O ÁCIDO SULFUROSO NA SULFITAÇÃO DO CALDO MISTO DAS USINAS AÇUCAREIRAS

TEREZA CRISTINA BONAFÉ GASPAR RUAS
Engenheira Agrônoma

Orientador: Prof.Dr. ENIO ROQUE DE OLIVEIRA

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

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Fevereiro - 1993

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCLQ/USP

Ruas, Tereza Cristina Bonafé Gaspar
R894a O ácido sulfuroso na sulfitação do caldo misto das
Usinas Acucareiras. Piracicaba, 1993.
75p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Acido sulfuroso 2. Açúcar - Indústria 3. Caldo
de cana-de-açúcar - Sulfitação I. Escola Superior de
Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba

CDD 664.122

O ÁCIDO SULFUROSO NA SULFITAÇÃO DO CALDO MISTO
DAS USINAS AÇUCAREIRAS

TEREZA CRISTINA BONAFÉ GASPAR RUAS

Aprovada em 06.04.1993

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Enio Roque de Oliveira

ESALQ/USP

Prof. Dr. José Carlos Chitolina

ESALQ/USP

Prof. Dr. José Paulo Stupiello

ESALQ/USP

Prof. Dr. ~~Enio Roque de Oliveira~~
Orientador

Ao meu marido

Davi Guilherme

Aos meus filhos

Luis Guilherme e Clarissa

Aos meus pais

Armando (in memorian) e Maria Inês

Ao meu irmão e irmãs

Caio Eduardo, Angela Lúcia,

Maria Cecília e Vera Lúcia

Ao Tio Caio

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Enio Roque de Oliveira pelo incentivo e orientação para a elaboração deste trabalho.
- Aos Professores do Departamento de Ciências e Tecnologia Agroindustrial da ESALQ, pelo apoio e incentivo durante o curso.
- À Diretoria da Usina Cresciunial S.A., na pessoa do Diretor Industrial Rufino Bernardes Leira, pela colaboração em possibilitar a realização deste trabalho.
- À Química Maria Aparecida Peron Carmelindo, Gerente de Controle de Qualidade, ao Químico Mário Pistarini e a todos os técnicos do Laboratório Industrial da Usina Cresciunial pelo apoio, incentivo e pelo auxílio no desenvolvimento da parte analítica.
- Ao Prof. Caetano Brugnaro, do Departamento de Tecnologia Agroindustrial e Sócio-economia Rural, do Centro de Ciências Agrárias da UFSCar, campus de Araras - SP, pela colaboração na utilização do laboratório do departamento.
- Ao Prof. Dr. Luis Carlos Basso pela orientação e fornecimento de reagentes para determinação de sulfito.
- À Prof. Dr^a. Clarice Garcia Borges Demétrio, pelo planejamento e orientação; Prof. Dr. Vivaldo Cruz pela orientação e a Estagiária Erika Harada pela elaboração das análises estatísticas.
- Às Bibliotecárias Beatriz H. Giongo e Midian Gustinelli pelas orientações sobre literatura.
- Ao Prof. Dr. Rubismar Stolf pela elaboração do Summary.
- À Todos que, direta e indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Davi Guilherme Gaspar Ruas, um agradecimento especial pelo apoio e auxílio na montagem deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE QUADROS.....	vii
RESUMO.....	ix
SUMMARY.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
2.1. Origem e desenvolvimento do processo de sul- fitação.....	6
2.2. Obtenção do anidrido sulfuroso.....	8
2.2.1. Forno de enxofre.....	14
2.2.2. Anidrido sulfuroso líquido.....	18
2.3. Reações químicas fundamentais.....	20
2.4. Influência do pH e da temperatura.....	22
2.5. Tecnologia.....	24
2.6. Sulfitadores.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Materiais.....	34
3.1.1. Caldo misto.....	34
3.1.2. Caldo sulfitado.....	35
3.1.3. Caldo sulfo-caleado.....	35
3.1.4. Ácido sulfuroso.....	35
3.1.5. Sacarato de cálcio.....	35

	Página
3.1.6. Anidrido sulfuroso gasoso (SO_2 -gás)...	36
3.1.7. Decantador.....	36
3.2. Métodos.....	36
3.2.1. Métodos tecnológicos.....	36
3.2.1.1. Sulfitação gasosa.....	36
3.2.1.2. Sulfitação líquida.....	38
3.2.2. Métodos analíticos.....	39
3.2.3. Métodos estatísticos.....	40
3.3. Cálculos tecnológicos.....	41
3.3.1. Pureza ao refratômetro do misto e do caldo clarificado.....	41
3.3.2. Consumo de anidrido sulfuroso (SO_2 g/l)	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Brix refratométrico.....	44
4.1.1. Brix refratométrico do caldo misto e sulfitado.....	46
4.1.2. Brix refratométrico do caldo misto e clarificado.....	47
4.2. Pol do caldos.....	48
4.3. Pureza aparente do caldo.....	51
4.4. Cinzas condutimétricas % caldo.....	53
4.5. Consumo de ácido sulfuroso e enxofre na sul- fitação.....	56

	Página
4.6. Teor de sulfito do caldo sulfitado.....	57
4.7. Relação entre o consumo de ácido sulfuroso e enxofre, teor de sulfito e pH dos caldos.....	59
4.8. Consumo de sacarato de cálcio.....	63
4.9. Volume de lodo.....	65
4.10. Índice de atenuação (cor) do caldo clarifi- cado.....	67
4.11. Turbidez do caldo clarificado.....	68
5. CONCLUSÕES.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Valores de brix refratométrico do caldo....	45
Tabela 2. Valores de pol do caldo.....	49
Tabela 3. Valores de pureza aparente do caldo.....	52
Tabela 4. Valores de cinzas condutimétricas (% caldo)	55
Tabela 5. Consumo de ácido sulfuroso e enxofre, e valores transformados em SO_2 g/l de caldo e teor de sulfito em mg/l.....	58
Tabela 6. Valores de pH dos caldos.....	60
Tabela 7. Consumo de sacarato de cálcio em mililitros por litro de caldo.....	64
Tabela 8. Valores de volume de lodo em 250ml de caldo, índice de atenuação (cor) e turbidez dos caldos clarificados.....	66

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1. Análise de variância, para brix do caldo misto e sulfitados.....	46
Quadro 2. Análise de variância, para brix do caldo misto e clarificado.....	47
Quadro 3. Análise de variância, para pol do caldo misto e clarificados.....	50
Quadro 4. Análise de variância, para pureza do caldo misto e clarificado.....	53
Quadro 5. Análise de variância, para cinzas % caldo misto e sulfitado.....	56
Quadro 6. Análise de variância, para consumo de SO_2 g/l dos caldos sulfitados.....	59
Quadro 7. Análise de variância, para teor de sulfito (SO_2 g/l) dos caldos sulfitados.....	59
Quadro 8. Análise de variância, da regressão linear múltipla, para variação do teor de sulfito (SO_2) - Tratamento I.....	61
Quadro 9. Análise de variância, da regressão linear múltipla, para a variação do teor de sulfito (SO_2) - Tratamento II.....	62

	Página
Quadro 10. Análise de variância, para volume de lodo.....	67
Quadro 11. Análise de variância, para cor dos caldos clarificados.....	69
Quadro 12. Análise de variância, para turbidez dos caldos clarificados.....	69

O ÁCIDO SULFUROSO NA SULFITAÇÃO DO CALDO MISTO DAS USINAS AÇUCAREIRAS

Autor: TEREZA CRISTINA BONAFE GASPAR RUAS

Orientador: Prof. Dr. ENIO ROQUE DE OLIVEIRA

RESUMO

Históricamente, a produção do açúcar cristal, de consumo direto, no Brasil, envolve a sulfitação do caldo de cana, através de seu contato com o SO_2 gasoso, produzido à partir da queima do enxofre elementar na própria unidade industrial.

Apesar de ser um processo simples e econômico, ele se revela de baixa tecnologia.

Assim sendo, tendo em vista acumular informações sobre a utilização do ácido sulfuroso (H_2SO_3) que, sem dúvida, melhoraria o nível técnico desta fase industrial, se propôs a realizar estudos visando inicialmente, comparar a eficiência do SO_2 gasoso, com a utilização do H_2SO_3 e analisar a reatividade do ácido sulfuroso quando adicionado ao caldo de cana.

O trabalho foi realizado na safra 1992/93, na Usina Cresciumal, Estado de São Paulo e constou da

sulfitação do caldo misto com H_2SO_3 até pH $4,0 \pm 0,1$, reproduzindo-se em laboratório as fases do processo da usina.

O trabalho permitiu concluir que:

- a) A sulfitação com H_2SO_3 , produziu um caldo clarificado de maior pureza e um menor volume de lodo;
- b) O consumo de H_2SO_3 é maior que o do enxofre elementar em termos de SO_2 ;
- c) O maior consumo do ácido e a falta de demanda do produto, para esse fim, tornam o seu preço elevado, inviabilizando atualmente o seu uso, o que não quer dizer que o processo não se torne viável no futuro.

THE SULFUROUS ACID IN THE MIXED JUICE SULFITATION OF THE SUGAR MILL

Author: TEREZA CRISTINA BONAFE GASPAR RUAS

Adviser: PROF. DR. ENIO ROQUE DE OLIVEIRA

SUMMARY

The history of the sugar production for direct consumption in Brazil involves the cane juice sulfitation process through the contact with SO_2 gas released from elementary sulfur, take place in the industrial unit itself.

Although being simple and still economic one it is considered a low technology process.

Considering that, the adoption of the sulfurous acid (H_2SO_3) would be a evolution in the technology level, being the aim of this work to accumulate information about its use. The efficiency of the conventional and the one with the H_2SO_3 process will be compared. The H_2SO_3 reactivity, added to the juice, will be analyzed.

The work was done during the 1992/1993 harvest season, in the Cresciumal sugar mill, São Paulo

State, Brazil. The mixed juice sulfitation step of the sugar mills with H_2SO_3 , up to $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$ was reproduced in laboratory.

The results allowed to conclude that:

- a) The sulfitation with H_2SO_3 system produced a higher purity clarified juice with lesser mud;
- b) The H_2SO_3 is higher than the SO_2 in consumption terms;
- c) The high consumption and the low acid request for this specific aim turn its price high, and the process in the economic point of view impractical. It does not in the future would not be an economic system.

1. INTRODUÇÃO

A elaboração do açúcar cristal branco, de consumo direto, é um processo utilizado por vários países produtores de açúcar do mundo; no Brasil, este tipo de açúcar, feito, basicamente, pelo processo de sulfitação, constitui a maior parte de sua produção açucareira.

A composição do caldo de cana é muito complexa, constituída principalmente, de substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas que acompanham a sacarose, seu principal constituinte. A maior dificuldade na produção de um açúcar branco e padronizado é a eliminação de grande parte destas impurezas, visando diminuir a sua influência no processo.

Para a fabricação desse açúcar, é necessário efetuar uma controlada clarificação do caldo, sendo este estágio a fase mais importante do processo.

