

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIEGO MATOS FAVERO

**CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELO PROCESSO DE  
CARBONATAÇÃO**

CURITIBA

2011

DIEGO MATOS FAVERO

**CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELO PROCESSO DE  
CARBONATAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Arislete Dantas de Aquino**

CURITIBA

2011

Favero, Diego Matos

Clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação.  
/ Diego Matos Fávero. – Curitiba, 2011.  
80 f.: il., tabs.

Orientadora: Arislete Dantas de Aquino

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Inclui Bibliografia.

1. Cana-de-açúcar. 2. Clarificação. 3. Carbonatação.

I. Título. II. Aquino, Arislete Dantas. III. Universidade Federal do Paraná.


CDD 633.61

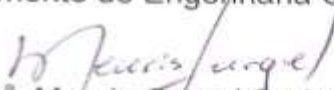
## TERMO DE APROVAÇÃO

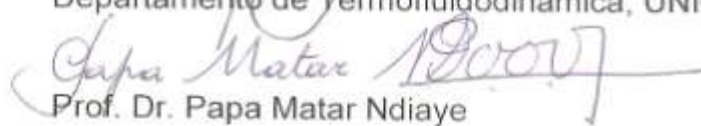
DIEGO MATOS FAVERO


### CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientadora:   
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Arislete Dantas de Aquino  
Departamento de Engenharia Química, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Meuris Gurgel Carlos da Silva  
Departamento de Termofluidodinâmica, UNICAMP

  
Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye  
Departamento de Engenharia Química, UFPR

  
Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Curitiba, 29 de Agosto de 2011

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Rosana Maria Matos e Dileto Favero e a minha irmã Camila Matos Favero, pelo apoio incondicional e pela educação, valores e amor com que fui criado.

Agradeço também à Kely Priscila de Lima pelo companheirismo e pelos momentos felizes que me tem proporcionado.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Arislete Dantas de Aquino pela dedicação com que tratou deste trabalho.

À Fabiane Hamerski, pela amizade e dedicação com que me auxiliou no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores, Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva, Dr. Papa Matar Ndiaye e Dr. Marcelo Kaminski Lenzi que aceitaram o convite para participação na banca de defesa e acrescentaram em muito na finalização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos PPGTA pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

Muito Obrigado!

## RESUMO

A produção de açúcar utilizando o dióxido de enxofre no processo de clarificação encontra barreiras de mercado e de consumidores cada vez mais preocupados com a segurança alimentar. De acordo com alguns estudos, os sulfitos são prejudiciais a uma parcela da população, principalmente os asmáticos. O processo de clarificação por carbonatação consiste em adicionar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ao caldo-de-cana juntamente com hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mantendo o pH constante, formando o complexo carbonato de cálcio, o qual adsorve impurezas e as precipitam, tornando o caldo mais claro e mais puro. O objetivo deste trabalho foi clarificar o caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação, em escala de laboratório. Os experimentos foram realizados aleatoriamente seguindo o delineamento fatorial  $2^2$  com três repetições no ponto central a fim de avaliar o efeito do pH e da vazão de dióxido de carbono na clarificação. A eficiência do processo foi avaliada através do acompanhamento dos seguintes parâmetros: remoção de amido, de fosfato e cor ICUMSA, teor de sólidos solúveis totais, açúcares redutores, sacarose e cálcio. Os resultados mostraram que o teor de sólidos solúveis totais variou com a quantidade de hidróxido de cálcio adicionado. Quanto maior a adição deste, menor o teor de sólidos solúveis. Para vazões de  $\text{CO}_2$  em torno de 40 NL/h verificou-se uma menor degradação de açúcares redutores. O tratamento com valores de pH em torno de 9,0 e vazão de  $\text{CO}_2$  igual a 200 NL/h, mostrou-se mais eficiente quanto à preservação da sacarose. Os maiores percentuais de remoção de amido 89,19% e 85,75% foram obtidos nos experimentos com vazão de  $\text{CO}_2$  igual a 200 NL/h, e valores de pH igual a 8,0 e 9,0 respectivamente, mostrando que a vazão de  $\text{CO}_2$  foi o fator de maior significância para este componente. As maiores remoções de fosfato ocorreram para os maiores valores de vazão de  $\text{CO}_2$ . O efeito da vazão de  $\text{CO}_2$  foi marginalmente significativo quanto à remoção de cor ICUMSA. Os tratamentos com vazão de  $\text{CO}_2$  de 200 NL/h apresentaram melhores resultados de remoção, 92,93% e 91,66%, não diferindo estatisticamente nos valores de pH igual a 8,0 e 9,0 respectivamente. Os resultados mostraram que o cálcio adicionado na forma de hidróxido de cálcio, foi quase em sua totalidade removido no processo de clarificação. Nas condições de pH igual a 9,0 e vazão de  $\text{CO}_2$  igual a 200 NL/h, o teor de cálcio remanescente no caldo clarificado foi menor do que o encontrado no caldo *in natura*. Como conclusão, é possível afirmar que a vazão de 200 NL/h de  $\text{CO}_2$  e valores de pH entre 8,0 e 8,5 foram responsáveis pelos melhores resultados da remoção de amido, de fosfato e cor ICUMSA.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar, clarificação, carbonatação, planejamento de experimentos.

