau de pureza.

Para SPENCER e MEADE (1967), o objetivo primordial da clarificação é eliminar a quantidade máxima de impurezas do caldo, tão pronto como o permitam outras considerações, tais como a limpidez e a reação do caldo claro. OLIVEIRA (1979) faz a colocação de que a purificação visa a obtenção de um caldo claro, límpido e brilhante, mediante a coagulação máxima de colóides e a formação de precipitados que absorvam e arrastem as impurezas coloidais. Os processos não podem provocar a inversão da sacarose, des

truição dos açúcares redutores e diminuição da pureza do caldo.

A lógica do fenômeno de decantação é uma consequência de princípios físico-químicos. MOSPAN et alii (1984) propuseram um modelo matemático derivado da equação de Stokes, que é largamente usada na representação da hidrodinâmica das partículas. Os fundamentos, como não poderiam deixar de ser, são alicerçados no equacionamento dos parâmetros velocidade de sedimentação, diâmetro da partícula, densidade do líquido, viscosidade do líquido, densidade do material da partícula e aceleração da gravidade.

BERGER (1976) faz considerações sob este aspecto, imbutindo também a importância dos fenômenos de superfície das partículas. O autor afirma que partículas que teriam atividade na superfície, esta atividade se concentraria na interface tanto em um sistema líquido-gás, como em um sistema sólido-líquido, como é no caso do caldo de cana. No caso das moléculas de superfície, existirá uma força de desbalanceamento exercendo uma atração com tendências a "puxar" as moléculas vizinhas para si, estabelecendo uma tensão de magnitude variável, que também é função da temperatura.

Ainda BERGER (1976), mostra sob este aspecto outras considerações que podem vir a influenciar a hidrodinâmica da partícula e por conseguinte a decantação, tais

como a tensão de superfície que correlaciona de forma biunívoca as grandezas superfície e volume, a viscosidade da superfície, o potencial eletrocinético e a situação termodinâmica envolvendo entropia, volume, temperatura e pressão. Todos esses parâmetros estariam voltados para sustentar na teoria da hidrodinâmica a ocorrência da decantação de uma maneira geral.

Por outro lado, particularizando o fenômeno para a indústria açucareira, mais especificamente na fase de clarificação, existe toda uma conceituação regida por esses princípios na forma dos conhecidos modelos de clarificação.

No Brasil predominam basicamente dois modelos de clarificação. O primeiro seria a caleagem, que é muito utilizada na produção do açúcar bruto para exportação. O outro seria a sulfitação, mais empregada na fabricação do açúcar branco.

Sobre estes dois segmentos, caleagem e sulfitação, cabem algumas considerações:

2.1.1. CALEAGEM

JENKINS (1966) afirma que já no século dezenove os egípcios, em suas primitivas indústrias açucareiras, utilizavam a cal como agente clarificante. HONIG (1969) des

creve como ser a técnica mais antiga existente na literatu
ra sobre a fabricação de açúcar.

Basicamente consiste, dinamizada pelo aqueciment
o, em provocar reações no meio, dando como efeito a a-
glutinação de partículas centralizadas pelo produto formado
da reação que, com o aumento de peso e a ligeira diminuição
da densidade do meio provocada pelo aquecimento, tendem a
precipitar. O fenômeno, entre outras coisas, é função da
concentração iônica do meio, pois os colóides necessitam de
uma determinada concentração capaz de neutralizar sua carga
elétrica, que seria o seu ponto isoelétrico.

De maneira geral, o decantado é composto de
uma mistura heterogênea com maiores proporções de material
graxo, silicatos, sesquióxidos, matéria proteica, fosfatos
e sulfatos. A operação é determinada para interagir no cal-
do na faixa de pH em torno da neutralidade, onde se encon
traria o ponto isoelétrico da maioria dos colóides.

O modelo reacional da formação do principal
composto nesta etapa se desenvolve basicamente em dois pas
sos. Primeiramente, sendo o hidróxido de cálcio uma base de
metal bivalente, a dissociação acontece da seguinte forma:

O passo conclusivo seria para a formação do principal composto produzido na caleagem e que seria o responsável maior pela centralização das aglutinações coloidais. Isto acontece através da reação com o fósforo presente no caldo, que é um componente de importância destacada na clarificação.

ZARRALUQUI et alii (1984) postulam ainda sobre este sistema, que as concentrações de fósforo e cálcio são altamente significativas na remoção de substâncias coloidalmente dispersas e que também a temperatura é de relevante importância. Entretanto, uma última consideração feita por esses autores estabelece que a dependência da remoção de substâncias corantes em função da concentração de fosfato e hidróxido de cálcio não é linear e cumpre uma função do tipo $y = a + bx^1 \setminus^2$, onde y é o percentual de remoção da cor, a e b constantes que dependerão das características da matéria-prima. A esse respeito, sabe-se que as equações de correlação dessas grandezas dependem de uma gama enorme de fatores variáveis e, portanto, elas tendem muito mais a uma ou a várias expressões matemáticas variáveis, desconhecidas e indeterminadas, principalmente quando vistas sob a ótica da dinâmica fabril.

EL KADER (1983) ressalta a importância do processo da caleagem e atribui o sucesso deste principalmente à efetividade da interação dos colóides de cargas opostas.

Sob a mesma teoria, ZUMALACÁRREGUI (1984) ratifica o princípio da neutralidade, onde o número total de moles de cargas positivas em solução é igual ao de cargas negativas, ou seja, o autor expressa que:

e ainda, à medida que a alcalinização vai ocorrendo, através da caleagem, a concentração das espécies em solução vai diminuindo e o conteúdo de cada espécie no precipitado vai aumentando.

2.1.2. SULFITAÇÃO

O enxofre pode ser considerado como um dos agentes químicos mais importantes da indústria açucareira pela eficácia de sua atuação no processo de clarificação.

Em atuação conjunta com a cal, há a formação do sulfito de cálcio, que funciona como um centro aglutinador de substâncias indesejáveis ao processo. O efeito, a nível reacional, pode ser resumido da seguinte forma:

Maxwell, citado por HONIG (1969), comenta que a prática desta técnica teve início na Europa e seu uso obteve grande expansão e incentivo nas ilhas Maurício por volta de 1865.

Os primeiros trabalhos publicados a respeito datam de 1905, segundo MARCHES (1969). Mas foi a partir de 1926 que o processo começou a passar por significativas otimizações, onde se davam mais importância à medição de pH e à circulação da massa líquida nos recipientes de reação.

A presença de sua característica redutora previnirá, ou pelo menos minimizará, a formação de cor nas últimas etapas da fabricação, além de contribuir para a diminuição da viscosidade da massa líquida em processo.

KOZIAVKIN et alii (1983) consideram que a ação de descoloração da sulfitação é o efeito da transformação dos grupamentos cromóforos em incolores promovida pelo bloqueio dos grupos carbonílicos que participam nas reações de formação das substâncias corantes. Fundamentalmente, a des

coloração ocorre em soluções nas quais estão substâncias mo
lecularmente dispersas.

2.1.3. ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS MODELOS DE CLARIFICAÇÃO

Quando se aciona o mecanismo que desencadeia as reações de clarificação, em verdade estariam se criando, através dos principais produtos formados nessas reações, su
perfícies coloidais carregadas positivamente envolvendo for
ças eletrocinéticas. E serão estas forças que irão atrair e neutralizar as partículas originariamente carregadas negati
vamente, provocando um aumento de volume na estrutura dos flocos formados como resultado desta interação e, por conse
guinte, forçando a efetivação da decantação.

As partículas envolvidas no sistema caldo de cana seriam regidas a nível de estabilidade por forças de a
tração conhecidas como forças de Van der Walls e forças re
pulsivas representadas por potencial zeta.

Segundo RAHA (1977), as partículas carrega
das do caldo após coagulação inicial, retêm algumas cargas sobre a superfície externa de agregados primários e tenderão a aglutinar por combinação com outras partículas carregadas até elas decantarem por forças de estabilização dos flocos. Estes terão uma certa quantidade de força mecânica e serão

capazes de manter suas identidades através de forças medianas e colisões ocorridas durante a decantação na fábrica.

A estrutura final do floco dependerá da forma dos agregados primários e da posição das áreas carregadas.

Por outro lado, as partículas de fosfato de cálcio e sulfito de cálcio, principais produtos formados na técnica da clarificação, quando no agregado primário ficam parcialmente cobertas por moléculas de proteínas, então as cargas na superfície do agregado primário serão negativas e estas cargas negativas aglutinarão mais partículas de fosfato de cálcio e sulfito de cálcio nas suas superfícies externas. Estas, carregadas positivamente, atuarão então como pontes para aglutinação de camadas do agregado primário juntando-as progressivamente como sob efeito de um empacotamento. Uma vez provocada a decantação de uma dada suspensão concentrada, cada camada da partícula deslocará continuamente o líquido abaixo. Se o volume de uma determinada concentração de sólido em determinada camada é C , o espaço livre por unidade de volume é $[1-C] = \epsilon$. E se V é a taxa observada de decantação dos sólidos, então CV , o volume do líquido removido por partículas decantadas, seguiria percorrendo uma área disponível com uma velocidade $\frac{CV}{\epsilon}$. Assim, a equação da taxa de decantação, segundo RAHA (1977), pode ser assim escrita $V_s = V + \frac{CV}{\epsilon}$, onde V_s é a velocidade de decanta

ção de Stokes.

O modelo é bem sustentado para a trajetória do fluxo diretamente retilínea. Entretanto, o caminho percorrido é relativamente longo, e a equação poderia ser equilibrada com a introdução do fator de sinuosidade (L_p), que seria expresso como:

$$L_p = \frac{\text{Comprimento do caminho efetivo a ser seguido}}{\text{Comprimento do caminho em linha reta}}$$

o que permitiria escrever a equação da decantação assim:

$$V = V_s - \frac{CV}{\epsilon} L_p$$

Entretanto, o modelo preconizado assume grandezas variáveis, uma vez que, segundo MOSPAN et alii (1984), ele é tremendamente influenciado através da variação de características da matéria-prima.

2.2. CONDIÇÕES DE PROCESSO, TEMPERATURA E pH

Os principais parâmetros induzidos na clarificação seriam principalmente pH e temperatura.

A introdução do controle do pH, segundo SPENCER e MEADE (1967), tem aproximadamente 30 anos e grande par

te da literatura existente a respeito do pH ótimo, principalmente aquela que trata da clarificação a níveis de pH relativamente altos, não é de maior interesse além do ponto de vista histórico.