Nesta fase industrial utilizam-se vários agentes purificantes como: a cal, o dióxido de enxofre (SO_2) o dióxido de carbono (CO_2), o ácido fosfórico e o magnésio. Destes, a cal é considerado universal, pois, faz

parte de todos os processos, mas, como sozinha não elimina as matérias corantes e as substâncias pécnicas, torna-se necessária a utilização de outro elemento purificante que elimine estas substâncias para a obtenção do açúcar branco.

O dióxido de carbono e o dióxido de enxofre são os agentes purificadores utilizados na produção do açúcar branco.. A carbonatação (CO_2) foi bem desenvolvida para o caldo de beterraba, porém, devido às diferenças na composição dos caldos de cana-de-açúcar e de beterraba, principalmente, quanto ao teor de açúcares redutores, maior no caso da cana, a carbonatação do caldo de cana exige, para a produção de açúcar branco, um excesso de cal, que prejudica as operações posteriores de clarificação, como, a filtração do lodo. A aplicação de dióxido de enxofre, em lugar do dióxido de carbono, para neutralizar o excesso de cal fornece um precipitado de fácil assentamento e uma boa filtrabilidade. O açúcar de sulfitação pode ser comparado em qualidade com o açúcar de carbonatação e com o refinado.

A operação de sulfitação compreende a manipulação do caldo bruto, leite de cal ou sacarato de cálcio, dióxido de enxofre gasoso ou líquido e o controle de temperatura e do tempo.

Na produção do açúcar feita pelo processo de sulfitação gasosa, o SO_2 -gás é obtido pela queima do

enxofre elementar, em fornos rotativos, na própria indústria. A mistura do SO_2 -gás com o caldo bruto é realizada em colunas ou torres de sulfitação, tanques de mistura, ejetores à vapor ou multi-jatos.

O processo de queima do enxofre nos fornos rotativos é uma operação empírica, pois, não há um controle direto do consumo de enxofre e do volume de SO_2 -gás que reage com o caldo, tornando irregular a operação e, portanto, o rendimento do processo. Além disso, a operação de queima do enxofre, é realizada sem qualquer cuidado com a segurança do operário, que fica exposto às altas temperaturas do forno e ao gás (SO_2) liberado pelo forno e pela coluna de sulfitação, causando também problemas de corrosão de metais, diminuindo a vida útil de válvulas, tubulações e aparelhos de sulfitação. A reação entre o SO_2 -gás e o caldo bruto não é perfeita, devido à resistência do gás e do líquido à mistura, ocasionando variações no pH final do caldo sulfitado.

Na sulfitação líquida, o SO_2 líquido é obtido pela liquefação do SO_2 -gás, sob pressão, em recipientes de aço e desta forma levado à usina. A mistura pode ser feita pela introdução do SO_2 líquido diretamente na tubulação do caldo e pela passagem em um misturador estático para completar a reação. A utilização do SO_2 líquido permite um melhor controle do pH final do processo,

facilitando a instalação de potenciômetros automáticos; entretanto, este processo é econômico para as usinas localizadas próximas às indústrias produtoras do SO_2 líquido, devido ao alto custo de transporte e estocagem.

A adoção de tal sistema em larga escala, certamente, conduziria a uma diminuição de custo do elemento reativo.

Portanto, o maior problema do processo de sulfitação é a obtenção do anidrido sulfuroso (SO_2 -gás) ou líquido. Pesquisas recentes realizadas sobre o método geralmente baseiam-se em temperatura do caldo, pH final do caldo sulfitado, formas de adição da cal, equipamentos para a mistura do SO_2 -gás com o caldo, alimentação do forno e ação dos agentes clarificantes no caldo, mantendo sempre a produção SO_2 -gás através da queima do enxofre elementar, em fornos rotativos. A substituição do SO_2 -gás por outras formas de enxofre segundo a literatura consultada é muito pequena.

No Brasil, a introdução de novas tecnologias no processo de sulfitação, baseia-se nos aparelhos de mistura do SO_2 -gás com o caldo, na temperatura e pH do caldo sulfitado, mantendo sempre a obtenção do SO_2 -gás através da queima do enxofre.

Devido às dificuldades encontradas na introdução de novas formas de obtenção do SO_2 na indústria

açucareira, o objetivo deste trabalho foi:

- Comparar a eficiência do processo atual e a eficiência com a utilização do ácido sulfuroso (H_2SO_3), que proporcionando a reação líquido-líquido, tendo em vista quantificar o consumo de enxofre para se atingir o grau de acidez usual na indústria;
- Analisar a reatividade do ácido sulfuroso quando adicionado ao caldo de cana-de-açúcar e a qualidade do processo de sulfitação e clarificação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Origem e desenvolvimento do processo de sulfitação

Desde o início da indústria européia de açúcar de beterraba existem recomendações para a aplicação do enxofre nos caldos açucarados; Achard, citado por MAXWELL (1916) em 1792, utilizou uma solução diluída de ácido sulfúrico no caldo de beterraba, posteriormente neutralizada com pedra de giz. Este processo apresentou trabalho satisfatório, mas não foi utilizado.

Foi o químico francês Proust, em 1810 também citado por MAXWELL (1916), quem primeiro propôs a aplicação do ácido sulfuroso no processo de clarificação dos caldos açucarados.

O interesse nas pesquisas sobre estes estudos não ficaram confinados à fabricação do açúcar de beterraba, mas logo se estenderam para a fabricação do açúcar de cana, principalmente, em Maurício, 1865. Experimentos bem sucedidos conduzidos por Icery, trouxeram benefícios para a indústria açucareira de Maurício e este

método foi logo depois introduzido em Java (MAXWELL, 1916).

Em 1884, contudo, o processo de sulfitação na fabricação do açúcar foi, finalmente, estabelecido. Em 1896, Prinsen Geerlig, falando em um congresso, chamou a atenção sobre o uso de SO_2 , que era aplicado em várias formas no tratamento dos caldos e até em xaropes. Finalmente em 1905, Prinsen Geerlig, pela primeira vez, descreve a sulfitação como procedimento de clarificação (MARCHES, 1974).

Naquele tempo, o açúcar branco era fabricado principalmente pelo processo de carbonatação e também, por meio de um simples processo de defecação, com sulfitação do xarope e uma forte lavagem do açúcar nas centrifugas. O açúcar, assim produzido, era de baixa qualidade. Com um maior conhecimento sobre a composição dos não-açúcares que formam parte do caldo da cana, da ação da cal, do SO_2 , do calor e do tempo sobre os componentes do caldo, desenvolveu-se também o processo de sulfitação.

Em 1912, Harloff¹, citado por MARCHES (1974), propôs a mudança da alcalinização e sulfitação do caldo cru à frio pela alcalinização e sulfitação simultânea do caldo cru à quente, com o objetivo de evitar as dificuldades causadas pelas fortes incrustações que ocorriam nos aquecedores e que eram inerentes à alcalinização e

1. HARLOFF, W.H.TH. Arch. Suikerind Nederland Indië
19:819, 1911

sulfitação dos caldos frios.

Outro passo dado no desenvolvimento do processo de sulfitação em 1916, citado por MARCHES (1974) foi a introdução nas operações de fábrica, da medição do pH, promovida em Java. A aplicação das determinações de pH não somente deram origem à uma melhoria dos efeitos químicos e físicos da clarificação, como também mostraram a importância da circulação da mistura nos vasos de reação. A partir deste tempo, o lado tecnológico da fabricação atraiu mais atenção do que até então se havia dado.

2.2. Obtenção do Anidrido Sulfuroso

O anidrido sulfuroso-gás (SO_2 -gás) é produzido nas usinas, queimando-se o enxofre em uma corrente de ar. Esta combustão é efetuada em fornos queimadores que podem ser fixos ou rotativos.

O enxofre aquecido na presença de ar, à 250°C, inflama-se e queima com uma chama cor azul púrpura, formando dióxido de enxofre, que é um gás incolor, de odor sufocante, elevada solubilidade em água à baixa temperatura e peso específico igual a 2,26.

Quimicamente a combustão do enxofre ao ar é uma oxidação, representada pela equação:

(segundo MARCHES, 1974).

Se todo oxigênio do ar reagisse com o enxofre, o resultado seria um gás com 21% (vol.) de SO_2 . Entretanto, a completa combustão do enxofre nos fornos utilizados necessitam de considerável excesso de ar. Por isto, o gás produzido contém somente de 6 a 14 vol. % de SO_2 , o restante é composto por nitrogênio e oxigênio. A oxidação do enxofre a SO_2 é uma reação entre moléculas em estado gasoso, portanto o enxofre sólido deve ser fundido e evaporado previamente para que suas moléculas possam combinar-se com as moléculas de oxigênio (MARCHES, 1974).

Em relação ao peso molecular, a equação (1) mostra que:

Portanto, 1kg de enxofre necessita de 1kg de oxigênio. Se ela se efetuasse com a quantidade exatamente necessária, seria preciso o seguinte peso de ar: $100 \div 23,15 = 4,3$ vezes o peso do enxofre (o ar contém 23,15% de oxigênio relativo ao seu peso). O volume máximo de SO_2 nos gases é de 21%. Porém, como não é possível queimar 100% do oxigênio introduzido no forno, é necessário admitir um excesso de ar que, se fosse de 100%, seria

preciso colocar ar de 8 a 9 vezes o peso do enxofre e só se obteria 10% de SO_2 nos gases, mas é possível obter de 12 a 16%, em média 14% de SO_2 (HUGOT, 1977).

Segundo MOTA & OLIVEIRA (1979), teoricamente a quantidade de ar necessária a uma perfeita combustão do enxofre é de 4,7 kg de ar/kg de enxofre, pois o oxigênio corresponde à 23,15% em peso (21% em volume); mas na prática este volume é muito variável, devido às flutuações da vazão de caldo e pequeno tempo de residência do gás na câmara de combustão. Estimando-se um excesso de ar de 75%, obtém-se uma mistura gasosa com uma concentração de SO_2 da ordem de 12% em volume.

Na prática, a operação é mais complicada do que sugere esta simples fórmula. O calor desprendido é mais do que suficiente para fundir todo o enxofre presente no aparelho e para aquecer o enxofre fundido, até uma temperatura final que depende da velocidade de combustão e do efeito sobre o dispositivo externo de resfriamento que usualmente se tem (DEKKER, 1974).

O enxofre fundido evapora-se e os vapores quentes do enxofre queimam-se ao entrar em contato com o ar. A combustão será completa se chegar oxigênio suficiente por um período de tempo suficientemente grande à uma temperatura alta, portanto, isto significa: a) que deve haver um excesso de ar; b) que os vapores do enxofre devem

misturar-se bem com o ar; e,c) que a câmara de combustão deve ser bem dimensionada (DEKKER, 1974).

A pressão de vapor do enxofre fundido aumenta com a temperatura e se devido à alta pressão de vapor, a porcentagem de enxofre da mistura gasosa aumentar acima de certo valor, é difícil conseguir uma combustão completa (DEKKER, 1974).

A reação de combustão do enxofre não se detém na formação do SO_2 ; uma parte do gás pode-se converter em trióxido de enxofre (SO_3), segundo a reação:

Esta reação é exotérmica e quanto mais baixa for a temperatura, mais SO_3 estará presente no equilíbrio. Como a reação é lenta, em baixa temperatura do queimador de enxofre, a porcentagem de SO_3 também é geralmente baixa (DEKKER, 1974).