## ABSTRACT

The manufacturing of sugar by using sulfur dioxide during the clarification process faces marketing hurdles and rejection of consumers which are more and more concerned about food safety. According to previous studies, sulfides are harmful for part of the population, specially the asthmatics. The carbonatation of sugar cane juice consists in adding carbon dioxide to the juice at the same time that calcium hydroxide is added, fixing the pH and forming the calcium carbonate complex, which adsorbs impurities and precipitate them, making the sugar cane juice clearer and purer. The aim of the present work was to study the clarification of sugar cane juice by using a laboratory-scale carbonatation process. The experiments were randomly performed by using a two factor-two level full factorial design with three replications in the center point. The effect of pH and carbon dioxide flow on the carbonatation process was investigated. The process efficiency was evaluated by measuring the following parameters: starch and ICUMSA color removal, total soluble solids, reducing sugars, sucrose and calcium. Results show that the total soluble solids content was affected by different calcium hydroxide concentrations. The higher the calcium hydroxide addition, the lower the total soluble solids content. When a carbon dioxide flow of about 40NL/h was used, a lower reducing sugars degradation was observed. When a pH of 9.0 was combined to a 200NL/h carbon dioxide flow, the preservation of sucrose was the highest. The highest starch removals (89.19% and 85.75%) were obtained when combining a carbon dioxide flow of 200 NL/h with a pH of 8.0 or 9.0, respectively. Such results suggest that the carbon dioxide flow was the factor that presented the highest effect on starch removal. The highest phosphate removal was observed when the highest carbon dioxide flow was used. The effect of the carbon dioxide flow on the ICUMSA color removal was barely significant. The treatments where a carbon dioxide flow of 200 NL/h was combined with a pH of 8.0 or 9.0 yielded the greatest ICUMSA color removals (92.93% and 91.66 %, respectively). Although, when using a pH of 8.0 or a pH of 9.0, no statistical difference of ICUMSA color removal was observed. Results show that the calcium added in the form of calcium hydroxide was almost totally removed from the juice during the clarification process. When a carbon dioxide flow of 200 NL/h was combined to a pH of 8.0 or 9.0, the clarified juice calcium content was lower than that found in the *in natura* juice. As a conclusion, the combination of a carbon dioxide flow of 200 NL/h with a pH ranging between 8.0 and 8.5 leads to the highest starch, phosphate, and ICUMSA color removals.

Keywords: sugar cane juice, clarification, carbonatation, experimental design.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MAPA DE PRODUÇÃO DO SETOR SUCROENERGÉTICO.....	17
FIGURA 2 - REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE FORMAÇÃO DA SACAROSE .....	20
FIGURA 3 - GLICOSE – CADEIA FECHADA E CADEIA ABERTA .....	22
FIGURA 4 - ESQUEMA DO SISTEMA DE CARBONATAÇÃO UTILIZADO .....	47
FIGURA 5 - CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>IN NATURA</i> E CLARIFICADOS .....	544
FIGURA 6 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO <sub>2</sub> .....	57
FIGURA 7 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS SOBRE A REMOÇÃO DE AMIDO .....	644
FIGURA 8 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO <sub>2</sub> .....	64
FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO <sub>2</sub> .....	67
FIGURA 10 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO <sub>2</sub> .....	69
FIGURA 11 - RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CÁLCIO ADICIONADA NA ETAPA DE CLARIFICAÇÃO E O TEOR REMANESCENTE NO CALDO CLARIFICADO.....	71
FIGURA 12 - REMOÇÃO DOS CONSTITUINTES DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	72

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR, EM TONELADAS, NO BRASIL .....	17
TABELA 2 - PRODUÇÃO DE AÇÚCAR, EM TONELADAS, NO BRASIL .....	18
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR .....	18
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA .....	19
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS NO CALDO DE CANA .....	23
TABELA 6 - ÁCIDOS ORGÂNICOS NÃO-NITROGENADOS .....	25
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DE AMIDAS E AMINOÁCIDOS NO CALDO DE CANA .....	26
TABELA 8 - PIGMENTOS NATURAIS NA CANA-DE-AÇÚCAR .....	29
TABELA 9 - PARÂMETROS DOS DIFERENTES TIPOS DE AÇÚCAR DISPONIBILIZADOS PARA O MERCADO INTERNO E EXTERNO ...	42
TABELA 10 - VALORES UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	45
TABELA 11 - MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	46
TABELA 12 - COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> .....	53
TABELA 13 - VALORES MÉDIOS DE SST E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	55
TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS .....	56
TABELA 15 - VALORES MÉDIOS DE AÇÚCARES REDUTORES E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	58
TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES .....	59
TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DE SACAROSE E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	60
TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEOR DE SACAROSE .....	61