HONIG (1969) publicou que não seria possível uma regra sobre o que padronizaria o pH ótimo, já que as quantidades dos diferentes tipos de não-açúcares que constituem o caldo variam de forma considerável. PAYNE (1969), em extenso estudo sobre as reações do processo de clarificação, afirmou que os esforços para se chegar a um procedimento que seja aplicável a todos os caldos extraídos, têm trazido à literatura especializada, informações de modificações de todas as espécies. Afortunadamente, a simples aplicação de cal até se alcançar um pH entre 7,5 e 8,5 produzirá normalmente e com caldo fresco, uma clarificação satisfatória.

Para SPENCER e MEADE (1967), o pH ótimo a que se deve levar o caldo mediante alcalinização, depende de muitas condições e varia segundo a situação da fábrica, a variedade e o grau de maturidade da cana, a capacidade do equipamento de decantação e outras condições locais. HONIG (1969) descreve que, com base no conhecimento das reações fundamentais que têm lugar na clarificação, é compreensível que se estabeleça uma limitação prática dos valores de pH que venham a ser aplicados. Se é demasiadamente baixo o pH do caldo clarificado, então não se conseguirá de modo completo a

precipitação de fosfatos, sesquióxidos e ácido silícico. Uma alta alcalinidade tem como vantagem uma completa precipitação dos não-açúcares inorgânicos removíveis, e como desvantagem a decomposição de açúcares redutores.

Quanto ao efeito do aquecimento, demonstrou-se que é um importante contribuinte, principalmente na formação de precipitados compostos de não-açúcares nitrogenados, lipídeos, sesquióxidos e ácidos silícicos.

BAIKOW (1967) faz considerações alusivas ao efeito da temperatura. Este autor relata que o caldo bruto caleado que entra no clarificador deve ser aquecido à temperatura em torno de 104°C , ligeiramente acima do ponto de ebulição do caldo de cana com 13-16° brix. A esta temperatura a viscosidade do caldo é diminuída. Em temperaturas abaixo desta faixa, a clarificação passa a apresentar maiores dificuldades devido a lentidão do assentamento do material em suspensão no caldo. A temperatura elevada é importante devido a necessidade de coagulação de albuminas, substâncias nitrogenadas e floculação de fosfatos no caldo.

2.3. CALDO DE CANA

O caldo de cana, conforme a descrição de DELGADO (1969), seria um líquido opaco, de cor parda ao verde

escuro, espumoso, viscoso e de reação ácida, cuja composição varia dentro de largos limites, com a variedade, idade e sanidade da cana, clima, solos, tratos culturais e com as condições que presidem a sua extração pelas moendas. De maneira geral, encerra em solução todos os constituintes solúveis existentes na cana, como sacarose, açúcares redutores, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos orgânicos, matérias nitrogenadas como proteínas, aminoácidos, pentosanas e pectinas. E em suspensão, os insolúveis leves e pesados, como bagacilho, fibra, matérias corantes, cera e areia.

A maioria dos trabalhos que publicam os componentes do caldo de cana mostra praticamente a mesma faixa de quantificação para as mesmas famílias de componentes considerados.

A seguir, é apresentado um quadro demonstrativo da composição do caldo proposto por SPENCER e MEADE (1967).

<u>Componente</u>	<u>% de Sólidos Solúveis</u>
- Açúcares	75-92
Sacarose	78-88
Glucose	2-4
Frutose	2-4
- Sais	3,0-7,5
De ácidos inorgânicos	1,5-4,5
De ácidos orgânicos	1,0-3,0
- Ácidos Orgânicos Livres	0,5-2,5
Ácidos carboxílicos	0,1-0,5
Aminoácidos	0,5-2,0
- Outros Não-Açúcares Orgânicos	
Proteínas	0,50-0,60
Gomas	0,30-0,60
Ceras	0,05-0,15
- Não Identificados	3,0-5,0

Sob outro aspecto, o caldo de cana seria um dispersóide constituído de componentes com vários níveis de dispersão. Em adendo a isto, mostra-se, a seguir, uma tabela sugerida por Weimann e Ostwald, citados por PAYNE (1969).

<u>Dispersão</u>	<u>Diâmetro</u> (mm)	<u>%</u>	<u>Componente</u>
- Grosseiro	$> 10^{-4}$	3-5	bagacilho, areia, terra
- Coloidais	10^{-6} a 10^{-4}	0,05 a 0,5	proteínas, pectinas, pentosanas, ceras, sílica coloidal, graxa, matéria corante
- Moleculares e iônicas	$< 10^{-6}$	8-21	sacarose, glucose, frutose, etc. Sais minerais fosfatos, sulfatos, silicatos, cloretos, nitratos, etc. de Ca, Fe, Mg, K, Na, etc. Radicais de ácidos orgânicos: málico, succínico, etc.

BENNETT (1957) conceitua o caldo de cana como um fluido biológico complexo, com partículas em suspensão na ordem de $2,5 \times 10^8$ a $1,2 \times 10^9$ partículas/ml, onde 85% teriam diâmetro na faixa de 2μ e 5% na faixa de 4μ , ainda apresentando tamanhos máximos na ordem de 6μ de diâmetro. Este autor classifica os tipos de partículas como cerosas, polissacarídeos e suspensões minerais.

Sem sombra de dúvida, todas as técnicas e tratamentos efetuados no caldo de cana em processo, têm os

seus rendimentos dependentes de vários fatores, principalmente das características que o próprio apresenta. Muitas são as determinantes que ditam estas características. A começar pela variedade, que traz via matrizes genéticas, todo um complexo universo de caracterizações e diferenciações. E através dos geneticistas, esta ou aquela variedade é mais difundida dependendo do contexto, circunstância e necessidade da região.

STUPIELLO (1986) mostra muito bem fatos desta natureza ao exemplificar o Brasil na década setenta, quando se definia ou se optava por uma variedade em função da produtividade agrícola. Esta postura foi mudada já no fim da mesma década com o surgimento do Programa Nacional do Álcool e, mais tarde, com o pagamento de cana pelo teor de sacarose. Por outro lado, existe a importância da correspondência da matéria prima sob uma ótica agroindustrial, onde ela deve apresentar resistência a pragas, produtividade em vários tipos de solos, resistência a moléstias, teor de sacarose, teor de fibra, etc...

MULLINS e ROACH (1986) postulam que as variedades modernas são complexos híbridos originários da hibridização de canas nobres com outras sem esta característica. Entretanto, o autor confirma que a exata contribuição de cada espécie de cromossomas ao final da interação não é exatamente conhecida. Esta tese fica bem patenteada quando ana

lisamos o estudo de MUJICA et alii (1978) que fez uma pesquisa comparativa de 22 variedades em Cuba, obtendo diferenças significativas entre elas, principalmente nos itens crescimento, maturação e tonelada métrica de açúcar/ha.

Com o mesmo propósito, SHARMA, JOHARY e RAO (1979) estudaram o comportamento de diferentes variedades na Índia, sob condições uniformes de clarificação e, neste aspecto, encontraram diferenças significativas no comportamento das mesmas.

Outra determinante importante na característica do caldo é sua flora microbiana. HERNANDEZ, DAUVAL e PEREZ (1978) afirmam serem *Bacillus*, *Leuconostoc*, *E. coli* e aerógenos os microrganismos predominantes no caldo e a ação que eles aí exercem dependerá de suas características metabólicas. Podem ocorrer fenômenos provocados pelos microrganismos gerando a formação de caracteres indesejáveis no caldo, tais como polimerização de radicais glucose e formação de dextrana. Carruthers, citado por esses autores, evidencia este tipo de manifestações através do desbalanceamento do "pool" de ácidos do caldo. Também pode ser determinante na característica do caldo o fato da cana ter sido ou não queimada antes do processamento. DELGADO (1978) fez amplo estudo sobre o assunto e conjuga estas condições com a eficiência e rapidez do binômio operacional corte/processamento a nível de poder vir ou não a influir na característica do

caldo.

Outro ítem a ser considerado é o teor de matérias estranhas, tais como raízes, terras, pedras, metais, etc. CHINLOY (1972) considera que as circunstâncias operacionais que podem vir dificultar o trabalho do homem no campo, tais como áreas onde não pode haver queima, áreas sujeitas a inundação, condições climáticas e qualificação do próprio trabalhador, são também responsáveis pela presença de matérias estranhas no caldo em processamento.

GIL et alii (1986), estudando o assunto detalhadamente, concluíram que o tipo de solo não seria um fator tão influente na composição das matérias estranhas, porém a forma de recepção da matéria-prima seria um ítem de significativa influência.

Inúmeros parâmetros, além dos abordados, são decisivos na formação do perfil do caldo de cana. Pode-se também citar os índices pluviométricos da região, tipo de solo, qualidade da água de irrigação, situação climática da região, utilização ou não de maquinário agrícola, etc.

Portanto, esse produto biológico apresenta uma certa facilidade em ser influenciado na sua composição qualitativa e quantitativa por uma imensa série de fatores.

É importante que esta idéia fique bem consolidada e explícita, porque o objetivo principal do trabalho, que é a avaliação da eficiência de alguns polieletrólitos usa

dos na clarificação, fica também, de certa forma, condicionado à situação química do caldo, que pode variar de região para região ou até de uma fábrica para outra dentro da mesma região.

Tudo isto deixa uma base para se acreditar na variação dos constituintes do caldo. Estes compostos, alguns de maneira mais acentuada do que outros, podem gerar problemas indesejáveis na fábrica e, portanto, deve ser feito o máximo de esforço para eliminá-los do processo.

2.3.1. ALGUNS COMPONENTES DO CALDO E SUAS IMPLICA- ÇÕES A NÍVEL DE PROCESSAMENTO

2.3.1.1. Açúcares redutores

Segundo CÁRDENAS (1977), os açúcares redutores são facilmente transformados em temperaturas em torno de 100°C e pH 8, com a conseqüente formação de ácidos orgânicos escuros e coloridos. São reativos e podem combinar com aminoácidos, gerando produtos coloridos (Reação de Maillard).

2.3.1.2. Sais de ácidos orgânicos não nitrogenados

MARTIN (1969) afirma que estes produtos for mam compostos melassigênicos, o que contribui para o aumento de viscosidade. Por outro lado, também se tornam fatores de incremento na formação de incrustações.

2.3.1.3. Não-açúcares nitrogenados

Seriam principalmente aminoácidos e proteínas. Contribuiriam para um aumento da viscosidade, tornando problemática a cristalização da sacarose. Também devido ao fato de que os aminoácidos são opticamente ativos, poderia se pensar que seriam capazes de afetar a análise polarimétrica dos açúcares nos produtos da fábrica.