As porcentagens maiores de SO_3 encontradas no gás, devem-se, provavelmente, ao efeito do óxido de ferro que pode se encontrar presente na superfície interna do forno ou, também, são devidas à presença de água (DEKKER, 1974). Este recomenda para diminuir os efeitos catalíticos sobre a velocidade de formação de SO_3 : a) manter a temperatura da mistura gasosa baixa, por meio do

resfriamento externo do queimador; e b) reduzir a quantidade de umidade do ar admitido no queimador. Isto pode ser feito com a secagem do ar, através de bandejas cheias com cal virgem, por compressão ou por resfriamento.

Segundo MARCHES (1974), nos fornos de enxofre comuns e usuais, não se pode evitar a formação de pequenas quantidades de SO_3 . Esta formação é favorecida por uma alta concentração de O_2 , baixa temperatura do gás e por catálise (ação do óxido de ferro). Em temperaturas abaixo de 200°C , a velocidade de reação é tão baixa que praticamente não se forma SO_3 . Portanto, é favorável o resfriamento rápido do gás quente, abaixo de 200°C , imediatamente após a formação do SO_2 , para manter baixo nível de SO_3 . Este resfriamento é feito em um tubo vertical situado fora do forno, com uma camisa de água.

No caso em que o gás do forno contenha umidade, todo o SO_3 transforma-se em ácido sulfúrico, de acordo com a equação:

Parte do H_2SO_4 que se forma, condensa-se nos tubos e outra parte vai para o caldo. As desvantagens da presença do SO_2 no SO_2 gasoso, segundo MARCHES (1974) são:

- Qualquer SO_2 ou H_2SO_4 que chegue ao caldo, transforma-se

em CaSO_4 , que sendo ligeiramente solúvel, aumenta o conteúdo de sais de cálcio no caldo.

- A corrosão das partes de ferro que estão em contato com o gás ocasiona maiores custos de manutenção, reposição de peças e aparelhos na usina.
- Qualquer quantidade de SO_3 formada, significa um consumo inútil de enxofre. Considera-se um valor baixo, uma conversão em SO_3 de 1,5% aproximadamente, de todo enxofre queimado.

HUGOT (1977) afirma que é preciso ter o máximo de cuidado para que a umidade não entre no forno de enxofre. Por isso, sempre é necessário secar o ar de combustão do enxofre; para isto, o ar passa sobre cal virgem, que tem muita afinidade com a água e absorve a umidade do ar. É conveniente substituir a cal virgem, antes que esteja completamente saturada, pois os prejuízos em açúcar, chapas e tubos são elevados quando não se observa o tempo de troca da cal.

ESPINOSA (1965), afirma que mediante a introdução de bastante ar na combustão, controla-se a corrosão do equipamento, a inversão da sacarose e consegue-se uma boa combustão. Ao introduzir bastante ar, entra a proporção necessária de oxigênio para a combustão, produzindo somente SO_2 .

2.2.1. Forno de Enxofre

Segundo MARCHES (1974), o forno de enxofre constitui a parte mais importante da instalação para o preparo do SO_2 ; as outras partes serão adaptadas ao fenômeno inerente ao processo de combustão, ou seja, a sublimação do enxofre e a formação de SO_2 .

Existem os mais variados tipos de aparelhos para a obtenção de SO_2 , segundo DELGADO & CESAR (1977). Basicamente, todos possuem: câmara de combustão do enxofre, abertura de alimentação, entrada de ar e tubo de resfriamento com água.

Blekkingh, citado por MARCHES (1974), estudou do ponto de vista matemático o processo que ocorre no forno de enxofre, realizou experimentos práticos com as medidas de volume do ar, conteúdo de SO_2 do gás, temperaturas do enxofre e do gás, em diversos lugares do forno, concluindo que para se conseguir uma boa capacidade do forno deve-se observar os seguintes fatores:

- a) Em relação com a superfície de combustão, o volume de gás do forno deve ser pequeno;
- b) O volume de alimentação do ar deve ser adequado e as temperaturas mais altas do enxofre, correspondem à velocidade ótima de abastecimento do ar. A porcentagem de SO_2 do gás não deve ser utilizada para avaliar o bom

funcionamento do forno; é melhor medir o consumo de enxofre em determinado período.

- c) A aplicação do ar pré-aquecido aumenta a temperatura do enxofre.
- d) Se a quantidade de enxofre do forno é pequena, a elevação de sua temperatura é mais rápida.
- e) O resfriamento do forno deve ser o suficiente para evitar a sublimação, que é devida à ebulição do enxofre no forno.
- f) A regularidade no abastecimento do ar, do enxofre e o resfriamento, são fatores muito importantes para prevenir a sublimação, já que esta ocorre quando a alimentação do ar é menor do que a necessária para uma dada temperatura do enxofre.
- g) O fator predominante é a temperatura do enxofre. O processo de combustão pode ser conduzido regulando-se diretamente a temperatura do enxofre.

Do estudo dos experimentos de vários pesquisadores e observadores, MARCHES (1974) chegou a algumas recomendações práticas, para se obter um bom funcionamento do forno de enxofre: a alimentação do ar, a pressão hidrostática do caldo nos tanques de sulfitação e a alimentação do enxofre no forno devem ser mantidas constantes, para evitar flutuações no volume de SO_2 no gás e no pH do caldo sulfitado. Para Mittal¹, citado por

1. MITTAL, B.L. _____ Indian Sugar, 17(7):536-42, 1967

JIMENEZ (1982), um modelo de forno adequado para produzir o SO_2 , deve garantir os seguintes aspectos:

- íntimo contacto entre o ar e o enxofre que se vaporiza. O oxigênio presente no ar deve realizar uma boa reação de oxidação. Para isto, o forno deve possuir aberturas apropriadas para garantir uma boa passagem do ar no forno.
- Resfriamento adequado do sistema, de tal forma que a temperatura dentro do forno possa ser controlada.
- Dimensões certas das entradas e saídas do ar e gás respectivamente.
- Formas apropriadas para alimentar o enxofre no forno.
- Aberturas para inspecionar a queima do enxofre no interior do forno.

A alimentação do forno pode ser manual ou mecânica, intermitente ou contínua. A alimentação intermitente traz a desvantagem de variar a concentração do gás, mesmo que o enxofre seja colocado fundido, DELGADO & CESAR (1977).

MARCHES (1974) recomenda também a utilização de fornos com alimentação automática do enxofre fundido, para aumentar a eficiência dos fornos e regularizar o pH do caldo.

KALATA et al (1980) descrevem a obtenção do SO_2 -gás à baixo custo, com alimentação automática do

enxofre, logo após aquecimento ao ponto de fusão, em uma câmara com serpentinas, preenchidas com vapor superaquecido. O enxofre fundido passa para o queimador, resultando em menor consumo de enxofre e uma concentração constante de SO_2 no gás.

Silva, Landa e Kiureguian¹, citados por PRIDA et al (1986), em experimentos realizados em condições industriais, concluíram que o trabalho estável do forno é indispensável para se obter uma queda adequada do pH entre o caldo misto e o sulfitado e que a adição do enxofre em intervalos longos, provoca a instabilidade na temperatura de saída do forno. PRIDA et al (1986), estudando a variação da dosagem e intervalo (tempo) de alimentação do forno, concluíram que o sistema de alimentação do enxofre tem influência tanto na variação da temperatura, como na queda do pH durante o processo. Com a diminuição do tempo de dosagem, consegue-se uma maior estabilidade na temperatura dos gases de saída do forno, um aumento significativo na queda do pH do caldo misto para o sulfitado, melhores resultados nos níveis de SO_2 no caldo sulfitado e

1. SILVA, L.S.; LANDA, J.; KINREGUIAN, S. Análises de parámetros fundamentales del proceso de sulfitación y la frecuencia de la alimentación de azufre al horno en la planta de sulfitar de la E.A. Jesús Rabi In: CONFERENCIA CIENTÍFICA, 1. Havana, 1983. Havana, Centro Universitario de Matanzas, 1983.

clarificado, menor consumo de enxofre e um açúcar de boa qualidade.

2.2.2. Anidrido Sulfuroso Líquido

O SO_2 líquido é um fluido claro, incolor, límpido, que ferve à -80°C e solidifica-se à -70°C em forma de uma massa branca, semelhante à neve. Em alguns casos, na operação de clarificação, usa-se SO_2 líquido (DEKKER, 1974).

O SO_2 líquido é obtido pela liquefação do SO_2 -gás, sob pressão em recipientes de aço e desta forma levados à usina. A utilização desta forma de SO_2 não possui as dificuldades encontradas com o SO_2 -gás, com a vantagem de um melhor controle da quantidade adicionada, pela pureza e teor constante de SO_2 no ácido, evitando também a ocorrência de sublimação nas tubulações, comuns na sulfitação gasosa (MAXWELL, 1916).

O equipamento para a adição do SO_2 líquido inclui um tanque de estocagem sob pressão e um pequeno tanque de dosagem na fábrica. O SO_2 líquido é introduzido diretamente na tubulação do caldo, através de um pequeno orifício, o caldo sulfitado passa para o tanque misturador. Este método é simples e comparativamente livre de problemas e mais facilmente adaptável à utilização do controle

automático de pH, do que o SO_2 -gás. Devido ao custo do transporte e estocagem, sua utilização só é economicamente viável em fábricas localizadas próximas às unidades produtoras de SO_2 líquido (MAC GINNIS, 1951).

EREMENKO et al (1967), estudando a queima das pedras de enxofre em dois tipos de fornos e a utilização do SO_2 líquido, concluíram que o queimador de chama incandescente é melhor e mais econômico do que o queimador rotativo, mas a sulfitação com o SO_2 líquido mostrou as seguintes vantagens:

- facilidade no controle da alimentação e do pH final;
- ausência de perda de gás para a atmosfera;
- possibilidade de adicionar SO_2 ao caldo de forma mais uniforme, com teores sempre constantes.

Segundo MEADE & CHEN (1985), quando o custo de transporte permite, o SO_2 líquido possui algumas vantagens:

- o método é comparativamente mais simples e adapta-se facilmente ao controle automático de pH;
- o resultado é uma grande redução no consumo de enxofre e do ácido sulfuroso livre;
- controle preciso da adição do SO_2 e a eliminação do forno de enxofre.

Em testes de utilização de SO_2 líquido,

iniciados na safra 85/86, na sulfitação do caldo de cana, a COPERSUCAR (1987c) avaliou que uma unidade de sulfitação que utilizasse o dióxido de enxofre líquido, substituiria todos os equipamentos convencionais atuais. Resultados iniciais mostraram também que a qualidade da matéria-prima utilizada (caldo de cana), afetou a estabilidade dos testes.

Estes estudos constataram que as principais vantagens decorrentes da utilização desse processo são:

- Redução no consumo de enxofre.
- Redução do espaço físico ocupado pelas instalações atuais.
- Redução de ambientes insalubres.
- Diminuição das perdas de SO_2 .
- Melhor controle do processo.
- Redução da corrosão nos equipamentos, estruturas, telhados, etc.

2.3. Reações químicas fundamentais

Na purificação do caldo de cana pelo processo de sulfitação emprega-se leite de cal e dióxido de enxofre (SO_2). O SO_2 -gás é produzido na própria unidade industrial, conforme já exposto anteriormente.