TABELA 19 - VALORES MÉDIOS DE AMIDO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	62
TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE AMIDO.....	63
TABELA 21 - VALORES MÉDIOS DE FOSFATO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	65
TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE FOSFATO....	66
TABELA 23 - VALORES MÉDIOS DE COR ICUMSA E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	67
TABELA 24 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE COR ICUMSA .....	68
TABELA 25 - TEOR DE CÁLCIO ADICIONADO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO E REMANESCENTE NO CALDO CLARIFICADO....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	- Análise de variância
AR	- Açúcares redutores
ART	- Açúcares redutores totais
COPERSUCAR	- Cooperativa de produtores de cana, açúcar e álcool do estado de São Paulo.
F	- Fator do teste “F”
ICUMSA	- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.
MAPA	- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
NL/h	- Litros por hora (gases)
PA	- Pureza analítica
PC	- Ponto central
$R^2$	- Coeficiente de determinação
$R^2_{aj}$	- Coeficiente de determinação ajustado
SS	- Sólidos solúveis
SST	- Sólidos solúveis totais
UNICA	- União da agroindústria canavieira de São Paulo
VHP	- Very high pol
VVHP	- Very very high pol

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS E PRODUÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL. .....	1
2.2 CANA-DE-AÇÚCAR.....	18
2.3 CONSTITUINTES DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	19
2.3.1 Sacarose .....	20
2.3.2 Açúcares Redutores .....	22
2.3.3 Minerais.....	23
2.3.4 Ácidos orgânicos não-nitrogenados .....	24
2.3.5 Constituintes Nitrogenados .....	26
2.3.6 Polissacarídeos .....	27
2.3.7 Ceras, Lipídios e Fosfolipídios .....	28
2.3.8 Compostos coloridos .....	29
2.4 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE AÇÚCAR.....	31
2.4.1 Clarificação do caldo de cana-de-açúcar .....	32
2.4.1.1 Defecação .....	33
2.4.1.2 Sulfitação.....	34
2.4.1.3 Carbonatação .....	36
2.4.1.4 Processos Físicos de Clarificação.....	39
2.4.2 Floculação e utilização dos Polieletrólitos .....	39
2.5 TIPOS DE AÇÚCAR PRODUZIDOS.....	41
2.6 ASPECTOS DE SEGURANÇA ALIMENTAR E AMBIENTAL NA PRODUÇÃO DE AÇÚCAR.....	43
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1 OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	1
3.2 PLANEJAMENTO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	45

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	46
3.4 SISTEMA DE CARBONATAÇÃO UTILIZADO NO LABORATÓRIO .....	47
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.6 ANÁLISES EXPERIMENTAIS .....	48
3.6.1 Determinação de acidez no caldo de cana-de-açúcar .....	49
3.6.2 Determinação de açúcares redutores .....	50
3.6.3 Determinação de sacarose.....	50
3.6.4 Determinação de amido .....	51
3.6.5 Determinação de cor ICUMSA .....	51
3.6.6 Determinação de fosfato inorgânico.....	52
3.6.7 Determinação do pH .....	52
3.6.8 Determinação de sólidos solúveis totais e do Teor de Cálcio .....	52
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATURA .....	53
4.2 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	54
4.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS .....	55
4.4 DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES .....	58
4.5 DETERMINAÇÃO DE SACAROSE.....	60
4.6 DETERMINAÇÃO DE AMIDO.....	61
4.7 DETERMINAÇÃO DE FOSFATOS .....	65
4.8 DETERMINAÇÃO DE COR ICUMSA.....	67
4.9 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO .....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil como o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, vem crescendo também na produção de açúcar. Este chegou a marca de 33.033.479 toneladas na safra 09/10 (MAPA, 2011).

A produção de açúcar segue basicamente algumas etapas durante seu processamento: a cana-de-açúcar pode ser colhida, mecânica ou manualmente, e após a colheita segue para a pesagem e coleta de amostra, onde serão pagos os produtores de acordo com a qualidade da matéria-prima. A seguir é extraído o caldo, através do esmagamento da cana em moendas, ou pelo processo de difusão. O caldo extraído é clarificado, visando à eliminação do maior número de substâncias interferentes ao processo, como o amido, as fibras, as ceras, as proteínas, os pigmentos, e outros.

A clarificação visa à obtenção de um caldo com menor coloração e turbidez possível e que conserve a quantidade de sacarose presente anteriormente na cana. Após a clarificação, o caldo é evaporado e concentrado, para a formação dos cristais de sacarose, e então seco para ser armazenado e não sofrer deterioração.