2.3.1.4. Ceras e lipídeos

Os lipídeos e ceras que escapam à separação na clarificação do caldo, conforme BALCH (1969), manifestam interferências nas operações de fabricação subsequentes, co mo por exemplo, retardo na etapa de filtração.

2.3.1.5. Gomas

A presença significativa de substâncias genericamente denominadas por gomas é decorrente de uma clarificação não bem conduzida; contribui para o aumento da viscosidade do xarope e das massas cozidas, perturbando os estágios de cristalização e centrifugação.

2.3.1.6. Não-açúcares inorgânicos

Conforme afirmativas de HONIG (1969), uma das principais metas da purificação é a separação de uma máxima quantidade de não-açúcares inorgânicos, que são considerados de natureza insolúvel ou que se tornam insolúveis durante a operação de concentração e cristalização, contaminando o açúcar elaborado.

Em particular, a separação do ácido silícico, sesquióxidos, fosfatos e algumas vezes dos sulfatos, é essencial para a correta elaboração do açúcar cru de alto grau. Do ponto de vista do trabalho de refinação, todos os não-açúcares inorgânicos podem ser classificados como nocivos.

2.3.1.7. Ferro

PAYNE (1969) considera que o teor de ferro no caldo pode advir do somatório de uma concentração origi-

nalmente existente e mais um teor adquirido durante a sua extração pelas moendas.

Segundo BROWNE e ZERBAN (1941), a presença do ferro na fabricação do açúcar revela um notável efeito na coloração do caldo, destacando-se, principalmente, as suas reações com substâncias polifenólicas.

2.4. POLIELETRÓLITOS

2.4.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS POLIELETRÓLITOS

Os polieletrólitos podem ser definidos como copolímeros de acrilamida e acrilato de sódio com longas cadeias e alto peso molecular. São também conhecidos como poli-acrilamidas parcialmente hidrolisados. Esses polímeros lineares seriam então essencialmente caracterizados por dois tipos de ligação monômera, a ligação ácido acrílico e a ligação acrilamida. As unidades ácido acrílico, nas quais estão geralmente presentes sal de sódio, proporcionam sítios ativos para se ligarem com partículas de impurezas, enquanto as unidades acrilamidas proporcionam o suporte principal da cadeia polimérica. Em termos espaciais, BENNETT (1975) considera que, de modo geral, as estruturas moleculares desses polímeros sintéticos apresentam em média uma distribui

ção dos radicais do ácido acrílico na razão de um sítio ativo para cada vinte unidades de monômeros. Isto ratifica uma posição da teoria onde se sabe que a distribuição espacial dos sítios ativos deve, no caso de compostos desta natureza, se posicionar na estrutura facilitando os balanços do efeito estérico e de repulsão eletrostática intramolecular.

O mercado de polieletrólitos, de uma maneira global, apresenta produtos do tipo aniônico e catiônico, ficando a critério de cada linha de produção eleger aquele que lhe será mais conveniente. O tipo aniônico, mais comumente usado nas usinas de açúcar, pode ser caracterizado através do modelo

enquanto o catiônico pode ser representado na forma:

Quanto ao peso molecular, que é um item importante por estar ligado ao comprimento da molécula, WHAYMAN e CRESS (1974), DOW CHEMICAL COMPANY (1975) e CHEN et alii (1983) confirmam ser da ordem de milhões, variando geralmente de 1 até 10.

Esses compostos solúveis em água, que podem se apresentar tanto na forma sólida quanto na forma líquida ou em emulsão, geram soluções incolores de considerável viscosidade. VAN OLPHEN (1963) afirma que a alta viscosidade da solução de polieletrólito é um fenômeno da presença de moléculas distendidas. O efeito da carga elétrica, responsável também pela distensão das moléculas, é referido como um efeito de eletroviscosidade.

O arranjo molecular destes polímeros estabelece uma grandeza muito importante conhecida como grau de hidrólise, que segundo SILVA Jr. e SILVA (1976), além de proporcionar a distribuição de cargas negativas é responsável pela ligação das partículas floculadas com a molécula, criando um flóculo maior, de rápida sedimentação. O grau de hidrólise seria a percentagem de grupos acrilatos presentes na sua molécula. Considerando o modelo estrutural

essa grandeza é assim expressa:

$$\text{Grau de Hidrólise} = \frac{100y}{[x+y]} \%$$

Quanto à aplicação, a literatura e os fabricantes, de uma maneira geral, recomendam que sejam utilizados através de soluções aquosas bem diluídas na faixa de 0,05% a 0,10% e no caso para tratamento do caldo de cana, dosagens que devem variar na faixa de 1 a 5 ppm, condicionando, entretanto, para este último caso, que a fábrica deve realizar testes preliminares para eleger qual a concentração mais adequada para suas condições operacionais.

O aparecimento desses produtos no setor açucareiro foi a partir do início da década de cinquenta, sendo o período de 1959 a 1963, segundo CHEN (1974), marcante na sua evolução com o aparecimento de novos polímeros no mercado, principalmente alguns de fabricação alemã. As usinas do Havaí foram, na fase inicial de uso, grandes difusoras desta técnica.

2.4.2. MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DOS POLIELETRÓLITOS

A primeira circunstância que se deve analisar no funcionamento do polieletrólito é o universo onde ele atuará, ou seja, o caldo de cana. Neste contexto, ele de

verá estar frente a vários tipos de substâncias, inclusive as de aspecto gelatinoso e que não se cristalizam, podendo se apresentar no estado físico coloidal. Segundo BOTELHO (1951), essas soluções coloidais apresentam uma rápida mobilidade vibratória de suas partículas e que, desde muito tempo, se conhece como movimento browniano, que nada mais é do que uma ampliação do movimento molecular; apresentam determinado potencial constituído pela energia, de certa forma aprisionada, e que fora aplicada para a divisão da substância em partículas de pequeníssimas dimensões, a fim de aumentar-lhe a superfície. Assim, a carga elétrica dessas partículas e a energia superficial se comportam como forças antagônicas; a primeira, de sinal igual entre as partículas, atua no sentido da dispersão, por sua repulsão eletrostática; e a outra obriga as partículas a se agregarem no sentido da redução da superfície.

Por outro lado, todo o envolvimento de íons no sistema, em vista de suas cargas elétricas, influenciam no estado coloidal e, portanto, influenciarão na floculação destes colóides.

MARON e PRUTTON (1965) também atribuem grande parte do comportamento das partículas desta natureza a suas atividades eletrocinéticas e a todos os efeitos que podem influenciá-las. Então, em verdade, os polieletrólitos estão frente a um complexo sistema de cargas que utilizam o

seu potencial eletrocinético, buscando em movimentação cons
tante atingir o seu ponto de equilíbrio.

Por outro lado, CHEN (1977) e JOHARY (1982) afirmam que a função de um bom floculante é aumentar a taxa de decantação de sólidos insolúveis, diminuir o volume de borra e produzir uma boa clarificação no caldo. É evidente que aí uma coisa dependerá da outra e todas dependerão das interações do polieletrólito com as partículas em solução, fenômeno que é promovido pelo efeito das cargas elétricas. CHEN, RAUH e ARELLANO (1983) consideram ainda que o peso mo
lecular e o grau de hidrólise são fatores que também contribu
iriam para uma boa performance desses polímeros sintéticos, o que de certa forma recairá sobre os fundamentos ditados pelos sistemas de cargas elétricas. O mesmo raciocínio é válido quando WHAYMAN e CRESS (1974) afirmam que a inclusão de grupos iônicos ao longo da estrutura molecular do polímero serve apenas para proporcionar repulsão eletrostática, criando, desta forma, uma melhor distensão molecular, facilitando a ocorrência da ligação. Ainda WHAYMAN e CRESS (1974) demonstram a relação de dependência da taxa de decantação em função dos parâmetros grau de hidrólise, potencial zeta e peso molecular, conforme indicam as figuras á se
guir.

Figura 1 - Efeito do grau de hidrólise na taxa de decantação e na clarificação (WHAYMAN e CRESS, 1974).

Figura 2 - Efeito do grau de hidrólise e do potencial zeta na taxa de decantação (WHAYMAN e CRESS, 1974).

Figura 3 - Efeito do peso molecular e do grau de hidrólise na taxa de decantação (WHAYMAN e CRESS, 1974).

O fenômeno da floculação exercido por polieletrólitos seria o fenômeno de agregar partículas, ligando-as em torno da cadeia polimérica, formando pontes de ligação.

Ruehrwein e Ward, citados por WHAYMAN e CRESS (1974), foram, segundo estes autores, os primeiros a sugerirem uma teoria para a floculação. Eles postulam que os polímeros atacam a superfície das partículas em suspensão em um ou mais sítios de adsorção e que parte da cadeia do polímero se estende para dentro do seio da solução. Quando estas extensões da cadeia contactam sítios de adsorção vagos em outras partículas, a ponte de ligação é formada. As partículas são deste modo compelidas para dentro de pequenos flocos os quais podem crescer para um tamanho limitado em função da quantidade inicial de polímero adsorvido na superfície das partículas.

BERGER (1976) teoriza um modelo para floculação, partindo da condição em que as partículas teriam a tendência natural de serem regidas por dois tipos de força. Uma seria imposta pelas forças atrativas de Van der Waals e a outra seria um produto das forças de interações repulsivas entre cargas eletricamente similares das camadas em torno das partículas. O autor considera duas partículas de raio a separadas de centro a centro por uma distância R , conforme mostra a figura a seguir.

Figura 4 - Força de atração e repulsão (BERGER, 1976).

A interação da distância destes centros seria $R-2a$, o que o autor chamou de H_0 . Estas partículas seriam possuidoras de uma certa energia cinética KT igual a 4×10^{-14} ergs, à temperatura ambiente.

Na sequência, para impedir as partículas de concretizar uma adesão, a energia cinética deve exceder as forças de atração de Van der Waals. Este tipo de força é uma função da distância de separação das partículas, seus raios e uma constante fundamental que seria um fator matemático de agrupamento conhecido como a constante de Hamaker. Esta interrelação pode ser assim equacionada:

$$E_{121}^d = \frac{-aA_{121}F}{12H_0}, \quad \text{onde}$$

E_{121}^d = força de atração entre 2 partículas;

a = raio;

H_o = interação da distância;

A_{121} = constante de Hamaker;

F = fator de correção do dipolo induzido, dependendo da distância de separação.