Há muito tempo conhecem-se suas propriedades: desinfetante, branqueadora, precipitativa, neutralizadora do excesso de cal e redutora de viscosidade (MARCHES, 1974).

Quando borbulhado em soluções aquosas, o SO_2 -gás é absorvido pela água, até alcançar o equilíbrio, segundo a reação: (MARCHES, 1974)

De acordo com a teoria da dissolução eletrolítica, as moléculas ionizam-se em íons, segundo as reações:

O grau de ionização do H_2SO_3 em íons HSO_3^- e $\text{SO}_3^{=}$ depende do pH e das constantes de ionização do ácido sulfuroso.

O leite de cal ao ser adicionado ao caldo de cana, dissocia-se também segundo a reação: (MARCHES, 1974)

O resultado da transformação total, que ocorre através de uma reação ácido-base quando se adiciona SO_2 -gás e leite de cal ao caldo de cana é a obtenção do sulfito de cálcio que se precipita:

Este é o princípio básico da clarificação de caldo de cana, por sulfodefecação. Segundo MARCHES (1974), na prática da sulfitação deve-se usar todos os meios possíveis para facilitar a cristalização do CaSO_3 e sua precipitação, visto que pela sua capacidade de adsorção, arrasta as moléculas e as partículas coloidais, purificando o caldo.

2.4. Influência do pH e da Temperatura

Como em todas as fases da fabricação do açúcar, também na clarificação do caldo pelo processo de sulfitação, o controle da temperatura e do pH deve ser muito cuidadoso, de acordo com a natureza de cada processo (PAYNE, 1974).

A destruição da sacarose e dos açúcares redutores em soluções é governada principalmente pelo pH e temperatura. A sacarose hidrolisa-se em meio ácido,

produzindo glicose e frutose, mas não é afetada em soluções alcalinas de pH alto. Os açúcares redutores permanecem inalterados em pH ácido, mas decompõem-se em soluções alcalinas. Em temperaturas abaixo de 55°C esta decomposição é pequena; se estas soluções alcalinas são expostas à temperaturas acima de 55°C, ocorre uma rápida destruição dos açúcares redutores, que resulta em ácidos e compostos coloridos (MARCHES, 1974).

As reações químicas dos não-açúcares com os agentes clarificantes, a solubilidade e a precipitação são fortemente influenciadas pelo pH e temperatura do caldo. A floculação dos colóides e a sua adsorção pelas substâncias sólidas, como os fosfatos de cálcio, a sílica, o alumínio e o ferro ocorrem por uma mudança do pH do meio. Na prática da sulfitação o pH é regulado pela adição de cal e por SO_2 ou por SO_2 e adição de cal. Conhecem-se vários níveis de pH do caldo em que se observa uma boa floculação acompanhada por um rápido assentamento do precipitado e por um caldo bem clarificado. Pode-se concluir, então, que o pH do caldo sulfitado mais favorável é tão alto quanto permita o grau de destruição dos açúcares redutores (MARCHES, 1974).

Também o pH, junto com a temperatura, pode determinar a solubilidade ou não de algumas impurezas durante o processo de sulfitação, além da influência no conteúdo de cálcio dos caldos claros obtidos por

sulfitação. O conteúdo de cálcio deve-se à formação de diferentes sais de cálcio, do pH e da temperatura sob as quais eles se formaram (JIMENEZ, 1982).

Segundo MEADE & CHEN (1985), deve-se evitar altas alcalinidades e altas temperaturas por períodos longos, pois tal alcalinidade pode resultar em decomposição e redução dos açúcares e formação de cor. Temperaturas acima de 75°C são prejudiciais e não deve exceder a 70°C até o ajuste final do pH, devendo o caldo clarificado seguir para a evaporação com pH 6,9 a 7,0.

2.5. Tecnologia

A operação de sulfitação compreende manipulações com o caldo misto, leite de cal ou sacarato de cálcio, SO_2 gasoso ou líquido, temperatura e tempo. Dentro de certos limites, cada um destes fatores é variável, podendo dar formação a numerosas combinações (MARCHES, 1974).

Uma operação de sulfitação pode ser iniciada com uma pré-sulfitação, a um pH baixo do caldo misto, seguida de uma neutralização com leite de cal. Esta é uma sulfitação ácida. Classifica-se como sulfitação neutra aquela em que durante todo o processo mantém-se o pH na neutralidade. Se temporariamente admite-se uma reação

fortemente alcalina, então tem-se uma sulfitação alcalina (MARCHES, 1974).

Segundo JIMENEZ (1982), três processos de sulfitação destacam-se na purificação do caldo:

- *Sulfitação ácida à frio*: neste método sulfita-se o caldo até obter um pH de 3,3 a 4,3 e depois alcaliniza-se à valores que garantam um pH de 6,8 a 6,9 no caldo alcalinizado. Este método tem a vantagem de realizar a sulfitação à baixas temperaturas, evitando altas taxas de inversão da sacarose.
- *Sulfitação alcalina*: na sulfitação alcalina, alcaliniza-se primeiro até um pH igual a 7,0, depois aquece até 70°C e sulfita-se até alcançar um pH entre 3,8 a 4,3; alcaliniza-se novamente até obter um caldo clarificado com pH entre 6,9 a 7,0 e aquece até 103°C antes da fase de decantação. Este método é utilizado com êxito em alguns países na purificação de caldos refratários.
- *Sulfitação e alcalinização simultânea*: neste caso o caldo é aquecido até 70°C, sulfitado e alcalinizado simultaneamente, mantendo-se o pH na faixa de 7,5. Este método possui a vantagem de evitar a inversão da sacarose devido à compensação de acidez existente entre a cal e o SO_2 .

Além desta classificação, pode-se

caracterizar a execução da operação em trabalho descontínuo ou seja, por cargas e trabalho contínuo. A tendência atual é para a aplicação de processos contínuos, completamente automáticos que comparados com o trabalho por cargas, requerem uma menor assistência e manutenção (MARCHES, 1974).

Cada método de sulfitação compreende, separadamente, as operações de adição e distribuição da cal e do SO_2 gasoso ou líquido e a mistura, no caldo, dos reativos dosados.

2.6. Sulfitadores

Para obter bons resultados na circulação, na mistura e na absorção dos gases, estes devem distribuir-se no caldo em um estado de fina divisão (MARCHES, 1974).

Diversos equipamentos podem ser empregados para sulfitar o caldo misto das moendas. Como o processo de sulfitação é, essencialmente, a absorção do SO_2 no caldo misto, utilizam-se comumente os seguintes equipamentos - torres de absorção e ejetores (JIMENEZ, 1982).

Os aparelhos de sulfitação podem ter várias formas, se a sulfitação for intermitente ou de contínua, e de acordo com a temperatura com a qual se vai sulfitar; podem ser torres ou colunas de sulfitação, ou tanques

contínuos (SPENCER & MEADE, 1967).

No Brasil, a coluna de sulfitação e, mais recentemente, os multijatos, são os aparelhos mais utilizados no processo.

A coluna de sulfitação é um aparelho de formato cilíndrico com as extremidades tronco-cônicas. Na parte inferior encontram-se a saída de caldo e a entrada de SO_2 e na parte superior a de retirada do gás e de admissão do caldo. No interior do aparelho estão as bandejas que têm a função de turbilhonar o caldo, produzindo uma maior interação do mesmo com o gás sulfuroso (DELGADO & CESAR, 1977). Segundo estes autores o seu funcionamento deixa muito à desejar pelas irregularidades operacionais, tais como desuniformidade do pH, perda de SO_2 por arraste pelo sistema de aspiração, tornando o meio impróprio para o trabalho e causando corrosão à toda estrutura metálica que está próxima e consumo excessivo de SO_2 . Entretanto, com um correto dimensionamento associado à adequados recursos técnicos, essas fases podem ser minimizadas.

O cálculo do número de bandejas em uma coluna depende da vazão de caldo e do gás, da temperatura, da pressão na coluna, teor de SO_2 nos gases, do tipo de bandeja e da eficiência global desejada (MOTA & OLIVEIRA, 1979). Em ensaios realizados em dois conjuntos de

sulfitação, com tipos e números diferentes de bandejas, planas perfuradas e cônicas perfuradas e com 19 e 05 bandejas, respectivamente, estes autores concluíram que as bandejas cônicas apresentaram uma melhor eficiência na mistura do caldo misto com o SO_2 -gás, quando se utiliza um menor número de bandejas, isto atesta ser desnecessário um número elevado de bandejas nas colunas de sulfitação para se obter uma boa mistura entre o caldo e o SO_2 gasoso.

O sulfitador com multijato vem sendo utilizado com sucesso, em substituição a coluna. Basicamente, o conjunto sulfitador é constituído por um multijato convencional, uma coluna barométrica e uma caixa receptadora fechada. O caldo misto é bombeado na cabeça do multijato, quando aspira o SO_2 proveniente do forno que entra na parte inferior do aparelho. Para o bom funcionamento do sistema, é necessário que o caldo seja enviado com uniformidade, caso contrário, ele não desempenhará seu trabalho a contento (DELGADO & CESAR, 1977).

OLIVEIRA & ROSSEL (1985), descrevem a utilização do multijato na sulfitação, afirmando a necessidade de se manter constante o fluxo de caldo misto na câmara superior do aparelho, com uma pressão de 1,0 à 1,5 kgf/cm^2 , para garantir a sucção dos gases da combustão do enxofre.. Os resultados mostram que o aparelho reduz de

20 a 30% o consumo de enxofre a um custo de equipamento 10 vezes menor do que a coluna de sulfitação. Este trabalho confirma EREMENKO et alii (1967), que afirmaram ser o multijato mais eficiente na mistura dos componentes, com um menor consumo final de enxofre.

ESPINOSA (1965) garante que o gás que sai através do respiro do tanque misturador do caldo sulfitado, na base da coluna barométrica do multijato de sulfitação está isento de SO_2 , diminuindo a corrosão dos aparelhos do setor, devido ao gás expelido para o ambiente.

Segundo JIMENEZ (1982), existe pouca informação sobre os fatores que afetam a absorção do SO_2 pelo caldo, mas pode-se afirmar, com certa regularidade e frequência, que parte do SO_2 no fluxo de gás não é absorvido pelo caldo, devido a um tempo de contato insuficiente entre o caldo e o SO_2 ; a solubilidade do SO_2 diminui rapidamente com o aumento da temperatura, ou seja, a absorção é favorecida nos caldos com temperaturas mais baixas.