Atualmente no Brasil, são produzidos diferentes tipos de açúcar, sendo o cristal e o *Very High Polarization (VHP)* os dois principais. O açúcar VHP é destinado ao mercado externo e trata-se de um açúcar bruto produzido sem a utilização de enxofre, que permite ser transformado em diferentes tipos de açúcar para o consumo, principalmente como açúcar refinado. Já o açúcar cristal, também conhecido como branco direto, é produzido quase em sua maioria a partir da utilização do enxofre, conhecido como processo de sulfitação. Devido à exigência, principalmente do mercado europeu e americano, em não aceitar açúcar produzido com o uso de enxofre, este produto é comercializado apenas no Brasil e em alguns países da América do Sul (BOSCARIOL, 2005).

Atualmente a principal preocupação ou tendência para a eliminação de enxofre no açúcar está associada a possíveis efeitos maléficos a uma pequena parcela da população (FAVERO; RIBEIRO; AQUINO, 2011). Autores como Mathison, Stevenson e Simon (1985) tem relatado casos de pacientes asmáticos

que sofreram de asfixia asmática aguda instantaneamente após a ingestão de pequenas doses de sulfitos, doses estas em torno de 5 mg.

Tendo por desafio, a produção do açúcar cristal sem a utilização da etapa de sulfitação, alguns estudos vêm sendo feitos para introduzir o dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$  em substituição ao enxofre, sendo este processo conhecido por carbonatação.

O processo de carbonatação consiste basicamente em adicionar  $\text{CO}_2$  ao caldo, juntamente com a adição do hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , conhecido como leite de cal, estabilizando o pH e formando o complexo carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , que funciona no processo como um aglutinador de substâncias suspensas no caldo, decantando-as mais rapidamente (HAMERSKY, 2009).

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência das variáveis pH e vazão de  $\text{CO}_2$ , na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar no processo de carbonatação, sobre as propriedades de maior relevância ao caldo de cana clarificado, ou seja; teor de sólidos solúveis, teor de açúcares redutores e teor de sacarose, bem como a remoção de amido, de fosfatos inorgânicos e da cor ICUMSA. Teve ainda como objetivo avaliar a influência do hidróxido de cálcio adicionado ao processo sobre as variáveis descritas anteriormente.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS E PRODUÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL.

A cana-de-açúcar pertence à família das Gramíneas, gênero *Saccharum* L., sendo seis espécies reconhecidas a saber: *S. officinarum*, *S. sinense*, *S. berberie*, *S. edule*, *S. spontaneum* e *S. robustum*. A fertilidade das sementes do gênero *Saccharum* foi descoberta em 1920, simultaneamente em Java e Barbados, possibilitando cruzamentos e hibridações visando à obtenção de novas variedades dotadas de maior resistência à doenças e pragas, e mais ricas em sacarose (TFOUNI, 2005; MARTINS, 2004).

Oriunda da Nova Guiné, a cana-de-açúcar era uma espécie de planta silvestre e ornamental na região. Os persas parecem ter sido os primeiros a desenvolverem as técnicas de produção de açúcar na forma cristalizada, tal como atualmente se conhece. No Brasil, a cultura foi introduzida com o apoio oficial do Rei D. João III, trazidas da Ilha da Madeira por Martim Afonso de Souza, em 1532 (LEME, 2005).

A cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) possui grande importância econômica para o Brasil, pois, além de ser utilizada para a produção de açúcar para o consumo interno e exportação, gerando divisas para o país, é utilizada também para a produção de álcool, o que representa uma alternativa como possível substituto aos combustíveis derivados do petróleo (MARTINS, 2004).

De acordo com UNICA (2009), o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil ocupa cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do País, que é atualmente o maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália.

A FIGURA 1 mostra em vermelho as áreas onde se concentram as plantações e usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade no Brasil, segundo dados oficiais do IBGE, da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - SP e do Centro de Tecnologia Canavieira - CTC, citados por UNICA (2009).