Se esse modelo matemático é igual a energia cinética Kt das partículas de raio conhecido, conclui-se que a distância mínima de separação para prevenir a floculação deve ser calculada pela equação

$$\frac{aA_{121}F}{12H_o} = 4 \times 10^{-14} \therefore H_o = \frac{aA_{121}}{4,8 \times 10^{-13}}$$

Por outro lado, em adição às forças atrativas, as partículas normalmente serão possuidoras de uma força repulsiva E_{121}^e , a qual é proporcional ao potencial de superfície ψ^2 e ao raio a , conforme mostra a equação a seguir:

$$E_{121}^e = \frac{a}{2} \epsilon_2 \psi^2 \ln [1 + e^{-KH_o}]$$

onde

ϵ_2 = constante dielétrica do líquido

K = constante do efeito de blindagem

Portanto, para a floculação ocorrer, o somatório das forças atrativas deve ser igual ou maior do que o das forças repulsivas.

$$E_{121}^d > E_{121}^e + Kt$$

Por outro lado, basicamente existiriam dois tipos de floculação. BENNETT (1975) cita que a floculação primária seria aquela provocada pela atuação de compostos inorgânicos, principalmente através do fosfato de cálcio. Supõem-se aí de 10 a 10^4 unidades de partículas por floco, dependendo do processo de floculação primário empregado. Enquanto que a floculação secundária é regida pela fixação de impurezas nos sítios ativos das cadeias poliméricas e também estes atacam o grupamento de partículas formadas na floculação primária. As figuras a seguir ilustram o fenômeno.

Figura 5 - Diagrama demonstrativo do ataque às partículas impuras pelas unidades da cadeia de poliacrilamida (BENNETT, 1975).

Figura 6 - Flocculação secundária: diagrama para mostrar o ataque de flocos primários pela cadeia de poliacrilamida (BENNETT, 1975).

Neste caso, tem-se de 10^5 a 10^7 unidades de partícula por floco, o que iria proporcionar ao floco um tamanho, em alguns casos, com mais de 1 cm de diâmetro. O desenho abaixo mostra esses efeitos.

Figura 7 - Efeito da aglutinação das partículas (BENNETT, 1975).

JOHARY (1982) conceitua a floculação como resultado da neutralização de carga pela adição de uma substância carregando cargas opostas para que seja suporte das partículas em suspensão.

2.4.3. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DOS POLIELETRÓLITOS NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

A aplicação de polieletrólitos pode ser apontada como a técnica de auxílio à clarificação mais importante, surgida nas últimas décadas, principalmente quando a presença de colóides se nota de forma problemática no caldo. Eles incrementam uma marcante evolução na precipitação de certos interferentes não-açúcares, mas não são efetivos com outros.

O método de adição desses materiais é importante. A prática e a experiência têm mostrado que os melhores resultados são obtidos por adição ao caldo caleado após aquecimento.

CHEN e CHEN (1963) citam que a maioria das fábricas seleciona os polímeros seja por tradição ou por oportunidade, e que a dosagem quase sempre tem sido errônea.

Segundo WHAYMAN e CRESS (1974), considerando o consumo na indústria produtora de açúcar bruto a poliacrilamida parcialmente hidrolisada tem provado ter muito boa a

ceitação. Mesmo assim, existe frequentemente uma necessidade de considerável sensibilidade na seleção de floculantes.

O reportamento histórico destas aplicações retratam pesquisas já no início da década de cinquenta, quando LEE (1953) fez estudos com o polieletrólito auxiliar de decantação Krilium. O autor observou e concluiu que quando o produto era adicionado ao caldo de cana, poliânions presumivelmente adsorviam as partículas coloidais, formando-se pontes entre os grupos reativos e os polímeros. O tamanho das partículas formadas muitas vezes atingia seis vezes o tamanho original. O mesmo autor atestou a eficiência do polímero Lytron X-886, que já havia sido testado em laboratórios de usinas da Louisiana, Cuba e Porto Rico, e que dependendo da qualidade do caldo, trabalhava-se com concentrações variáveis na faixa de 1 a 10 ppm.

THIBAUT (1954) fez investigações também quanto a aplicação do polímero Lytron X-886 como auxiliar de clarificação durante a caleagem, onde observou uma melhor floculação e um decréscimo na viscosidade do caldo clarificado.

GHASH et alii (1955) também desenvolveram estudos com o polieletrólito Lytron X-886, a nível de laboratório, trabalhando com volumes de 500 ml de caldo, leite de cal a 15^oBé e Lytron X-886 a 0,1%. Os seus resultados mais satisfatórios foram pronunciados com índice de pH em torno

de 7 e a quantificação de polieletrólito em 12 ppm.

SLOANE (1956) pesquisou a nível de laboratório e a nível de fábricas no Havaí, a eficiência dos polieletrólitos Lytron X-886 e Separan 2610. Os resultados levaram às seguintes conclusões:

- . Ambos são suficientemente efetivos e, em alguns casos, economicamente interessantes. Entretanto, esta efetividade pode variar, dependendo das características do caldo e do tipo de impurezas encontradas no mesmo.
- . O Lytron X-886 fornece um poder clarificante melhor do que o Separan 2610 e estabeleceu uma melhor diminuição no volume de lodo.
- . Nem o Lytron X-886 e nem o Separan 2610 foram efetivos com caldos de cana da região de Hilo, no Havaí.

MORAN e KELLER (1958), estudando a eficiência do polieletrólito Separan AP-30, concluíram ser o mesmo eficaz nas taxas de decantação, onde provocou aumentos na ordem de 35%, sendo a concentração de 2 ppm a que mostrou melhor performance, trabalhando-se com soluções a 0,1%.

RAMIREZ (1960) desenvolveu trabalhos experimentais também com Separan AP-30 na Usina Central Guánica, em Porto Rico. Em primeiro estágio, trabalhou-se com o produto a uma concentração de 0,6 ppm, ajustando-a depois para a ob

tenção de uma efetividade maior e resultados mais satisfatórios para 2 ppm. As experiências, feitas com uma concentração de 5 ppm, mostraram uma grande densidade de lodo obtido, sendo necessário se adicionar água ao sistema para se fazer fluir. Isto reforça a tese de CHEN (1977), que estabelece particularmente para cada caso a existência de um ponto de concentração ideal. Valores abaixo deles podem gerar resultados aquêm da eficiência esperada e valores acima podem provocar a ocorrência de fenômenos paralelos indesejáveis.

Trott e Hutchins, citados por BERGER (1976), também fizeram trabalhos para certificar a resposta do Separan AP-30 na clarificação e trabalhando com solução a 1% juntamente com a caleagem do caldo obtiveram uma melhora efetiva na clarificação.

Bose e Shrivastava, segundo BERGER (1976), fizeram na Índia estudos com Lytron e Separan, concluindo que um polímero contendo cátions e ânions deve ser mais efetivo do que um polímero do tipo monofuncional.

CHEN e CHEN (1963) puderam certificar, após pesquisas com caldos refratários, a significativa contribuição dos polieletrólitos Separan AP-30 e Krillium, sugerindo as melhores performances na faixa de 0,5 a 1,0 ppm.

Osvald e Tluchor, conforme BERGER (1976), testaram os efeitos flocculantes produzidos pelo Separan AP-30 e

de quatro agentes flocculantes fabricados na Checoslováquia. Estes produtos foram o ELP, que seria basicamente um extrato aglutinado de linhaça; Vama I, sal amoniacal de um copolímero vinil acetomaleico; Vama II, também um copolímero vinil acetomaleico; e o polímero KMA 6634, à base de metacrilato ácido de sódio. O efeito do nível de eficácia desses produtos foi estudado em exploratória a fatores determinantes como quantidade de flocculante adicionado, o sistema de purificação utilizado, a pureza do caldo bruto após tratamento, a estrutura do lodo obtido.

Quando KMA 6634 e o Separan AP-30 foram adicionados à razão de 2 mg/100 ml, os resultados na sedimentação aumentaram em 50%, superando os resultados obtidos pelos outros três flocculantes.

Hale e Whayman, citados por BERGER (1976), estudaram o comportamento dos polímeros Separan AP-30 e Separan AP-273 e Sedipur TF₂. Em suas pesquisas os autores concluíram que as funções em análise dependem de propriedades tais como peso molecular e distribuição de carga. Eles afirmam que os três produtos foram bastante satisfatórios como flocculantes, mas suas efetividades variam de acordo com a idade da cana e a técnica de clarificação usada.

Manning e Denny, segundo BERGER (1976), também analisando o Sedipur TF₂ e o Separan AP-30, observaram que estes produtos apresentaram uma capacidade de reduzir o

teor de cinzas no caldo de cana em aproximadamente 0,30%.

BERGER (1976) cita que BOSE et alii levantaram dados analíticos de comportamento com o Separan AP-30 operando na faixa de 1 a 3 ppm. Os resultados permitiram concluir que este polieletrólito foi um fator de contribuição para o incremento da capacidade de decantação e de diminuição para o tempo de aquecimento. Esta última observação nos faz entender a importância que é diminuir o tempo de aquecimento, não só por um aspecto econômico, mas também porque um aquecimento mais prolongado serve para aumentar a probabilidade da taxa de decomposição de açúcares redutores, que poderão promover um aumento no índice de cor.

Ainda segundo citação de BERGER (1976), Onna avaliou o rendimento dos polímeros Zuclar 106, Genfloc 156, Separan AP-30, Separan AP-273, Nalcolyte 674, Drewfloc 204, Genfloc 140. Os resultados mostraram boa resposta no aumento da taxa de decantação e na redução da turbidez; alguns destes vieram a provocar a formação de bolhas de gás no caldo clarificado.

CHEN (1977) conseguiu resultados comparativos entre os produtos Sedipur T₁, Sedipur TF₂ e Separan AP-30. Os dados permitiram concluir que Sedipur T₁ mostrou-se superior para clarificação do caldo e também para a taxa de decantação. O autor complementa que a taxa de sedimentação pode não seguir a proporcionalidade correspondente ao aumen

to da dosagem de polímero, sendo possível de trazer um efeito reverso; e que também isto pode acontecer com algum tipo de caldo, mas não necessariamente com todos os tipos de caldo. Por outro lado, ele mostra ainda que a interação, clarificação do caldo e taxa de sedimentação, muitas vezes não têm correlação significativa.