O mesmo autor em estudo sobre o processo de sulfitação na fabricação de açúcar branco a partir da cana-de-açúcar, comenta que:

- a) O uso de determinada tecnologia para o processo de sulfitação é determinado pela qualidade e característica da matéria-prima em processo;
- b) Na operação do processo de sulfitação, o forno e o sulfitador utilizados são importantes porque influem diretamente na eficiência da operação e dos resultados do processo e assim como também no consumo de enxofre;
- c) Na operação do forno deve-se evitar a possível presença de SO_3 , o qual significa um consumo desnecessário de enxofre, podendo, também, ocorrer reações prejudiciais ao processo. É importante igualmente considerar a umidade, as condições gerais do ar e o volume do ar utilizado, a qualidade do enxofre empregado e do gás que se obtém;
- d) A eficiência do processo de sulfitação é determinada de uma maneira geral pela estabilidade de operação do sistema, para garantir as reações de forma correta. Moagens instáveis, afetam a eficiência e a qualidade do produto final;
- e) Como processo de absorção que é a sulfitação, o autor julga necessário estudar e conhecer melhor o processo do ponto de vista da transferência de massa e seus coeficientes, a fim de melhorar a eficiência da tecnologia utilizada, pois existe relação entre o fenômeno de absorção e o esquema de sulfitação utilizado;

- f) No consumo de enxofre do processo tem um papel essencial a eficiência, características e formas de operar o forno, assim como a matéria-prima processada; e
- g) As características e condições da matéria-prima tem um peso considerável nos resultados obtidos no processo de sulfitação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido na Usina Cresciunial S.A., no município de Leme, Estado de São Paulo, nos meses de outubro e novembro da safra açucareira 1992/93.

Os materiais (caldos e sacaratos) coletados na fábrica foram imediatamente levados ao laboratório central da Usina, onde foram aplicados os tratamentos propostos. O trabalho foi dividido em duas fases: uma chamada **completa** (FASE 1), até a obtenção do caldo clarificado e lodo, e outra **parcial** (FASE 2) até a sulfitação gasosa (fábrica) e a líquida (laboratório), conforme esquemas a seguir.

As análises do teor de sulfito dos caldos sulfitados foram realizadas no Departamento de Tecnologia Agroindustrial e Sócio-Economia Rural do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos, campus de Araras - SP.

ESQUEMA DO TRABALHO (FASE 1)

ESQUEMA DO TRABALHO (FASE 2)

3.1. Materiais

3.1.1. Caldo misto

Coletado na caixa de caldo misto, foi levado ao laboratório, colocado em béquer de 1000ml para se efetuar a operação de aquecimento, sulfitação, caleagem, aquecimento e decantação.

3.1.2. Caldo sulfitado

Coletado na válvula de amostragem da coluna do multijato de sulfitação, levado ao laboratório, resfriado para posterior análises.

3.1.3. Caldo sulfo-caleado

Coletado na caixa de dosagem, levado ao laboratório, colocado em béquer de 500ml, aquecido e posto à decantar em decantador de laboratório.

3.1.4. Ácido sulfuroso

Foi utilizado o ácido sulfuroso, P.A., produzido por Quimibras - Indústrias Químicas S.A., com dosagem de 6 a 9% de SO_2 .

3.1.5. Sacarato de cálcio

Foi utilizado o mesmo sacarato da Usina, preparado com xarope à 60º Brix e leite de cal à 20ºBrix na proporção de 7:1 em volume, respectivamente. Coletado na saída da caixa de alimentação para a dosagem.

3.1.6. Anidrido sulfuroso gasoso (SO_2 -gás)

Obtido na fábrica, através da queima do enxofre elementar, em forno rotativo de alimentação manual e câmara de combustão com resfriamento a água.

O enxofre elementar com aproximadamente 99% de pureza é adquirido pela Usina através da Copersucar, a qual realiza os testes de qualidade do produto.

3.1.7. Decantador

Decantador de laboratório para testes de clarificação, marca Tecnal, modelo TE 033; que se compõe de uma cuba de vidro temperado, capacidade de 10 litros, com 12 provetas de 250ml, resistência elétrica para aquecimento, termostato para controle da temperatura e hélice para promover a circulação da água.

3.2. Métodos

3.2.1. Métodos tecnológicos

3.2.1.1. Sulfitação gasosa

Este tratamento, chamado de tratamento II,

constituiu-se no próprio procedimento normal da Usina. O caldo da cana-de-açúcar é obtido pela passagem da mesma, por um tandem de moagem de 5 ternos, com embebição composta. O caldo extraído é peneirado para a retirada do material em suspensão, em peneiras tipo DSM e enviado à caixa de caldo misto, após o que é aquecido à 65°C e misturado ao SO_2 -gás, em sulfizador tipo multijato até $\text{pH } 4,0 \pm 0,2$, valor este que sofre variações em função do pH do caldo misto.

Este caldo, agora denominado sulfitado, vai até a caixa de dosagem recebendo o sacarato de cálcio na saída da bomba até $\text{pH } 7,0 \pm 0,1$, valor este controlado automaticamente. O caldo agora denominado sulfo-caleado, é aquecido até 100-105°C e enviado aos clarificadores contínuos para decantação, onde se obtém o caldo clarificado e o lodo.

Para este tratamento, seguindo a sequência da fábrica, coletou-se uma amostra de caldo sulfitado e de caldo sulfo-caleado, imediatamente levados ao laboratório. O caldo sulfitado foi colocado em bquer de 500ml e resfriado para análises de brix, pH, cinzas e teor de sulfito.

Uma amostra de 500ml do caldo sulfo-caleado, colocado em bquer de 1000ml, vedado com pires refratário, foi aquecida em aquecedor elétrico de chapa, marca

Fisaoton, modelo 503, até ebulição, com agitação periódica, transferido para provetas de vidro de 250ml e posto a decantar em decantador de laboratório, durante 120 minutos.

Após a decantação, anotou-se o volume de lodo formado e do caldo clarificado, pipetou-se com auxílio de pipetador automático para erlenmeyer de vidro de 500ml, resfriado e analisado para pol, brix, pH, cor e turbidez.

O aquecimento do caldo sulfo-caleado da fábrica no laboratório, teve o objetivo de manter as mesmas condições de procedimento dos dois tratamentos sem utilização de qualquer auxiliar de clarificação, para que a variável principal a ser testada fosse o tipo de anidrido sulfuroso (SO_2) utilizado.

3.2.1.2. Sulfitação líquida

Este tratamento chamado de tratamento I, procurou reproduzir as condições de processo da Usina.

O caldo misto, coletado na caixa de caldo, foi levado ao laboratório e dividido em 2 amostras; uma de 500ml, colocada em bquer de 1000ml, vedada com pires refratário, aquecida até 65°C em aquecedor elétrico de chapa, a outra amostra de 300ml colocada em bquer de 500ml foi resfriada para posterior análise de pol, brix, pH e cinzas.

O caldo misto à 65°C foi retirado do aquecedor e sob agitação e controle de pH em potenciômetro marca Metrohm Hereson, modelo E520, adicionou-se ácido sulfuroso P.A. através de bureta de 50ml, até $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$, anotando-se o volume gasto de ácido. Uma amostra de 50ml, retirada neste momento e posteriormente resfriada, foi analisada para brix, cinzas e teor de sulfito.

Ainda sob agitação, adicionou-se sacarato de cálcio para neutralização do caldo, até $\text{pH } 7,0 \pm 0,1$. Este caldo, agora denominado sulfo-caleado, foi levado novamente ao aquecedor, vedado com pires refratário e aquecido até ebulição, com agitação periódicas. A sequência dos processos utilizados deste ponto até a decantação foi a mesma utilizada no tratamento II.

Um volume de 30ml dos caldos sulfitados foram colocados em frascos de vidros vedados, congelados para posterior análise de teor de sulfito.

3.2.2. Métodos analíticos

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizaram-se as seguintes determinações:

- a) Pol do caldo: pelo método de Schmitz sem diluição, em sacarímetro automático Schmidt-Haensch segundo, MEADE & CHEN (1985).

- b) Brix refratométrico: em refratômetro digital A.O., modelo 10471 com correção de temperatura, segundo SCHNEIDER (1979).
- c) pH: em potenciômetro automático com correção de temperatura, segundo metodologia da Association of Hawaiian Sugar Technologists, in PAYNE (1968).
- d) Cinzas condutimétricas: determinadas por condutimetria no refinômetro de Buse-Tödt-Gollnow, conforme proposto por BROWNE & ZERBAN (1941).
- e) Teor de sulfito: método da para-rosanilina, conforme metodologia proposta por ZAGO et al (1989).
- f) Cor (índice de atenuação de materiais em processo): segundo metodologia recomendada por ICUMSA, in SCHNEIDER (1979).
- g) Turbidez: metodologia recomendada por ICUMSA, in SCHNEIDER (1979).

3.2.3. Métodos estatísticos

O delineamento estatístico experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com dois tratamentos, cada amostra constituiu-se um bloco¹. A análise de variância pelo teste F e a comparação das médias

¹Segundo orientação da Profª Clarice Garcia Borges Demétrio do Depto de Matemática e Estatística da ESALQ.

pelo teste de Tukey ao nível de 5% e 1% de probabilidade.

A relação entre o teor de sulfito do caldo sulfitado e o consumo de ácido sulfuroso e do enxofre, transformados em SO_2 em g/l., foi verificada através de uma análise de regressão linear múltipla para ensaio em blocos:

$$Y = f(X_1, X_2)$$

onde: Y = teor de sulfito

X_1 = consumo de SO_2 g/l

X_2 = diferença entre o pH do caldo misto e o do caldo sulfitado.

3.3. Cálculos tecnológicos

3.3.1. Pureza ao refratômetro do caldo misto e do caldo clarificado

A pureza aparente refratométrica foi calculada conforme a seguinte fórmula:

$$\text{Pureza ap. refratométrica} = \frac{\text{Pol do caldo} \times 100}{\text{Brix refratométrico do caldo}}$$

3.3.2. Consumo de anidrido sulfuroso (SO_2 g/l)

Do volume do ácido sulfuroso (H_2SO_3) e do enxofre (S), transformado em anidrido sulfuroso (SO_2) após sua queima, obteve-se a quantidade de SO_2 g/l de caldo, para tornar possível a comparação do consumo de material para a sulfitação do caldo da cana.

a) Ácido Sulfuroso

Como se tem o volume de ácido gasto na sulfitação e a densidade ($d = m/v$) do ácido é 1,04 e a porcentagem média de SO_2 no ácido como em 7,5% (título), calculou-se o consumo de SO_2 g/l de caldo para se atingir o pH 4,0 recomendado para o processo, através da equação:

$$\text{SO}_2 \text{ g/l} = \frac{\text{Vol. H}_2\text{SO}_3 \text{ gasto} \times \text{densidade} \times \text{mol SO}_2 \times 0,075}{\text{mol H}_2\text{SO}_3}$$

b) Enxofre

Na combustão do enxofre para obtenção do anidrido sulfuroso tem-se:

Segundo HUGOT (1977) a porcentagem média de SO_2 contida nos gases da combustão do enxofre é de 14%. Com o peso de enxofre consumido por litro de caldo na Usina, calculou-se o valor de SO_2 g/l de caldo pela equação:

$$\text{SO}_2 \text{ g/l} = \text{peso do enxofre} \times 2 \times 0,14.$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os resultados obtidos nos dois tratamentos para os parâmetros analisados e calculados.

4.1. Brix refratométrico

Porcentagem de sólidos solúveis em peso, determinada em refratômetro, por escala de açúcar direta ou por referência em tabelas de índice de refração e porcentagem de sacarose (MEADE & CHEN, 1985).

Os resultados do brix refratométrico são mais próximos dos sólidos reais dissolvidos porque são menos afetados pelos sólidos suspensos que o brix areométrico. Com este valor pode-se avaliar a diluição de uma solução açucarada. O brix também está relacionado com a pureza do caldo, no qual é utilizado para cálculo.