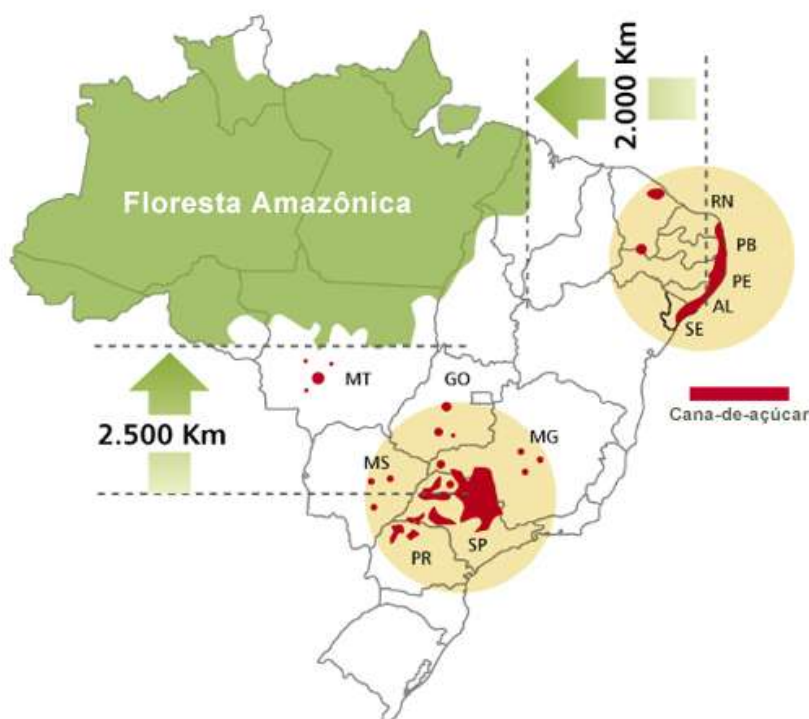


FIGURA 1 - MAPA DE PRODUÇÃO DO SETOR SUCROENERGÉTICO  
 FONTE: UNICA, 2009

A cultura da cana-de-açúcar no Brasil vem crescendo nestas últimas safras, especialmente na região Centro-Sul do país, como mostrado na TABELA 1. Tal cenário vem sendo impulsionado pelo aumento da demanda de açúcar no mercado internacional e pelo maior uso do álcool combustível em substituição aos derivados do petróleo (SILVEIRA, 2010).

Verifica-se no país uma significativa expansão da fronteira agrícola, com ampliação das áreas plantadas no Paraná, na região oeste de São Paulo, em Minas Gerais e em estados do Centro-Oeste, principalmente em Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (SILVEIRA, 2010).

TABELA 1 - PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR, EM TONELADAS, NO BRASIL

Regiões	Safras			
	06/07	07/08	08/09	09/10
Norte/Nordeste	54.405.520	64.609.676	64.099.738	60.231.407
Centro/Sul	373.912.899	431.233.516	508.638.751	542.824.960
<b>Brasil</b>	<b>428.318.419</b>	<b>495.843.192</b>	<b>572.738.489</b>	<b>603.056.367</b>

FONTE: MAPA, 2011

Devido ao aumento da demanda de açúcar pela população mundial, principalmente em produtos industrializados, o país vem registrando um aumento crescente na produção de açúcar, como apresentado na TABELA 2 (UNICA 2010).

TABELA 2 - PRODUÇÃO DE AÇÚCAR, EM TONELADAS, NO BRASIL

Regiões	Safras			
	06/07	07/08	08/09	09/10
Norte/Nordeste	4.158.252	4.825.564	4.299.387	4.311.525
Centro/Sul	26.543.029	26.472.055	27.207.472	28.721.954
<b>Brasil</b>	<b>30.701.281</b>	<b>31.297.619</b>	<b>31.506.859</b>	<b>33.033.479</b>

FONTE: MAPA, 2011

## 2.2 CANA-DE-AÇÚCAR

Segundo Castro e Andrade (2007), morfologicamente, a cana pode ser dividida em parte aérea, onde encontramos o colmo, as folhas e as flores, e em parte subterrânea, onde estão as raízes e o rizoma. O colmo pode ser classificado como a parte mais importante do ponto de vista industrial, cujo caldo contido em suas células armazena a sacarose e demais componentes.

Em média a cana-de-açúcar apresenta 74,5% de água, 25% de matéria orgânica e 0,5% em matéria mineral (MARTINS, 2004).

Chen e Chou (1993) dividem a cana-de-açúcar em dois principais componentes, a água e os sólidos. Os sólidos podem ainda ser subdivididos em sólidos solúveis, como açúcares e ácidos orgânicos, e em fibras como celulose, lignina, e outros como apresentado na TABELA 3.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Componente	(%) na Cana
Água	73-76
Sólidos	24-27
Sólidos Solúveis	10-16
Fibras (seca)	11-16

FONTE: CHEN; CHOU, 1993

### 2.3 CONSTITUINTES DO CALDO DE CANA

O caldo de cana-de-açúcar pode ser descrito como um líquido opaco, de cor parda a verde escuro, espumoso, viscoso e de reação ácida, cuja composição varia dentro de largos limites, com a variedade, a idade e sanidade da espécie da cana, o clima, o solo, os tratos culturais, as condições de armazenagem após a colheita, e com as condições operacionais na etapa de extração, pelas moendas (SOUZA, 1988; CASTRO; ANDRADE, 2007).