SHEPARD (1978), investigando sobre a eficiência dos polieletrólitos Superfloc A-110 e Superfloc A-150 e Talosep A-130, pode concluir que entre estes, os floculantes com baixo e médio grau de hidrólise, A-110 e A-130, mostraram melhor rendimento do que aquele com alto grau de hidrólise, A-150. As avaliações foram feitas sobre os parâmetros, percentual do volume final de borra e turbidez no caldo clarificado.

BOSE et alii (1978) testaram em laboratório quatro floculantes fabricados na Índia. Os produtos testados foram Primafloc A-10, Mqrarfloc A-40H, Dedenol OT e Hyflock. Os melhores resultados obtidos em termos de volume de lodo decantado, foram conseguidos pelos floculantes Primafloc A-10 e Hyflock, ambos na dosagem de 2 ppm.

RAO e SINHA (1978), em experiências laboratoriais com agentes floculantes no caldo sulfitado, ressaltam os bons resultados de taxa de sedimentação obtidos com o polímero aniônico Califloc A, elegendo 3 ppm como a dosagem ideal para se trabalhar com ele.

JOHARY (1982) desenvolveu um trabalho analisando a eficiência de maneira comparativa dos polímeros Magnofloc LT-27, Sedipur TF₂, Separan AP-30 e Morarfloc, quando em caldo sulfitado. O polieletrólito Magnofloc LT-27 a 3 ppm forneceu significativa diminuição no volume de lodo e expressivo aceleração na decantação, seguido por ordem decrescente de eficiência dos polieletrólitos Sedipur TF₂ a 2 ppm, Separan AP-30 a 3 ppm e, finalmente, Morarfloc a 4 ppm. Entretanto, o autor deixa bem claro que a performance de um floculante pode variar de acordo com o país onde a cana é produzida, bem como a natureza do caldo.

CHEN, RAUH e ARELLANO (1983) desenvolveram testes com flocculantes em fábricas na Flórida, codificando esses produtos como A, B e C. Na conclusão do trabalho tecem comentários de cunho teórico, onde ficaram patenteadas importantes observações como será visto a seguir.

. O aumento da dosagem do produto pode vir a incrementar a sedimentação, mas não é indicação de uma melhora na clarificação.

. O aumento da dosagem acima do teor requerido pode provocar decréscimos nos rendimentos.

. O polímero pode render bem em determinada fábrica sob dadas condições, mas pode não trabalhar tão bem em outra fábrica.

. A taxa de sedimentação não tem uma correlação direta com o índice de clarificação.

3.1. MATERIAL

3.1.1. CALDO DE CANA

As amostras foram coletadas aleatoriamente na caixa de caldo misto em usina da região de Piracicaba, Estado de São Paulo. O trabalho de laboratório se desenvolveu em fases. Primeiramente trabalhando-se com concentrações de polímeros iguais a 1 ppm e ao longo da safra consecutivamente com concentrações de 2,3 e 4 ppm.

3.1.2. DECANTADOR DE LABORATÓRIO E PROVETAS

Conforme descrição de SILVA e SILVA (1976), trata-se de uma cuba de vidro, com um sistema acoplado de hélice para promover a circulação da água, resistência elétrica para produzir o aquecimento da mesma e local para encaixe de um termômetro. A parte superior é vedada por placa de metal com vários orifícios, por onde são colocadas e fixadas as provetas de 250 ml, que receberão o caldo tratado para os ensaios de decantação.

As fotografias a seguir ilustram melhor a descrição do equipamento.

3.1.3. LEITE DE CAL

O leite de cal utilizado nos trabalhos foi obtido na mesma unidade produtora onde foi coletado o caldo de cana. A preparação seguiu a técnica descrita por ALMEIDA (1944), onde a suspensão é aferida para a concentração que é normalmente usada na indústria, 94 g/l de CaO .

3.1.4. ÁCIDO SULFUROSO

Foi empregado o ácido sulfuroso produzido por Riedel Indústrias Químicas.

3.1.5. POLIELETRÓLITOS

Foram testados seis polieletrólitos com as seguintes características, segundo os seus respectivos fabricantes:

Codificação	Característica iônica	Ordem de grandeza do peso molecular	Concentração da solução diluída	Estado físico
A	Aniônico	8×10^6	0,025%	emulsão
B	Aniônico	8×10^6	0,1%	sólido cristalino finamente dividido
C	Aniônico	15×10^6	0,1%	sólido cristalino finamente dividido
D	Aniônico	5×10^5	0,01%	líquido xaroposo
E	Aniônico	4×10^6	0,1%	sólido cristalino finamente dividido
F	Aniônico	6×10^6	0,1%	sólido cristalino finamente dividido

3.2. MÉTODOS

3.2.1. MÉTODOS TECNOLÓGICOS

a. Sulfitação

Utilização do ácido sulfuroso na proporção recomendada por SPENCER e MEADE (1967), até pH 4.

b. Caleagem

Utilização do leite de cal, neutralizando a até pH 7 conforme preconiza SPENCER e MEADE (1967).

c. Aquecimento

O caldo peneirado teve a sua temperatura ajustada para 35°C. Depois, devidamente tratado, via caleagem ou sulfocaleagem, foi transferido para um balão de fundo redondo e aquecido em manta até atingir a temperatura de ebulição, aproximadamente 100°C. O caldo aquecido foi transfериdo para as provetas de 250 ml da cuba de decantação, onde se desenvolveu o processo de sedimentação das impurezas.

d. Adição de polieletrólitos

As dosagens seguiram a orientação dos fabricantes, os quais ratificam o que preconiza, neste aspecto, a literatura de maneira geral. A partir destes produtos foram feitas soluções diluídas e dosadas no caldo de cana na faixa de 1 a 4 ppm.

3.2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

a. Brix refratométrico

Conforme proposto pela Association of Hawaiian Sugar Technologists (1968).

b. Polarização

Pelo método de Schmitz, segundo a Association of Hawaiian Sugar Technologists (1968).

c. pH

Segundo a metodologia publicada pela Association of Hawaiian Sugar Technologists (1968).

d. Cinzas

Determinadas por condutimetria no refinômetro Tödt-Golnow, conforme proposto por BROWNE e ZERBAN (1941).

e. Cor

Metodologia apresentada segundo SPENCER e MEADE (1967).

f. Turbidez

Conforme a técnica citada por SPENCER e MEADE (1967).

3.2.3. CÁLCULOS TECNOLÓGICOS

a. Pureza aparente ao refratômetro

Calculada conforme propõem SPENCER e MEADE (1967).

b. Borra % de caldo

Calculada considerando-se o volume de borra e o volume total de caldo, conforme a fórmula seguinte:

$$\text{Borra \% de caldo} = \frac{\text{Volume de borra}}{\text{Volume total de caldo}} \times 100$$

3.2.4. MÉTODOS ESTATÍSTICOS

O tratamento dos resultados obtidos deverão entrar nas seguintes matrizes estatísticas:

a. Análise de variância

Através de blocos inteiramente casualizados, conforme proposto por GOMES (1985).

Causas de Variância (CV)	Graus de Liberdade (GL)
Concentração	3
Polieletrólito	6
Concentração x Polieletrólito	18
Resíduo	56
Total	83

b. Teste de Tukey

Realizado para a comparação das médias, seguindo a indicação de GOMES (1985).

4. RESULTADOS

Apresentamos, a seguir, as médias dos resultados obtidos em 4 ensaios para cada concentração, agrupados dentro de cada parâmetro analítico.

TRATAMENTO - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaO}$

PARÂMETRO - Brix

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	13,42	14,03	13,28	14,46	13,80
B	12,87	13,83	13,10	14,41	13,55
C	13,69	13,44	13,17	14,37	13,67
D	13,33	13,38	13,18	14,23	13,53
E	13,37	14,02	13,11	14,27	13,69
F	13,27	13,76	13,04	14,40	13,62
T	13,65	13,74	13,50	14,63	13,88
Média	13,37	13,74	13,20	14,40	

TRATAMENTO - H_2SO_3 + CaO

PARÂMETRO - Pol

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	11,42	11,23	11,42	12,85	11,73
B	11,67	11,31	11,46	12,67	11,78
C	11,61	11,17	11,41	12,38	11,64
D	11,73	11,17	11,40	12,56	11,72
E	11,76	11,27	11,30	12,58	11,73
F	11,63	11,18	11,38	12,60	11,70
T	11,92	11,40	11,75	13,21	12,07
Média	11,68	11,25	11,45	12,69	

TRATAMENTO - H_2SO_3 + CaO

PARÂMETRO - Pureza

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	84,93	80,32	86,02	88,63	84,97
B	90,87	81,90	87,45	87,71	86,98
C	87,43	83,03	86,68	85,86	85,75
D	87,90	83,44	86,44	88,03	86,45
E	87,91	80,64	86,12	87,91	85,64
F	87,62	81,39	87,37	87,24	85,91
T	87,24	83,10	87,14	90,12	86,88
Média	87,70	81,97	86,73	87,93	

TRATAMENTO - H_2SO_3 + CaO

PARÂMETRO - pH

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	6,7	6,7	6,6	6,5	6,6
B	6,7	6,8	6,6	6,6	6,6
C	6,6	6,9	6,6	6,6	6,7
D	6,6	6,8	6,5	6,6	6,6
E	6,6	6,9	6,5	6,6	6,6
F	6,6	6,8	6,4	6,6	6,6
T	6,6	6,8	6,6	6,5	6,6
Média	6,6	6,8	6,5	6,6	

TRATAMENTO - H_2SO_3 + CaO

PARÂMETRO - Cinzas Condutimétricas

CONCENT. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	0,56	0,58	0,58	0,55	0,57
B	0,55	0,58	0,57	0,53	0,56
C	0,56	0,58	0,59	0,54	0,57
D	0,57	0,55	0,57	0,55	0,56
E	0,56	0,59	0,58	0,54	0,57
F	0,57	0,58	0,57	0,54	0,57
T	0,58	0,61	0,60	0,56	0,59
Média	0,56	0,58	0,58	0,54	

TRATAMENTO - H_2SO_3 + CaO

PARÂMETRO - Cor ICUMSA

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	12614	16539	12583	11791	13382
B	12515	16744	12554	11685	13375
C	12921	13920	13431	11614	12972
D	14274	15701	11338	11889	13300
E	13703	15411	12760	12411	13571
F	12123	16423	11795	11440	12945
T	14140	16642	12761	12112	13914
Média	13184	15911	12460	11849	

TRATAMENTO - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaO}$ PARÂMETRO - Turbidez
(*)

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	72	90	71	150	96
B	70	74	77	160	95
C	79	96	74	155	101
D	106	91	83	164	111
E	78	77	77	158	97
F	92	78	79	164	103
T	66	82	76	151	94
Média	81	84	76	157	