Na Tabela 1 tem-se os valores de brix refratométrico do caldo misto, sulfitado e clarificado de cada amostra para os dois tratamentos efetuados.

Tabela 1. Valores de brix refratométrico do caldo

Amostra	Caldo misto	Caldo sul-fitado I	Caldo sul-fitado II	Caldo cla-rificado I	Caldo cla-rificado II
1	15,3	15,0	15,6	15,2	14,0
2	14,2	14,0	14,1	-	-
3	13,9	13,7	13,9	13,7	12,1
4	14,7	14,6	14,7	-	-
5	15,1	14,6	14,6	-	-
6	13,9	14,3	13,8	12,3	14,1
7	14,3	14,1	14,2	-	-
8	13,3	13,3	14,2	-	-
9	14,8	14,7	14,5	15,5	13,1
10	15,2	15,6	15,2	-	-
11	15,0	15,0	15,0	-	-
12	14,1	13,5	14,2	14,3	14,0
13	13,2	13,2	13,2	14,4	13,2
14	12,6	12,2	12,4	-	-
15	11,7	12,6	12,3	-	-
16	13,5	13,3	13,0	14,2	15,1
17	13,1	13,3	13,5	-	-
18	14,0	13,5	14,4	14,7	13,5
19	13,9	13,6	13,4	14,2	12,7
20	13,4	13,1	13,6	-	-
21	13,6	13,5	14,0	14,2	11,8
22	15,0	14,9	15,1	15,3	13,2
23	14,3	14,2	14,5	-	-
Média	14,0	14,1	13,9	14,4	13,4

A análise de variância foi feita comparando-se os valores de Brix do caldo misto com os sulfitados e depois com os clarificados.

4.1.1. Brix refratométrico do caldo misto e sulfitado

A análise de variância apresentada no Quadro 1 mostrou não haver significância entre os valores de Brix dos caldos em questão. O coeficiente de variação obtido foi de 1,81% e as médias, de acordo com o teste de Tukey, foram de 14,00% para o caldo misto e 14,06% para o caldo sulfitado I e de 13,90% para o caldo sulfitado II, as quais não diferem estatisticamente entre si, visto que a d.m.s. a 5% foi de 0,1813 e a 1% de 0,2299.

Estes valores mostram que não se constatou nenhuma diluição do caldo misto devido a adição do ácido sulfuroso.

Quadro 1. Análise de variância, para Brix do caldo misto e sulfitados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	2	0.2889851	0.1444926	2.2510	0.11541
BLOCOS	22	46.1695675			
RESÍDUO	44	2.8242486	0.0641897		
TOTAL	68	49.2829012			

MÉDIA GERAL = 13.989

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 1.811%

4.1.2. Brix refratométrico dos caldos mistos e clarificados

A análise de variância para brix do caldo misto, com os clarificados I e II mostrou que o valor do F é significativo ao nível de 5% e as médias de acordo com o teste de Tukey não diferem entre si ao nível de 1%, mas o caldo clarificado I difere do clarificado II ao nível de 5%, mas ambos não diferem do caldo misto. Os valores médios encontrados foram de 14,36% para o clarificado I; 14,11% para o misto e 13,35% para o clarificado II, conforme pode ser observado no Quadro 2. A d.m.s. a 5% foi de 0,8287 e a 1% de 1,0741.

Quadro 2. Análise de variância, para brix do caldo misto e clarificados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	2	6.1769675	3.0884837	5.2393*	0.01459
BLOCOS	10	9.2521227			
RESÍDUO	20	11.7896967	0.5894848		
TOTAL	32	27.2187868			

MEDIA GERAL = 13.939

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 5.508%

Como o brix refratométrico dá a % de sólidos dissolvidos no caldo, estes valores indicam que ocorreu um aumento de substâncias dissolvidas no caldo clarificado I ao contrário do clarificado II, que foi reduzido em relação ao caldo misto. Estes valores estão relacionados com os outros parâmetros estudados como pol, pureza, cinzas e volume de lodo, analisados mais adiante.

4.2. Pol do caldos

Define-se pol como o valor determinado por polarização simples e direta de uma solução de peso normal em sacarímetro (MEADE & CHEN 1985). O valor obtido é considerado como um valor aproximado do teor de sacarose em virtude da presença de impurezas que afetam os resultados. Pol é então a porcentagem, em peso, de sacarose aparente contida em uma solução açucarada.

Os valores de pol, relacionam-se diretamente com o brix da solução e juntos são utilizados no cálculo de pureza. Na Tabela 2 são mostrados os valores obtidos para pol do caldo misto, clarificados I e II.

Tabela 2. Valores de Pol do caldo.

Amostra	Caldo misto	Caldo clarificado I	Caldo Clarificado II
1	12,734	13,139	11,773
2	12,152	-	-
3	11,108	11,441	10,369
4	12,231	-	-
5	12,467	-	-
6	11,422	12,122	10,683
7	12,096	-	-
8	10,737	-	-
9	12,056	12,620	10,882
10	12,875	-	-
11	12,924	-	-
12	11,203	11,655	11,372
13	9,640	10,492	9,856
14	9,738	-	-
15	10,050	-	-
16	11,522	12,091	12,791
17	10,991	-	-
18	11,958	11,528	9,952
19	11,624	11,940	10,046
20	10,557	-	-
21	11,199	11,800	9,606
22	12,044	12,736	10,791
23	11,302	-	-
Média	11.506	11.960	10.739

Na análise de variância destes parâmetros, conforme Quadro 3, o valor F é significativo para os níveis

de 5% e 1%, o coeficiente de variação foi de 4,78% e as médias de acordo com o teste de Tukey são diferentes aos níveis de 5% e 1% do caldo clarificado II para os caldos misto e clarificado I, que não diferem entre si. As médias encontradas foram de 11,96% para o caldo clarificado I, 11,500% para o misto e 10,74% para o clarificado II. A d.m.s. foram: a 5% = 0,5876 e a 1% = 0,7616.

Quadro 3. Análise de variância, para pol do caldo misto e clarificados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	2	8.3779433	4.1889717	14.1353**	0.00030
BLOCOS	10	14.4381832			
RESÍDUO	20	5.9269772	0.2963489		
TOTAL	32	28.7431037			

MÉDIA GERAL = 11.400

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 4.775%

Estas diferenças na pol do caldo clarificado II e do caldo misto podem ser devidas à mudança de rotação dos açúcares redutores, neste caso ocasionando uma diminuição na polarização do caldo clarificado.

4.3. Pureza aparente do caldo

Basicamente, a pureza de um produto de açúcar é o açúcar-de-cana que contém, em porcentagem sobre a matéria sólida, ou seja, como o açúcar pode ser expresso em pol e o conteúdo de sólidos solúveis em brix, tem-se que pureza é a relação entre estes valores (MEADE & CHEN, 1985). A pureza expressa a qualidade dos produtos em processo nas usinas de açúcar.

Os dados obtidos de pureza aparente para os caldos misto e clarificado I e II encontram-se na Tabela 3. Na análise deste parâmetro não foram encontradas diferenças estatísticas entre os valores dos tratamentos, como pode ser observado no Quadro 4 de análise de variância. O coeficiente de variação foi de 5,07% e as médias de 83,48% para o caldo clarificado I, 81,48% para o misto e 80,48% para o clarificado II, que não diferem entre si (d.m.s., à 5% = 4,4762; à 1% = 5,8015).

Os valores de pureza aparente, apesar de não apresentarem diferenças estatísticas, mostram que o caldo clarificado I é de melhor qualidade para o processo, que o clarificado II, apresentando uma pureza 3,01 a mais, podendo considerar como uma maior recuperação potencial de açúcar durante a cristalização no processo de cozimento.

Tabela 3. Valores de pureza aparente do caldo.

Amostra	Caldo misto	Caldo clarificado I	Caldo clarificado II
1	83,228	86,442	84,089
2	85,581	-	-
3	79,917	83,511	85,695
4	83,205	-	-
5	82,561	-	-
6	82,172	98,552	75,764
7	84,586	-	-
8	80,731	-	-
9	81,463	81,422	83,069
10	84,701	-	-
11	86,159	-	-
12	79,454	81,502	81,266
13	73,031	72,864	74,663
14	77,285	-	-
15	85,894	-	-
16	85,348	85,147	84,708
17	83,900	-	-
18	85,411	78,419	73,721
19	83,628	84,088	79,106
20	78,785	-	-
21	82,342	83,098	81,404
22	80,295	83,244	81,750
23	79,036	-	-
Média	82.118	83.481	80.476

Quadro 4. Análise de variância, para pureza do caldo misto e clarificados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA					
C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	2	51.4758393	25.7379196	1.4967	0.24707
BLOCOS	10	332.0019342			
RESÍDUO	20	343.9361221	17.1968061		
TOTAL	32	727.4138955			

MÉDIA GERAL = 81.812

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 5.069%

4.4. Cinzas condutimétricas % caldo

Cinza condutimétrica é a medida da concentração de sais solúveis ionizados presentes em uma solução açucarada. Destacam-se entre eles os de potássio, sódio, ferro e algumas formas de silicatos (COPERSUCAR, 1987a).

Na Tabela 4 encontram-se os valores de cinzas para os caldos misto e sulfitado I e II. A análise de variância (Quadro 5) mostrou que existe diferença estatística entre os tratamentos, sendo o coeficiente de variação de 6,65%. As médias de 0,43% para caldo sulfitado II, 0,39% para sulfitado I e de 0,38% para o misto, dadas pelo teste de Tukey, evidenciando a diferença entre os caldos sulfitados I e II, e do sulfitado II e o misto. O

caldo misto não difere do sulfitado I, pelo confronto com os valores da d.m.s. (a 5% = 0,0190 e a 1% = 0,0241).

A adição dos reagentes nos processos de clarificação, a mudança do pH do meio, aumentam o teor de cations e ânions dissociados do caldo, influenciando no processo de solubilização das substâncias e no aumento do valor de cinzas. Apesar de não existir uma diferença estatística, o teor de cinzas do caldo sulfitado I é maior do que o apresentado pelo caldo misto. Pode-se supor que o SO_2 na forma gasosa provocou maior reação entre componentes do caldo, mas que produziu um caldo clarificado de menor pureza, o que não é desejável para a recuperação da sacarose, como visto no item 4.3.. Estes sais solúveis com a adição do sacarato de cálcio sedimentam-se arrastando uma maior porcentagem de sacarose no lodo, que poderá não ser recuperado na filtração, diminuindo a pureza do caldo clarificado.

Tabela 4. Valores de cinzas condutimétricas (% caldo).