De maneira geral, o caldo de cana-de-açúcar carrega em solução todos os constituintes solúveis como sacarose, açúcares redutores, amido, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos orgânicos, e matérias nitrogenadas como proteínas e aminoácidos, além de pentosanas e pectinas e em suspensão os compostos insolúveis leves e pesados, como bagacilhos, fibras, principalmente celulose e lignina, corantes, ceras e areia (SOUZA, 1988). Alguns destes componentes afetam o processo de clarificação e outros subseqüentes (WALFORD, 1996).

A TABELA 4 apresenta os principais constituintes do caldo-de-cana de açúcar e sua porcentagem em relação total de sólidos solúveis.

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Componente	(%) em Sólidos Solúveis
<b>Açúcares</b>	<b>75 - 92</b>
Sacarose	70 - 88
Glicose	2 - 4
Frutose	2 - 4
<b>Sais</b>	<b>3,0 - 4,5</b>
De Ácidos Inorgânicos	1,5 - 4,5
De Ácidos Orgânicos	1,0 - 3,0
<b>Ácidos orgânicos</b>	<b>1,5 - 5,5</b>
Ácidos carboxílicos	1,1 - 3,0
Aminoácidos	0,5 - 2,5
<b>Outros Não-Açúcares Orgânicos</b>	-
Proteínas	0,5 - 0,6
Amido	0,001 - 0,100
Gomas	0,30 - 0,60
Ceras, Lipídeos, Fosfolipídios	0,05 - 0,15
<b>Não-Identificados</b>	<b>3,0 - 5,0</b>

FONTE: SOUZA, 1988; CHEN; CHOU, 1993

### 2.3.1 Sacarose

Como pode ser visto na TABELA 4, a sacarose é o principal componente encontrado no caldo de cana. É um dissacarídeo formado por dois compostos monossacarídeos: glicose e frutose. Os monossacarídeos condensam-se através de uma ligação glicosídica formando a molécula de sacarose e uma molécula de água, como mostrado na FIGURA 2. A sacarose pode ser encontrada em todas as partes da planta, entretanto é mais abundante na haste do colmo, mais especificamente nos vacúolos de células de armazenamento denominado de parênquima (CHEN; CHOU, 1993; HONIG, 1953).

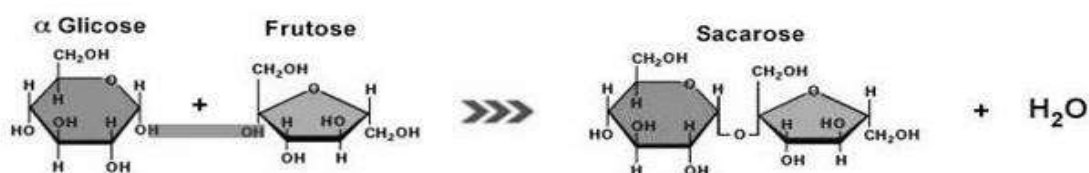


FIGURA 2 - REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO E FORMAÇÃO DA SACAROSE  
 FONTE: FENNEMA, PARKIN, DAMODARAN, 2010.

A inversão dos açúcares, fundamentalmente o da sacarose, consiste na hidrólise de sua molécula, seja por via enzimática, invertase, seja por procedimentos físico-químicos, como a hidrólise com ácidos a temperatura elevada ou a utilização de resinas sulfônicas (ORDÓÑEZ, 2005; HONIG, 1953).

A hidrólise ácida ou enzimática da sacarose resulta na formação de quantidades iguais de glicose e frutose mais conhecidos como açúcares redutores. O termo inversão refere-se à mudança que se observa no poder rotatório da solução quando ocorre a hidrólise; por exemplo, a rotação específica de uma solução de sacarose é de + 66,5°, enquanto a da solução de açúcar invertido resultante é de – 20°. O fenômeno da inversão provoca o aumento do sabor adocicado e, sobretudo, da solubilidade do açúcar, visto que a frutose livre é mais solúvel que a sacarose (ORDÓÑEZ, 2005; HONIG, 1953).

A degradação da sacarose a altas temperaturas no processamento industrial, e a formação de produtos coloridos ou não é de grande importância para a indústria

do açúcar, não só do ponto de vista de perdas valiosas de açúcar, mas a partir da redução na eficiência da unidade de processo e na qualidade do produto final.

A taxa e o curso da degradação ácida e alcalina da sacarose podem ser influenciados por diversos parâmetros, como a concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$  em solução aquosa, a temperatura de reação, a presença de sais, a concentração de sacarose e de monossacarídeos, e a natureza e pressão do gás utilizado (EGGLESTON; VERCELLOTTI, 2000).

Quando soluções de sacarose são aquecidas em presença de íons  $OH^-$ , estas se decompõem. Pode-se observar, neste caso, a formação de furfural, de 5-hidroxy-metil-2-furfural, de gliceraldeído, dioxiacetona, acetona, ácido láctico, ácido trioxiglutárico, ácido trióxibutírico, ácido acético, ácido fórmico, dióxido de carbono e outras substâncias (HONIG, 1953).