(*) Dados transformados em raiz de $x + \theta$

TRATAMENTO - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaO}$

PARÂMETRO - % Decantado

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	13,07	15,87	16,27	16,93	15,53
B	14,00	15,47	12,27	17,07	14,70
C	13,07	15,07	13,33	17,20	14,67
D	11,60	15,47	11,60	16,93	13,90
E	14,13	15,47	16,27	16,53	15,60
F	13,20	15,07	12,93	17,20	14,60
T	15,20	16,13	13,33	18,93	15,90
Média	13,47	15,50	13,71	17,26	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - Brix

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	13,35	14,64	13,93	14,70	14,15
B	13,17	14,42	13,80	14,84	14,06
C	13,35	14,48	13,78	14,53	14,04
D	13,18	14,41	13,82	14,49	13,97
E	13,23	14,63	13,84	14,39	14,02
F	13,14	14,48	13,88	14,58	14,02
T	13,39	14,66	14,20	14,97	14,30
Média	13,26	14,53	13,89	14,64	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - Pol

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	11,39	11,59	11,51	12,95	11,86
B	11,24	11,40	11,37	12,67	11,67
C	11,26	11,48	11,32	12,84	11,73
D	11,26	11,49	11,39	12,71	11,71
E	11,31	11,58	11,36	12,70	11,74
F	11,21	11,54	11,42	12,84	11,75
T	11,43	11,70	11,81	13,28	12,06
Média	11,30	11,54	11,45	12,86	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - Pureza

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	85,21	79,12	83,02	87,69	83,76
B	85,22	79,17	82,81	85,11	83,08
C	84,24	79,43	82,67	87,96	83,57
D	85,19	79,63	82,84	87,36	83,75
E	85,33	79,20	82,50	87,92	83,74
F	85,16	79,55	87,56	87,71	85,00
T	85,23	79,89	83,43	88,29	84,21
Média	85,08	79,43	83,54	87,44	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - pH

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6
B	6,4	6,8	6,7	6,6	6,6
C	6,5	6,7	6,7	6,5	6,6
D	6,5	6,8	6,6	6,6	6,6
E	6,5	6,6	6,7	6,6	6,6
F	6,5	6,7	6,5	6,6	6,6
T	6,4	6,8	6,7	6,6	6,6
Média	6,4	6,7	6,6	6,6	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - Cinzas Condutimétricas

POLIELET.	CONCENTR.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A		0,52	0,59	0,57	0,53	0,55
B		0,52	0,58	0,57	0,53	0,55
C		0,53	0,57	0,56	0,52	0,55
D		0,53	0,57	0,57	0,51	0,54
E		0,53	0,58	0,57	0,52	0,55
F		0,52	0,59	0,57	0,52	0,55
T		0,53	0,60	0,58	0,54	0,56
Média		0,53	0,58	0,57	0,52	

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - Cor ICUMSA

(*)

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	150	127	119	119	129
B	142	122	123	120	127
C	141	122	120	119	126
D	144	121	111	123	125
E	143	118	119	119	124
F	142	127	121	127	129
T	146	131	118	126	130
Média	144	124	119	122	

(*) Dados transformados em raiz de $x + \theta$

TRATAMENTOS - CaO

PARÂMETRO - Turbidez

(*)

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	126	96	106	166	123
B	127	93	93	174	122
C	132	98	94	159	121
D	132	99	104	176	128
E	125	100	104	170	125
F	131	83	97	163	118
T	124	83	99	179	121
Média	128	93	100	169	

(*) Dados transformados em raiz de $x + \theta$

TRATAMENTO - CaO

PARÂMETRO - % Decantado

CONCENTR. POLIELET.	1 ppm	2 ppm	3 ppm	4 ppm	Média
A	21,81	19,84	14,89	21,01	19,39
B	17,52	20,49	16,26	20,75	18,76
C	18,22	21,32	19,98	21,30	20,20
D	17,93	20,68	15,70	20,06	18,59
E	17,24	22,05	19,47	20,44	19,80
F	20,50	19,82	20,61	21,38	20,58
T	19,50	20,34	21,72	24,47	21,50
Média	18,96	20,65	18,38	21,34	

5. DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na parte experimental foram tratados dentro de uma matriz estatística aplicável a blocos inteiramente casualizados, onde os testes para avaliação dos níveis de significância das diferenças entre os resultados, a 1% e 5%, seguiram os modelos da análise de variância através do teste de F e teste de Tukey.

Com base nisto obtiveram-se as seguintes interpretações:

5.1. CALDO SULFITADO E CALEADO

A) BRIX

Dentro do que foi absorvido através da literatura, os trabalhos que relatam principalmente testes de eficiência com polieletrólitos, não fazem da determinação do brix isoladamente um elemento de real valor no julgamento da clarificação. Entretanto, este é um dado que está relacionado à avaliação da pureza e, por consequência, em uma determinada circunstância pode vir a ser um fator de contribui

ção para aquele fim.

O comportamento dos polieletrólitos e da testemunha (T) não apresentou diferenças significativas entre si. Porém, em relação às concentrações utilizadas dentro de cada polieletrólito, a correspondente a 4 ppm mostrou-se ligeiramente melhor do que as demais. Este fenômeno pode ser justificável, considerando que a maior concentração utilizada, 4 ppm, provavelmente nas circunstâncias químicas do caldo apresentado, apresentou, através de uma rede mais densa de sítios ativos, um maior potencial na eliminação de impurezas, o que por consequência, provoca matematicamente um aumento na concentração de compostos solúveis no caldo clarificado.

B) POL

Na mesma situação do brix, em relação aos trabalhos revisados, a pol não é colocada em um patamar de destaque. Entretanto, aparece de uma forma mais indireta como componente que é do cálculo do coeficiente de pureza.

A análise estatística mostrou que não houve diferença significativa entre os polieletrólitos e em relação à testemunha. Por outro lado, como se viu no item anterior, e que poderia prematuramente servir como uma janela não estimativa, mas sim indicativa, a concentração de 4 ppm

dentro de cada polieletrólito mostrou-se ligeiramente melhor do que as demais, pois a pol seria a concentração de sacarose, que também é um sólido solúvel.

C) PUREZA

Embora não seja um critério ideal para se avaliar a eficiência da clarificação, a avaliação da pureza serviu para dar indicações do comportamento dos polieletrólitos na investigação deste indicador de qualidade.

Sendo a pureza uma resposta matemática ao equacionamento dos parâmetros brix e pol, era de se esperar que sua avaliação não fugisse ao que esses parâmetros mostraram de forma consonante. E a análise estatística realmente ratifica isto, ou seja, entre os comportamentos dos polieletrólitos não se verificaram diferenças significativas, e entre as concentrações utilizadas dentro de cada polieletrólito aquela correspondente a 4 ppm se mostrou ligeiramente melhor em relação às demais.

D) PH

Neste item, ficou patente que os efeitos produzidos pelos polieletrólitos e pelas concentrações, não apresentaram diferenças significativas entre si e nem em re

lação à testemunha.

A concentração de polieletrólitos não modifica a concentração hidrogeniônica do meio.

E) CINZAS

Analisando as respostas do modelo estatístico aplicado, observa-se que o comportamento dos polieletrólitos dentro das concentrações utilizadas não apresentou diferença significativa, embora a testemunha acusasse sempre uma concentração de cinzas ligeiramente maior do que as demais. Por outro ângulo, a análise também mostrou uma significativa diferença de atuação entre as concentrações utilizadas dentro de cada polieletrólito, e aquela correspondente a 4 ppm se mostrou melhor na remoção de cinzas em relação às outras concentrações. Entretanto, na verdade esse teor de cinzas, em relação ao caldo original, cresce na faixa de 20%, devido, provavelmente, à presença do cálcio oriundo da operação de caleagem.

F) COR

Com base na literatura consultada, esta determinação é a mais utilizada e destacada como referência para se avaliar a eficiência dos polieletrólitos na clarificação. Mesmo porque, é através da eliminação de pigmentos, ferro, e outros compostos coloridos, que o caldo tende a se apresentar mais claro e brilhante. A cor, quanto menor, acusa a melhor eficácia do tratamento.

Neste índice de qualidade, a diferença entre os efeitos produzidos pelos polieletrólitos não existiu a nível significativo, porém o polieletrólito F apresentou uma performance ligeiramente melhor do que os demais, enquanto que a testemunha apresentou uma eficiência pior em relação aos outros, o que evidencia no principal parâmetro de avaliação a vantagem no uso dos auxiliares de decantação.

Estudando-se as variações produzidas pelas concentrações dentro de cada polieletrólito, verificou-se que 4 ppm alcançou um resultado melhor do que as outras concentrações utilizadas no trabalho. Acredita-se que isto seja motivado pela maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção de impurezas que a maior concentração pode vir a impor ao meio.

G) TURBIDEZ

Embora a turbidez não tenha o mesmo destaque da cor como referencial da eficiência de clarificação, esta grandeza também é importante para alicerçar as informações sobre as respostas dos polieletrólitos no trabalho da clarificação. Aqui, não se verificou de maneira significativa diferença entre os polieletrólitos dentro das concentrações utilizadas. Porém, analisando-se os efeitos das concentrações dentro de cada polieletrólito, nota-se que a concentração de 3 ppm se mostrou mais eficiente, enquanto a de 4 ppm esteve mais ligada às taxas maiores de turbidez. O fato leva a pensar que poderia existir, no caso de cada caldo, um ponto ideal de concentração de polieletrólitos a ser utilizado para diminuir a cor e que, a partir deste ponto, o índice de turbidez cresceria. Acredita-se que este ponto estaria entre 3 e 4 ppm.

H) % DECANTAÇÃO

Este é outro parâmetro que a literatura, no geral, destaca como um referencial importante.

Os resultados mostraram que não se verificou diferença significativa entre os polieletrólitos e nem desses em relação à testemunha, notando-se apenas uma tendên-

cia da testemunha em apresentar um percentual médio ligeiramente maior.

No tocante ao efeito das concentrações dentro de cada polieletrólito, a correspondente a 4 ppm foi significativamente mais eficaz do que as outras.

5.2. CALDO CALEADO

A) BRIX

O tratamento dos resultados deixou patente que entre os polieletrólitos nas diversas concentrações não houve diferença de comportamento. Quando a análise se projeta sobre o efeito das concentrações dentro de cada polieletrólito, ela indica que há uma significativa diferença entre a eficiência dessas concentrações, sendo que a correspondente a 4 ppm se mostra melhor do que as outras. Acredita-se que a justificativa seria a mesma apresentada na análise dos resultados de brix para o caldo sulfitado e caleado.