Amostra	Caldo misto	Caldo sulfitado I	Caldo sulfitado II
1	0,322	0,323	0,306
2	0,337	0,292	0,353
3	0,387	0,393	0,371
4	0,398	0,447	0,452
5	0,438	0,482	0,450
6	0,473	0,504	0,479
7	0,459	0,499	0,497
8	0,424	0,444	0,495
9	0,411	0,395	0,444
10	0,492	0,520	0,565
11	0,543	0,554	0,558
12	0,350	0,290	0,426
13	0,353	0,349	0,401
14	0,312	0,342	0,380
15	0,345	0,356	0,391
16	0,316	0,338	0,379
17	0,297	0,313	0,430
18	0,331	0,359	0,451
19	0,356	0,371	0,438
20	0,351	0,415	0,386
21	0,360	0,366	0,372
22	0,313	0,331	0,351
23	0,368	0,384	0,403
Média	0.380	0.394	0.425

Quadro 5. Análise de variância, para cinzas % caldo misto e sulfitados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA					
C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	2	0.0247823	0.0123912	17.5332**	0.00003
BLOCOS	22	0.2805382			
RESÍDUO	44	0.0310959	0.0007067		
TOTAL	68	0.3364164			

MÉDIA GERAL = 0.399

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 6.652%

4.5. Consumo de ácido sulfuroso e enxofre na sulfitação

O processo de sulfitação compreende a adição de SO_2 , obtido da queima do enxofre elementar na forma gasosa ou líquida. O ácido sulfuroso (H_2SO_3), considerado uma solução, também é uma forma de se adicionar SO_2 ao caldo. Para a comparação do consumo dos dois produtos, estes foram transformados em SO_2 g/litro de caldo, conforme a Tabela 5.

A análise de variância (Quadro 6) mostrou haver diferença entre as médias e o coeficiente de variação foi de 17,47%. As médias pelo teste de Tukey foram de 0,58 SO_2 g/l para o ácido sulfuroso e 0,12 g/l para o enxofre (SO_2 gasoso) e diferem entre si para valores transformados

em raiz quadrada ($X + 0$), para a d.m.s. a 5% igual a 0,5899 e a 1% igual a 0,0802.

Mesmo considerando o teor de SO_2 dos produtos, 14% para o gás e 7,5% para o ácido, a diferença entre os dois permanece, provavelmente devido à baixa dissolução do SO_2 em soluções saturadas (ácido sulfuroso) em temperaturas mais elevadas, conforme MARCHES (1974).

4.6. Teor de sulfito do caldo sulfitado

Os teores de sulfito ou SO_2 obtidos nas análises, dão uma idéia da quantidade absorvida e ou que reagiu com os componentes de um caldo, ou que permanecem no açúcar e no mel final. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.

A análise de variância (Quadro 7), mostra que não há diferença entre os tratamentos, sendo o coeficiente de variação de 29,62%, e as médias obtidas no teste de Tukey de 475,89mg SO_2 /l para sulfitado II e de 456,34 mg SO_2 /l para o sulfitado I, não diferem entre si, apesar da variação no teor de sulfito entre as amostras, possivelmente devido a variação do pH do caldo misto e do sulfitado. A d.m.s. a 5% foi de 84,4872 e a 1% de 114,8565.

Tabela 5. Consumo de ácido sulfuroso e enxofre, e valores transformados em SO_2 g/l de caldo e teor de sulfito em mg/l.

Amos- tra	Tratamento I			Tratamento II		
	Ácido sulf. ml/l	SO_2 g/l	Teor de sulfito mg/l	Enxofre g/l	SO_2 g/l	Teor de sulfito mg/l
1	8,8	0,536	550,680	0,425	0,119	36,054
2	8,0	0,487	634,354	0,425	0,119	474,490
3	10,6	0,645	685,374	0,425	0,119	490,136
4	11,6	0,706	726,531	0,425	0,119	747,959
5	14,4	0,877	727,211	0,425	0,119	548,980
6	13,8	0,840	664,261	0,425	0,119	526,460
7	8,2	0,499	709,966	0,425	0,119	578,351
8	10,4	0,633	570,790	0,425	0,119	471,821
9	12,2	0,743	609,966	0,425	0,119	726,117
10	11,6	0,706	748,110	0,425	0,119	796,220
11	14,2	0,864	368,198	0,425	0,119	324,735
12	6,6	0,402	273,322	0,403	0,113	315,548
13	4,0	0,244	181,802	0,403	0,113	418,551
14	7,0	0,426	306,184	0,403	0,113	453,003
15	6,0	0,365	317,138	0,403	0,113	423,322
16	6,4	0,390	314,162	0,403	0,113	475,820
17	5,0	0,304	175,475	0,419	0,117	550,259
18	11,6	0,706	384,111	0,419	0,117	560,276
19	10,4	0,633	277,375	0,419	0,117	560,622
20	14,8	0,901	357,686	0,419	0,117	546,978
21	5,8	0,353	184,132	0,419	0,117	83,967
22	8,8	0,536	336,860	0,419	0,117	427,273
23	15,6	0,950	392,140	0,419	0,117	408,595
Média	9.8	0.598	456.340	0.419	0.117	475.893

Quadro 6. Análise de variância, para consumo de SO_2 g/l dos caldos sulfitados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	1	2.0153494	2.0153494	216.9255**	0.00001
BLOCOS	22	0.2164707			
RESÍDUO	22	0.2043914	0.0092905		
TOTAL	45	2.4362115			

MEDIA GERAL = 0.551

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 17.466%

Quadro 7. Análise de variância, para teor de sulfito (SO_2 mg/l) dos caldos sulfitados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	1	4396.71811	4396.71811	0.2307	0.64052
BLOCOS	22	1138483.41953			
RESÍDUO	22	419291.53033	19058.70592		
TOTAL	45	1562171.66798			

MEDIA GERAL = 466.116

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 29.618%

4.7. Relação entre o consumo de ácido sulfuroso e enxofre, teor de sulfito e pH dos caldos.

Teoricamente o teor de sulfito do caldo está relacionado com o consumo do produto, ácido sulfuroso ou enxofre e a queda de pH entre o caldo misto e o sulfitado até o valor requerido pelo processo.

Para estudar esta relação fez-se a análise

de variância através de uma regressão linear múltipla, estando os valores utilizados apresentados nas Tabelas 5 e 6. A análise de variância foi feita para os dois tratamentos separadamente.

Tabela 6. Valores de pH dos caldos.

Amos- tra	caldo misto	caldo sul- fitado I	caldo sul- fitado II	caldo cla- rificado I	caldo cla- rificado II
1	5,3	4,0	5,0	7,0	6,9
2	5,3	4,1	4,4	-	-
3	5,3	4,0	4,1	6,9	7,0
4	5,3	4,0	4,1	-	-
5	5,2	4,0	4,2	-	-
6	5,1	4,0	4,3	7,2	7,0
7	5,3	4,0	4,1	-	-
8	4,7	4,0	4,2	-	-
9	5,2	4,0	4,0	6,9	7,4
10	5,3	4,0	3,8	-	-
11	5,4	4,0	4,2	-	-
12	5,0	4,0	3,7	7,5	7,0
13	4,6	4,0	4,0	6,8	7,4
14	5,3	4,0	4,0	-	-
15	5,1	4,0	3,7	-	-
16	5,1	4,0	3,2	6,6	6,6
17	4,5	3,9	2,4	-	-
18	5,3	4,0	3,3	7,0	6,8
19	4,9	4,0	3,3	7,2	6,9
20	4,9	4,0	3,5	-	-
21	4,6	4,0	4,5	7,3	6,9
22	5,1	4,0	4,0	7,2	6,1
23	4,9	4,0	3,7	-	-
Média	5.1	4.0	3.9	7.1	6.9

No Quadro 8 tem-se a análise para o Tratamento I. O coeficiente de determinação é de 0,53, portanto, 53,1% dos valores são explicados pela regressão e o teste t é significativo para a variável X_1 (SO_2 g/l) ao nível de 5% e para X_2 (pH) aos níveis de 5% e 1%.

Quadro 8. Análise de variância, da regressão linear múltipla, para a variação do teor de sulfito (SO_2)
Tratamento I

Transformação da variável teor de SO_2 segundo raiz quadrada de (X+0).

Transformação da variável SO_2 g/l segundo raiz quadrada de (X+0).

Variável pH não transformada.

Variável dependente : teor SO_2 .

Análise parcial do modelo $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2$

ANÁLISE DE VARIANCIA

C.VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
REGRESSÃO	2	265.2852817	132.6426409	11.3089	0.00076
RESÍDUO	20	234.5818659	11.7290933		
TOTAL	22	499.8671476			
COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO = 0.5307116					

VARIÁVEL	PARAMETRO ESTIMADO	ERRO PADRÃO
	$B_0 = 1.594953$	4.3126662
$X_1 = \text{SO}_2$ g/l	$B_1 = 13.010850$	5.8299445
$X_2 = \text{pH}$	$B_2 = 8.740797$	3.0580875

continua

continuação

INTERV. CONFIANÇA 5%		INTERV. CONFIANÇA 1%		VALOR t	PROB. > t
EXT. INF.	EXT. SUP.	EXT. INF.	EXT. SUP.		
-7.4185	10.6084	-10.6530	13.8429	0.3698	0.71586
0.8263	25.1954	-3.5462	29.5679	2.2317	0.03527
2.3494	15.1322	0.0558	17.4258	2.8583	0.00948

A análise de variância para o Tratamento II, encontra-se no Quadro 9.

Quadro 9. Análise de variância, da regressão linear múltipla, para a variação do teor de sulfito (SO_2)
Tratamento II

Transformação da variável teor de SO_2 segundo raiz quadrada de (X+0).

Variável SO_2 g/l não transformada.

Variável pH não transformada.

Variável dependente : Teor SO_2 .

Análise parcial do modelo $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2$

ANÁLISE DE VARIANCIA

C.VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB. > F
REGRESSÃO	2	194.3722700	97.1961350	5.3154	0.01390
RESÍDUO	20	365.6744503	18.2837225		
TOTAL	22	560.0467204			

COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO = 0.3470644

VARIÁVEL	PARAMETRO ESTIMADO	ERRO PADRÃO
	$B_0 = 13.957767$	5.1602074
$X_1 = \text{SO}_2 \text{ g/l}$	$B_1 = 3.913523$	37.7577205
$X_2 = \text{pH}$	$B_2 = 5.794399$	1.7986889

continua

continuação

INTERV. CONFIANÇA 5%		INTERV. CONFIANÇA 1%		VALOR t	PROB. > t
EXT. INF.	EXT. SUP.	EXT. INF.	EXT. SUP.		
3.1729	24.7426	-0.6972	28.6128	2.7049	0.01309
-75.0001	82.8272	-103.3184	111.1454	0.1036	0.91508
2.0351	9.5537	0.6861	10.9027	3.2215	0.00446

O coeficiente de determinação foi de 0,35, portanto 34,70%, e o teste t não significativo para a variável X_1 e significativo para a variável X_2 aos níveis de 5% e 1%.

Como o coeficiente de determinação é muito baixo e a diferença entre os valores observados e os estimados grandes, não se pode explicar a relação proposta, entre o teor de sulfito do caldo, o consumo de SO_2 (ácido sulfuroso) ou enxofre e, a diferença de pH entre o caldo misto e o sulfitado. Este valor parece ter relação com o teor de sulfito do caldo sulfitado.

4.8. Consumo de Sacarato de Cálcio.

A neutralização do caldo sulfitado é feita com sacarato de cálcio até pH $7,0 \pm 0,2$. No tratamento I o consumo em ml/l de caldo foi obtido em laboratório, mas no tratamento II, que corresponde aos dados da fábrica, os valores são médias de consumo. (Tabela 7).

Tabela 7. Consumo de sacarato de cálcio em mililitros por litro de caldo.