Para uma solução com valor de pH igual a 12, composta por sacarose e cal, a perda de açúcar em 1 hora de cozimento, e pressão de 1 bar, é de aproximadamente 0,5%. Para outros valores de pH, temperatura ou tempo de cozimento a perda pode ser calculada em média como de até 3 vezes mais para cada unidade acrescida do valor do pH ou por  $10^\circ C$  de aumento de temperatura e no caso de pequenas perdas, estas são proporcionais ao tempo de reação (HONIG, 1953).

A decomposição da sacarose em meio básico é acompanhada pela formação de misturas indefinidas de substâncias em pequenas quantidades, com coloração escura e intensa, próxima à do café. Não existe uma relação estreita entre a formação de ácidos e a formação de substâncias coloridas. Entretanto, em média, a decomposição elevada de sacarose leva ao aparecimento de compostos coloridos e por sua vez a diminuição do pH leva a uma diminuição da decomposição alcalina, entretanto, para valores de pH inferiores a 7 começam as perdas de sacarose pelo processo de inversão (HONIG, 1953).

Eggleston e Vercellotti (2000) investigaram o efeito do pH sobre a degradação da sacarose a açúcares brutos, e a formação de compostos coloridos utilizando modelos de simulação de sistemas industriais nas seguintes condições: temperatura igual a  $100^\circ C$ , concentração  $65^\circ Brix$ , em atmosfera de Nitrogênio e como agente titulante soluções de 0,05 a 3 mol/L de NaOH, por um período de 8 horas. Nestas condições o valor do pH variou entre 4,40 e 10,45.

As técnicas de Polarimetria e Cromatografia de íons com detecção amperométrica pulsada integrada (IC-PAD) foram utilizadas para quantificar a degradação da sacarose. Os autores encontraram valores mínimos de degradação da sacarose em pH variando entre 6,45 e 8,5, e formação mínima de cor entre os valores de pH de 4,40 e 7,00. Os autores destacam que a Polarimetria, utilizada muitas vezes em fábricas e refinarias de açúcar para o controle de perdas de sacarose, parece não ser viável para medir a degradação da sacarose em condições alcalinas, devido à formação de produtos de degradação da frutose com uma rotação óptica globalmente positiva, que seriam contabilizados como sacarose.

### 2.3.2 Açúcares Redutores

A glicose e a frutose são os principais monossacarídeos encontrados no caldo de cana-de-açúcar. A fórmula molecular de ambos é  $C_6H_{12}O_6$ , entretanto difere em sua conformação estrutural, enquanto a glicose possui um anel contendo 6 átomos de carbono, piranose, a frutose possui anel contendo apenas 5 átomos de carbono, furanose (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

Na natureza, os mono e dissacarídeos aparecem sob a forma estável de anel, porém são potencialmente ativos. Se a ligação hemiacetálica for rompida, por efeito de um álcali, a molécula fica aberta e com um grupamento redutor reativo. Como pode ser visto na FIGURA 3 (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

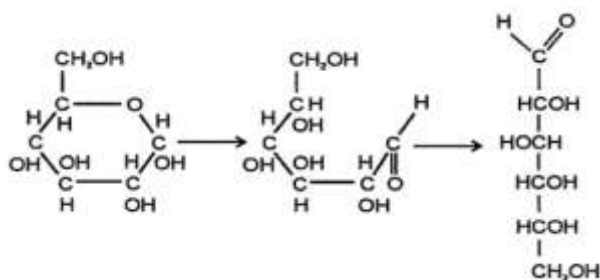


FIGURA 3 - GLICOSE – CADEIA FECHADA E CADEIA ABERTA  
Fonte: OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006

Tanto a glicose como a frutose, em meio alcalino, possuem o anel rompido e reagem participando, por exemplo, de reações de escurecimento não-enzimáticas, onde se combinam com aminoácidos, gerando produtos coloridos (Reação de Maillard). Na produção de açúcar clarificado a presença destes açúcares redutores

no caldo é indesejada, pois estes são transformados em ácidos orgânicos escuros e coloridos em temperaturas próximas a 100°C e pH igual a 8 (SOUZA, 1988; OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006; CASTRO; ANDRADE, 2007).

### 2.3.3 Minerais

Os compostos inorgânicos presentes no caldo de cana-de-açúcar consistem de componentes dissolvidos em água sob a forma de íons, assim como parte de compostos orgânicos (WALFORD, 1996).