B) POL

Verificou-se nesta análise, que entre os polieletrólitos nas várias concentrações, não existiu diferença significativa. Entretanto, estudando-se a matriz estatística, ela mostra que nas concentrações dentro de cada polieletrólito a correspondente a 4 ppm se mostra melhor do que as demais.

C) PUREZA

Este índice analítico deve refletir teoricamente as posturas consonantes das avaliações feitas para brix e pol. E realmente a prática confirma o modelo teórico. Não se verificou diferenças significativas de comportamento entre os diversos polieletrólitos, enquanto nas concentrações dentro de cada polieletrólito a correspondente a 4 ppm se mostrou ligeiramente melhor do que as demais.

D) PH

Aqui, verificou-se que não houve diferença significativa entre as respostas dos polieletrólitos e nem entre as concentrações dentro de cada polieletrólito. Mesmo porque não existiria, na interpretação do autor, implicação dos polí

meros sobre a disponibilidade de íons hidrônios no meio.

E) CINZAS

Verificou-se aqui que não houve diferença significativa entre os polieletrólitos, sendo que a testemunha apresentou níveis de cinzas ligeiramente maior. Por outro lado, analisando-se os efeitos das concentrações em cada polieletrólito, observa-se uma resposta melhor da concentração correspondente a 4 ppm.

Convém também ressaltar que, em relação ao caldo original, o teor de cinzas cresceu em torno de 25%, provavelmente devido à presença do cálcio introduzido no sistema através da operação de caleagem.

F) COR

As concentrações dentro de cada polieletrólito apresentaram diferenças nos níveis de eficiência de atuação. As mais altas, 3 e 4 ppm, mostraram-se mais eficazes. Acredita-se que, provavelmente, isto seja motivado pelo fato de que as concentrações maiores podem determinar um espectro maior na disponibilidade de sítios ativos para auxiliarem a promover a decantação e, por conseguinte, uma melhor clarificação.

Entre os polieletrólitos não se verificaram diferenças significativas de comportamento, estando, entre tanto, a testemunha acusando uma eficiência ligeiramente a- quém das demais, o que atesta uma pequena vantagem na utili zação destes auxiliares de clarificação.

G) TURBIDEZ

A análise não revelou diferenças significati vas entre os polieletrólitos. Entretanto, mostrou que estas existem quando se estuda o efeito das concentrações dentro de cada um desses auxiliares de clarificação. Ficou patente que as concentrações de 2 e 3 ppm apresentaram uma perfor mance melhor, enquanto que a de 4 ppm apresentou uma efici ência menor. Acredita-se que a justificativa seja a mesma postulada quando no enfoque do parâmetro turbidez no caldo sulfitado e caleado. Esta justificativa é inclusive respaldada pela afirmação de CHEN, RAUH e ARELLANO (1983), onde esses autores postulam que o aumento da dosagem acima do re querido pode provocar decréscimo nos resultados de determinados parâmetros.

H) % DECANTAÇÃO

Conforme já foi dito, este é um item que se destaca como referencial importante na avaliação da eficiência dos polieletrólitos.

Não foi verificada aqui, diferença entre as atuações dos polieletrólitos e também não houve entre as concentrações. Apenas uma performance ligeiramente melhor para a correspondente a 4 ppm, com níveis em média de 21,34%. Isto se deve provavelmente ao fato de que a maior concentração impôs ao meio uma maior rede de sítios ativos disponíveis de sua estrutura molecular, o que contribuiu para promover um número ligeiramente maior de efeitos de adsorção das partículas e, por conseguinte, um agregado de impurezas a ser decantado um pouco mais volumoso.

6. DISCUSSÕES FINAIS

Com base no que foi lido na literatura e em função da análise dos resultados obtidos, puderam ser inseridas no contexto deste trabalho as seguintes discussões finais:

a) Os polieletrólitos estudados, de uma forma global, não apresentam diferenças significativas entre os seus níveis de eficiência. Embora haja pequenas diferenças de ordem de grandeza entre seus pesos moleculares, como foi visto no texto, o que seria um fator implicante na distinção da estrutura molecular, segundo SHEPARD (1978) e, por conseguinte, poderia vir a estabelecer diferenciações no grau de adsorção de partículas, parece que, particularmente neste estudo, este tipo de fenômeno pode ter tido um grau de participação que não se fez manifestar de forma determinante. Ou então, se tivesse ocorrido casos de caldo com teores de impurezas muito maiores poderia ser que os reflexos desta teoria se manifestassem de forma mais evidente. Entretanto, isto também ficaria em um patamar de suposição, porque o caldo também poderia vir a trazer particularidades a nível intramolecular e que poderiam ser decisórias ou não no rendimento do polieletrólito, apesar das suas con

dições de distensão da estrutura molecular. Em resumo, o que se quer colocar é que, embora o fator distensão da cadeia do polieletrólito possa ser um fator de influência na atuação do polímero, nem sempre a condição do caldo de cana permite que isto seja decisório, principalmente quando visto sob um ângulo comparativo entre dois ou mais polímeros.

b) Segundo a literatura no geral, um dos testes mais importantes para a avaliação da eficiência seria através do índice de cor. Pode-se verificar que embora não se patenteou em um nível significativo a diferença entre os polímeros e a testemunha, percebe-se neste item que a testemunha se posiciona dentro de uma escala comparativa, ligeiramente inferior da maioria dos polieletrólitos, o que de certo serve para reforçar a teoria de que mesmo de uma forma modesta os polieletrólitos colaboram para a limpidez do caldo de cana.

c) No estudo da remoção de cinzas, a nosso ver parece que não só pela alta solubilidade que os não açúcares inorgânicos apresentam, mas também pelo volume iônico não muito grande quando comparado com impurezas de outra natureza, pois a interação também será dependente do tamanho da partícula, segundo SHEPHARD (1978) e BERGER (1976), a atuação dos polieletrólitos nos pareceu aqui ligeiramente im

potente diante deste contexto, ainda mais que o teor de cinzas em relação ao caldo original cresce, provavelmente devido à presença do cálcio trazido através da operação de caleagem. Ainda assim, quando comparado com a testemunha, embora a diferença não seja significativa, a testemunha se mostra ligeiramente aquém dos polímeros.

d) Outro índice importante na avaliação da eficiência seria o percentual de borra decantada. Aqui, curiosamente, não se verificou diferença significativa entre os tratamentos, inclusive a testemunha. Porém, esta apresentou um percentual ligeiramente maior do que os demais, embora no tocante ao índice de cor, sua participação foi a menos eficiente. Isto indica dois caminhos conclusivos. Primeiramente, reforça o que a literatura afirma, que nem sempre o melhor índice de decantação pode estar amarrado ao menor e, por conseguinte, melhor índice de cor, até porque não só o aspecto quantitativo é que estaria envolvido, mas também o qualitativo, ou seja, não é só importante quanto se decanta, mas também o que se decanta, pois diferentes compostos, até por determinação de seus diferentes níveis de elétrons, teriam diferentes capacidades de absorbância e, por conseguinte, diferenças para o índice de cor. Em segundo, esta modesta diferença poderia estar amarrada a um pequeno efeito de compactação, parcialmente e indireta-

mente provocado pela presença do polímero. Assim, onde não se verifica a sua presença, como no caso da testemunha, o bolo decantado pode vir a ter um grau de agregação menor e, desta forma, na proveta, esse volume aparece um pouco mais distendido, dando a impressão de ser ligeiramente maior. Na verdade, talvez fosse também interessante, e fica esta idéia para estudos posteriores correlatos que vierem a ser feitos, que também se pesasse a borra depois de seca e se analisasse seus constituintes.

e) Ficou bem definido que, no geral, o efeito da concentração correspondente a 4 ppm se pronunciou melhor do que as outras. Provavelmente, sendo a maior concentração em relação as demais, ela pode fornecer ao meio uma rede molecular com maior disponibilidade de sítios de adsorção, o que lhe abriria caminho para um performance melhor. Entretanto, como confirma CHEN (1974), isto pode ocorrer para alguns tipos de caldo, mas não necessariamente com todos os tipos de caldo.

f) A realidade operacional hoje das fábricas de açúcar estaria vinculada também ao tipo e qualidade da matéria-prima. Existem particularidades pertinentes a contextos regionais, técnicos, energéticos ou até políticos no direcionamento de um programa de produção, onde segundo STU PIELLO (1986), uma outra ou algumas variedades estariam mais identificadas com uma determinada conduta dos segmentos citados do que outras. O perfil da moagem atualmente nas usi-

nas revela na entrada para processamento uma considerável diversificação de variedades, quer sejam próprias ou de fornecedores.

CHEN (1974); MUJICA et alii (1978); MARTINEZ, IRIARTE e GONZALES (1978) consideram que este fator também influencia na resposta da atuação dos polieletrólitos, assim como também as condições de processamento, conforme postula CHEN (1974). Isto significa que o estudo realizado com caldo de uma determinada fábrica, como foi o caso, pode não dar a mesma resposta em outra, que provavelmente estará vivendo uma outra realidade a nível de região, condições de processamento e variedades.

Fica, portanto, a sugestão de que, para eleger entre alguns polieletrólitos oferecidos comercialmente aquele que irá atuar em sua linha fabril, o laboratório da usina deve realizar testes comparativos entre alguns desses polímeros, principalmente com caldos de cana oriundos das variedades a serem processadas pela fábrica, tanto de uma forma conjunta como também de determinadas variedades isoladamente.

7. CONCLUSÕES

Fundamento nos dados obtidos e nas abordagens feitas, pode-se concluir que:

a) Não existe uma diferença significativa entre as eficiências de atuação dos polieletrólitos estudados, nas condições do experimento.

b) Todos os polieletrólitos mostraram-se melhores do que a testemunha em relação ao parâmetro CorICUMSA, o qual, juntamente com o percentual de decantação, é o mais importante parâmetro para se avaliar a eficiência da clarificação.

c) Os polieletrólitos não são eficazes na remoção das cinzas.

d) Não existiu diferença significativa entre os tratamentos, inclusive a testemunha, na avaliação comparativa da taxa de decantação.

e) A concentração de 4 ppm foi a que se com

portou de maneira mais eficaz.

f) Os resultados obtidos puderam retratar a comparação da eficiência dos produtos estudados, particularmente apenas para a unidade fabril em que o caldo foi coletado, visto que, cada uma das fábricas do universo produtor tem suas características e peculiaridades muito próprias, tanto sob o ponto de vista agrônômico como industrial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.R. de. Princípios gerais da fabricação do açúcar de cana. Piracicaba, Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, 1944. 228p.