AMOSTRA	VOLUME DE SACARATO	
	TRATAMENTO I	TRATAMENTO II
1	17.556	26.4
2	-	-
3	18.445	26.4
4	-	-
5	-	-
6	16.444	26.4
7	-	-
8	-	-
9	20.222	26.4
10	-	-
11	-	-
12	15.999	26.4
13	22.222	26.4
14	-	-
15	-	-
16	19.999	26.4
17	-	-
18	21.333	26.4
19	11.556	26.4
20	-	-
21	15.111	26.4
22	15.111	26.4
23	-	-
Média	17.636	26.4

Na ausência de valores reais da Usina, não se efetuou a análise estatística deste parâmetro. Através

da média dos valores, pode-se dizer que no tratamento I o consumo é menor e, portanto, tem-se um menor consumo de cal no processo; deve-se levar em consideração também que a adição do sacarato de cálcio na indústria é feita no caldo sulfitado, que nesta fase já recebeu a adição do caldo dos filtros rotativos que retornam ao processo de clarificação.

4.9. Volume de Lodo

O lodo compõem-se predominantemente, de não açúcares presentes no caldo de cana, separados durante o processo de clarificação. O volume é função de todos os fatores da purificação do caldo, a qualidade da matéria-prima e reagentes, tempo, temperatura e equipamentos utilizados. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 8.

No Quadro 10 é apresentada a análise de variância, que mostrou ser significativa, portanto existe diferença entre os tratamentos. O coeficiente de variação apresentado foi de 15,39% e as médias pelo teste de Tukey de 84,91 ml para o clarificado I e de 48,36 ml para o clarificado II, sendo a d.m.s. à 5% de 9,7431 e à 1% de 13,8568.

Este valor corresponde ao volume de lodo em mililitros obtidos em proveta de 250ml do decantador. O caldo tratado com o ácido sulfuroso proporcionou um volume

Tabela 8. Valores de volume de lodo em 250ml de caldo, índice de atenuação (cor) e turbidez dos caldos clarificados.

Amostra	Tratamento I			Tratamento II		
	Volume lodo ml	Cor a_{420}	Turbidez	Volume lodo ml	Cor a_{420}	Turbidez
1	38	73,522	1,310	102	88,651	6,200
2	-	-	-	-	-	-
3	38	75,298	1,670	84	78,470	0,731
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	42	97,103	0,319	100	87,214	0,320
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	52	100,740	0,040	88	87,556	0,050
10	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-
12	68	88,950	0,290	98	94,795	1,760
13	56	156,868	2,740	86	131,292	0,670
14	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
16	40	100,866	0,290	74	78,834	0,480
17	-	-	-	-	-	-
18	52	65,603	1,490	90	68,140	0,570
19	46	87,223	0,440	68	71,467	0,340
20	-	-	-	-	-	-
21	48	82,481	0,850	76	72,432	2,060
22	52	86,365	0,210	68	101,193	4,750
23	-	-	-	-	-	-
Média	48.4	92.274	0.877	84.9	87.277	1.630

Quadro 10. Análise de variância, para volume de lodo.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	1	7345.6363636	7345.6363636	69.8013	0.00005
BLOCOS	10	1261.0909091			
RESÍDUO	10	1052.3636364	105.2363636		
TOTAL	21	9659.0909091			

MEDIA GERAL = 66.636

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 15.395%

de lodo menor, aparentemente mais compacto, sendo o caldo clarificado de maior pureza que o tratamento com o SO₂-gás, isto pode significar que as substâncias formadas são mais pesadas e não arrastaram a sacarose, diminuindo a perda da mesma e melhorando a recuperação no setor de cozimento.

4.10. índice de atenuação (cor) do caldo clarificado

A cor dos caldos, xaropes e outros materiais influem na qualidade do açúcar, sendo necessário a sua determinação para o melhor controle do processo. Basicamente os compostos coloridos são provenientes de pigmentos da própria cana-de-açúcar, compostos derivados da reação de ferro com polifenóis, substâncias coloridas contendo nitrogênio e derivados de produtos de condensação

de açúcares redutores com amino-compostos (COPERSUCAR, 1987b).

A eliminação destes compostos é um dos objetivos da clarificação do caldo de cana, pois a cor do caldo clarificado vai influenciar a cor do açúcar produzido. Na Tabela 8 foram apresentados os valores obtidos para cor do caldo clarificado. Para este parâmetro não foram encontradas diferenças estatísticas nos valores dos tratamentos, conforme apresentado no Quadro 11 da análise de variância. O coeficiente de variação foi de 11,10%. As médias apresentadas pelos tratamentos foram de 92,27 para o clarificado I e de 87,28 para o clarificado II e a d.m.s. à 5% = 9,4621 e à 1% = 13,4572.

4.11. Turbidez do caldo clarificado

A turbidez do caldo clarificado é considerada uma boa indicação da eficiência da clarificação. A quantidade de material em suspensão que permanece depende da qualidade do caldo e das condições do processo, PAYNE (1974).

Os valores obtidos para turbidez encontram-se na Tabela 8. A análise de variância e o teste de Tukey (Quadro 12), para as médias dos tratamentos mostrou não haver diferença estatística entre eles. O

Quadro 11. Análise de variância, para cor dos caldos clarificados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	1	137.3709409	137.3709409	1.3840	0.26616
BLOCOS	10	8042.0393617			
RESÍDUO	10	992.5350242	99.2535024		
TOTAL	21	9171.9453269			

MÉDIA GERAL = 89.775

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 11.097%

coeficiente de variação foi de 123,54% e as médias de 1,63 para o caldo clarificado II e 0,88 para o clarificado I e a d.m.s. à 5% igual a 1,4709 e à 1% de 2,0920.

Quadro 12. Análise de variância, para turbidez dos caldos clarificados.

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA

C VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB.>F
TRATAM	1	3.1177964	3.1177964	1.2998	0.28071
BLOCOS	10	23.8879689			
RESÍDUO	10	23.9861638	2.3986164		
TOTAL	21	50.9919291			

MÉDIA GERAL = 1.253

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO = 123.540%

Apesar de não haver diferença estatística entre os tratamentos, na prática os valores mostram que a sulfitação com o ácido sulfuroso produz um caldo clarificado mais límpido, com o lodo menos volumoso e com pouco material em suspensão, que possivelmente levará a um açúcar final de melhor qualidade.

Novos trabalhos deverão ser realizados com diferentes temperaturas do caldo misto para analisar se é viável ou não a sulfitação com o ácido sulfuroso.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e na discussão pode-se concluir:

- A utilização do ácido sulfuroso para substituir o enxofre elementar na operação de sulfitação produziu um caldo clarificado de menor cor, de maior pureza e com um volume de lodo menor. Estes resultados poderão levar à produção de açúcar de melhor qualidade final.
- O consumo do ácido sulfuroso foi maior do que o enxofre, elementar em termos de SO_2 , devido possivelmente à menor ionização do ácido no caldo, na temperatura estudada (65°C).
- Em razão do maior consumo do ácido e seu preço no mercado, nas condições do experimento ainda não é viável economicamente a sulfitação com o ácido sulfuroso, conquanto este trabalho não tenha tido um enfoque econômico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWNE, C.A. & ZERBAN, F.W. *Physical and chemical methods of sugar analysis*. 3.ed. New York, Wiley, 1941. 1353p.

COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ALCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Métodos analíticos. In:_____. *Manual de controle químico da fabricação do açúcar*. São Paulo, 1987a. Cap.4. 51p.

COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ALCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Métodos analíticos especiais e métodos analíticos provisórios. In:_____. *Manual de controle químico da fabricação do açúcar*. São Paulo, 1987b. cap.5. 30p.

COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ALCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Utilização de SO_2 liquefeito na sulfitação do caldo de cana. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL, 3., Piracicaba, 1987. São Paulo, 1987c. p.195-9.

DEKKER, K.D. Agentes químicos usados en la fabricacion de azucar. In: HONIG, P., ed. *Principios de tecnologia*

- azucarera. México, Continental, 1974. v.1 cap. 10. p.323-78.
- DELGADO, A.A. & CÉSAR, M.A.A. Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana. Piracicaba, Zanini S/A, 1977. v.2. p.365-752.
- EREMENKO, B.A.; TSENZURA, A.I.; KAPATS, A.V. Results of an examination of systems for automation of sulphitation plants. International Sugar Journal, High Wycombe, 69(828): 373, DEC. 1967.
- ESPINOSA, E.M. Alguns datos para la sulfitación con eyectores. Boletín Azucarero Mexicano, México, 187: 16-9, 1965.
- HUGOT, E. Manual da engenharia açucareira. São Paulo, Mestre Jou, 1977. v.1, 544p.
- JIMENEZ, C.O. Examen general del proceso de sulfitacion en la industria azucarera. ATAC, La Habana, 41(3): 58-65. 1982.
- KALATA, Z.; WOZNIAKIEWICZ, W.; PRYNDA, A. Assembly for burning of sulphur, particuculary applicable in the sugar industry. Apud. Sugar Industry Abstracts. Tiene, 42(2): 20. 1980. (Resumo).
- MAC GINNIS, R. H. Beet sugar tecnology. New York, Reinhold, 1951. 574p.
- MARCHES, J. Clarificacion de los jugos de caña por médio del procedimiento de sulfitacion. In: HONIG, P.. ed.

- Principios de tecnologia azucarera. México, Continental, 1974. v.1 cap.15. p.503-60.
- MAXWELL, J. Sulphitation in white sugar manufacture. London, Norman Rodger, 1916. 72p.
- MEADE, G.P. & CHEN, J.C.P. Cane sugar handbook. 11ed. New York, John Wiley & Sons, 1985. 1135p.
- MOTA, J.S. & OLIVEIRA, D.T. Sulfitação - teoria e prática. Boletim Técnico Copersucar. São Paulo (9):2-5, jun.1979.
- OLIVEIRA, D.T. & VAN ROSSELL, C.E. Utilização de multijato na sulfitação do caldo para fabricação de açúcar. Boletim Técnico Copersucar. São Paulo, (33): 49-52, dez. 1985.
- PAYNE, G.W. Condiciones físicas y técnicas para la fabricacion de azucar (temperatura, densidade y pH). In: HONIG, P., ed. Principios de tecnologia azucareira. México, Continental, 1974. v.1, cap. 11 p.379-420.
- PAYNE, J.H. Sugar cane factory analytical control. Amsterdam, Elseivier, 1968. 190p.
- PRIDA, J.J. de La; GARCIA, R.F.; PENTON, M.P. Influência de la dosificación del azufre al horne en el proceso de sulfitación de los jugos de caña. Revista Centro Azúcar, Santa Clara, 13(3): jul/sep. 1986.

- SCHNEIDER, F. ed. Sugar analysis: official and tentative methods recommended by the international commission for uniform methods of sugar analysis. Peterborough, ICUMSA, 1979. 265p.
- SPENCER, C.L. & MEADE, G.P. Manual del azúcar de caña. 9ed. Barcelona, Montaner y Simon, 1967. 940p.
- ZAGO, E.; AMORIN, H.V.; BASSO, L.C.; GUTIERREZ, L.E.; OLIVEIRA, A.J. Métodos analíticos para o controle da produção de álcool. Piracicaba, Fermentec/Centro de Biotecnologia Agrícola, 1989. 144p.