ASSOCIATION OF HAWAIIAN SUGAR TECHNOLOGISTS. Sugar cane factory analytical control. 6. Honolulu, John H. Payne, 1968. p. 190.

BAIKOW, V.E. Manufacture and refining of raw cane sugar. Amsterdam, Elsevier, 1967. 453p.

BALCH, R.T. Los lípidos de la caña de azucar. In: HONIG, P. Principios de tecnologia azucarera. México, Continental, 1969. 1,7. p. 173-187.

BENNETT, M.C. The physical nature and behaviour of cane sugar juice. International Sugar Journal, Bucks, 59(703): 176-178, julho 1957.

- BENNETT, M.C. Flocculation process in sugar manufacture. Jamaican Association of Sugar Technologists Journal, Man deville, 35: 101-106, 1975.
- BERGER, P.D. Surfactants and surface activity in sugar manufacturing. Sugar Technology Reviews, Amesterdam, 3(1): 241-273, jan. 1976.
- BOSE, S.; GUPTA, K.C.; MUKHERJEE, S. Studies on the use of flocculating agents during sugar cane juice clarification. In: ANN. CONV. SUGAR TECHNOLOGISTS ASSOCIATION OF INDIA, New Delhi, 1976. Proceedings. New Delhi, Sugar Technologists Association of India, 1976, p. 61-66.
- BOTELHO, J. Colóides e adsorção. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, 37(6): 84-86, junho 1951.
- BROWNE, C.A. & ZERBAN, F.W. Phisical and chemical methods of sugar analysis. 3^a edição. New York, Wiley, 1941. 1353p.
- CÁRDENAS, L.G. & ARMAS, A.L. Algunos aspectos del papel de los aminoácidos en la reacción amino-carbonilica. Revis- ta del consejo científico del azúcar y derivados de la Universidade Central de Las Villas, Santa Clara. 1977.

- CHEN, J.C.P. Polymers in cane juice clarification. Sugar Journal, New Orleans, 40(5): 61-69, oct. 1977.
- CHEN, J.C.P.; RAUH, J.S.; ARELLANO, P.R. A practical method of evaluating polymer flocculants in factory operations. Journal of the American Society of Sugar Cane Technologists, Baton Rouge, 2: 72-77, June 1983.
- CHEN, W. & CHEN, C.H. Applications of the polymeric electrolyte for improving the basic clarification mechanism in the defecation of cane juice. Rpt Taiwan Sugar Expt. Sta., (30): 103-118, jun. 1963.
- CHINLOY, T. Extraneous matter in cane. Jamaican Association of Sugar Technologists Journal, Mandeville, 33: 111-116, 1972.
- DELGADO, A.A. Estudo de duas bentonitas na clarificação do caldo de cana pelo processo de defecação simples. Piracicaba, 1969. 56p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"-USP).

DELGADO, A.A. Clarification of the juice from unburned and burned canes. In: CONGRESS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 16, São Paulo, 1977. Proceedings. São Paulo Impres, 1978. p. 3023-3030.

DOW CHEMICAL COMPANY. Separan polymers. Midland, 5. ed., 1975. 28p.

EL-KADER, A.A. Comparative study on various constituents of sugarcane juice affecting settlings in the sulphitation and phosphatation processes. Sugar Journal, New Orleans, 45(12): 5-8, May 1983.

GHASH, S.K. Clarification of cane juice with a new flocculating agent. Indian Sugar, New Delhi, 5(4): 637-642, 1955.

GIL, W.B.; BARRÓN, E.V.; ZAFRA, L.C.; PÉREZ, N.G.; GONZÁLES, J.B. Analisis de algunos factores que inciden en la composición de las materias extrañas. Centro Azucar, Santa Clara, 13(2): 60-68, abr/jun. 1986.

GOMES, F.P. Curso de estatística experimental. 11. Piracicaba, Nobel, 1985. 466p.

HERNÁNDEZ, M.T.; DAUVAL, C.; PÉREZ, M.E. Acción del L. mesenteroides y otros microorganismos sobre los componentes del jugo de caña. Centro Azucar, Santa Clara, 5(1): 69-85, ene./abr. 1978.

HONIG, P. Tecnología química del proceso de purificación. In: HONIG, P. Principios de tecnología azucarera. México, Continental, 1969. 1,12. p. 423-434.

JENKINS, G.H. Clarification procedure and reactions. In: JENKINS, G.H. Introduction to cane sugar technology. Amsterdam, Elsevier, 1966. p. 172-188.

JOHARY, P.C. Some observations on the use of polymers in cane juice clarification and settling-sedimentation characteristics of magnafloc LT-27, a comparative study. Indian Sugar, New Delhi, 31(11): 783-788, Feb. 1982.

KOZIAVKIN, A.P.; ODORODKO, N.J.; BOBROVNIK, L.D. Influencia del sulfito de sodio en la efectividad de la purificación de las soluciones azucaradas concentradas. Centro Azucar, Santa Clara, 10(2): 35-40, mayo/ago. 1983.

LEE, C. Clarification with polyelectrolytes. Sugar, New York, 48(11): 33-36, nov. 1953.

- MARCHÉS, J. Clarificación de los jugos de cana por medio del procedimiento de sulfitación. In: HONIG, P. Principios de tecnologia azucarera. México, Continental, 1969. 1,15. p. 503-560.
- MARON, S.H. & PRUTTON, C.F. Colloids. In: MARON, S.H. & PRUTTON, C.F. Principles of physical chemistry. 3 ed. New York, Macmillan, 1965. cap. 8. p. 232-244.
- MARTIN, L.F. Los ácidos organicos no nitrogenados de la caña de azucar. In: HONIG, P. Principios de tecnologia azucarera. México, Continental, 1969. 1,4. p. 131-153.
- MOSPAN, N.; ARTILES, J.; MARTINEZ, N.; VARGAS, N. Metodología para el procesamiento de los resultados experimentales y determinacion de la velocidad de sedimentación. Centro Azucar, Santa Clara, 11(1): 61-70, ene./abr. 1984.
- MUJICA, R.D.; PAREDES, A.M.; IRIARTE, A.D. Estudio comparativo de 22 variedades de caña de azucar en la costa norte de Villa Clara. Centro Azucar, Santa Clara, 5(1): 1-18, ene./abr. 1978.
- MULLINS, R.T. & ROACH, B.T. Genetic origins of ash in sugar cane juice. Sugar Journal, New Orleans, 48(8): 16-20, jan. 1986.

OLIVEIRA, E.R. de. A cal na indústria do açúcar. In: REUNÃO ABERTA DA INDÚSTRIA DA CAL, 3. São Paulo, 1978. Anais. São Paulo, agosto, 1979. p. 125-146.

PAYNE, G.W. Condiciones físicas y técnicas para la fabricación de azúcar. In: HONIG, P. Principios de tecnología azucarera. México, Continental, 1969, 1,11. p. 379-419.

PAYNE, J.H. Reacciones fundamentales del proceso de clarificación. In: HONIG, P. Principios de tecnología azucarera. México, Continental, 1969, 1,13. p. 437-463.

RAHA, A.C. Kinetics of the sedimentation process of cane juice. In: CONGRESS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 16. São Paulo, 1977. Proceedings. São Paulo Impres, 1978. p. 2859-2872.

RAMIREZ, R. Trials with separan AP 30 at Central Guánica. Paper presented to the Ann. Meeting Assoc. Técn. Azuc. Puerto Rico, s.l., s.ed., s.d., 1959. Apud International Sugar Journal, Bucks, p. 190, jul. 1960. (Resumo)

RAO, K.H. & SINHA, K.P. Studies on the use of flocculating agents during sugar cane juice clarification by the sulphitation process. In: ANN. CONV. SUGAR TECHNOLOGYST ASSOCIATION OF INDIA, 42. New Delhi, 1978. Proceedings. New Delhi, Sugar Technologists Assoc. of India, 1978. p. 47-57.

SHARMA, S.C.; JOHARY, P.C.; RAO, G.S.C. Some observations on the chemical composition of the cane juices of different promising varieties grown in North Bihar conditions and their clarification characteristics. Indian Sugar, New Delhi, 29(3): 141-147, junho 1979.

SHEPHARD, G.S. Some factors affecting the performance of polyacrylamide flocculants in juice clarification. In : ANNU. CONGR. SOUTH AFRICAN SUGAR TECHNOLOGISTS ASSOCIATION, 52, Mount Edgecombe, 1978. Proceedings. Mount Edgecombe, South African Sugar Technologists Assoc., 1978. p. 106-112.

SILVA, J.F. da & SILVA, E. da. Eficiência de auxiliares de clarificação. Boletim Técnico Copersucar, São Paulo, (3): 12-13, julho 1976.

SLOANE, G.E. Application of polyelectrolytes in Hawaiian raw sugar factories. In: HAWAIIAN SUGAR TECHNOLOGY MEETING, 14. Hawaii, 1955. Annual report. Honolulu, Aiea, 1956. p. 59-61.

SPENCER, G.L. & MEADE, G.P. Manual del azucar de caña. 9. ed. Barcelona, Montaner y Simon S.A., 1967. 940p.

STUPIELLO, J.P. Variedades; ótica agrícola e ótica industrial. STAB, Piracicaba, 5(1): 44-50, set./out. 1986.

THIBAUT, J.H. Polyelectrolyte for sugar juice clarification. Sugar, New York, 16(10): 28-30, out. 1954.

VAN OLPHEN, H. Macromolecular compounds. In: VAN OLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry. New York, Interscience, 1963. 301p.

WHAYMAN, E. & CRESS, O.L. Mechanistic studies of cane mud flocculation. In: CONGRESS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 15. Durban, 1974. Proceedings. Durban, Hayne & Gibson, 1974. p. 1175-1182.

ZARRALUQUI, O.N.; MONTERO, G.N.; RODRIGUEZ, M.C.; CLAVELO, H.E. Consideraciones sobre la remoción de sustancias colorantes y coloidalmente dispersas y su dependencia de los parámetros del primer tratamiento químico en el proceso de refinación. Centro Azucar, Santa Clara, 11 (1): 105-112, ene./abr. 1984.

ZUMALACÁRREGUI, L.; SANTANA, R.; GUERRA, J. Análisis de la precipitación en jugos de caña simulados. Centro Azucar, Santa Clara, 11(1): 19-34, ene./abr. 1984.