A TABELA 5 apresenta as faixas de valores de cada constituinte mineral no caldo de cana-de-açúcar com relação ao total de sólidos solúveis.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS NO CALDO DE CANA

	Constituinte	Concentração (% S.S.)
Cátions	Potássio (K <sub>2</sub> O)	0,77-1,31
	Sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,01-0,04
	Cálcio (CaO)	0,24-0,48
	Magnésio (MgO)	0,10-0,39
	Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,006-0,04
	Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,005-0,17
	Cobre (CuO)	0,002-0,003
	Zinco (ZnO)	0,003-0,012
	Manganês (MnO)	0,007
	Cobalto (CoO)	0,00007
	Silício (SiO <sub>2</sub> )	0,016-0,101
	Anions	Cloro (Cl)
Fosfato (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		0,14-0,40
Sulfato (como SO <sub>3</sub> )		0,17-0,52

FONTE: WALFORD, 1996

Apesar de alguns compostos, como os minerais de sílica, encontrarem-se na forma de sólidos do tipo sílica hidratada, os componentes inorgânicos de maior importância no processamento estão dissolvidos no caldo. Os fosfatos, a sílica, o magnésio e o cálcio são parcialmente removidos pela clarificação. O magnésio pode ser removido em grandes proporções em valores de pH variando de 8,5 a 9,0, ou

seja, acima do que é normalmente empregado no processo de sulfitação (CHEN; CHOU, 1993).

Já o cálcio pode em parte ser removido na forma de fosfatos e sulfitos, ou então precipitado como silicatos, oxalatos dentre outros. A sílica em suspensão tende a ser removida em grande parte pela clarificação, no entanto sob as formas coloidal e dissolvida a remoção só ocorre na etapa de refino no processo de carbonatação (PRATI; CAMARGO, 2008).

Os íons potássio, cloreto, sódio e baixas concentrações de sulfato são pouco afetados pela clarificação, tendendo a permanecer no açúcar produzido (PRATI; CAMARGO, 2008).

O conteúdo mineral tende a aumentar com a idade da planta. O potássio é o elemento mais abundante no caldo de cana-de-açúcar, chegando a valores de aproximadamente 60% do conteúdo de cinzas. Este encontra-se distribuído em maior quantidade nas partes mais jovens, como folhas e o topo do caule, e em menor concentração nas partes antigas, como na base do caule (CHEN; CHOU, 1993).

Os compostos fosfatados são de grande importância no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.

Neste processo o fósforo livre reage com o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando fosfato tricálcico,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , o qual, no processo de floculação e sedimentação são os responsáveis pelo arraste de impurezas, que se depositam no fundo do decantador. De acordo com o autor valores do teor de fosfato no caldo podem variar de 200 a 1000 mg/L de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Assim teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  menores que 150 mg/L são considerados baixos, teores variando entre 150 e 500 mg/L são considerados normais e teores acima de 500 mg/L são considerados altos.

Por fim o autor afirma ainda que para uma boa clarificação os valores dos teores de fosfato devem ser da ordem de 300 a 350 mg/L (MARTINS, 2004).

#### 2.3.4 Ácidos orgânicos não-nitrogenados

Quanto à composição dos ácidos orgânicos presentes no caldo de cana-de-açúcar estes podem ser divididos em ácidos orgânicos não-nitrogenados, e os aminoácidos.

Na TABELA 6, pode ser os valores da concentração dos ácidos orgânicos não-nitrogenados presentes no caldo de cana-de-açúcar.

TABELA 6 - ÁCIDOS ORGÂNICOS NÃO-NITROGENADOS

	Ácido	Concentração (ppm/ss)
<b>Natural</b>	Oxálico	40-200
	Cítrico	900-1800
	Tartárico	10-180
	Málico	1200-1800
	Aconítico	5000-8000
	Succínico	100-200
	Glicólico	traços-150
<b>Formado durante o processamento</b>	Láctico	250-670
	Acético	200-300

FONTE: WALFORD, 1996

Embora presentes em pequena proporção no caldo de cana, os ácidos orgânicos não-nitrogenados são responsáveis pelo valor de pH natural do caldo, ou seja variam entre 5,2 e 5,4, bem como a sua capacidade *buffer*, capacidade de absorver grandes quantidades de base como o hidróxido de cálcio com uma pequena alteração no valor do pH. Isto deve-se em parte ao fato da grande concentração de ácido aconítico, que se encontra de duas a três vezes mais concentrado do que todos os outros ácidos combinados. Ainda segundo o autor os valores de concentração, apresentados na TABELA 6, para os ácidos láctico e acético são aqueles correspondentes ao estado natural do caldo de cana, ou seja, não deteriorado. Estes valores podem aumentar de três a quatro vezes em caldos submetidos a condições de calagem, devido à hidrólise dos grupos acetila da hemicelulose, provenientes do bagaço, em condições alcalinas (WALFORD, 1996).

O ácido láctico é um metabólito de bactérias termofílicas, como o *Bacillus*, que é também um indicador da condição de sanitização do processo.

Os valores aceitáveis de ácido láctico são de aproximadamente 300 ppm/ss, enquanto valores acima de 1500 ppm/ss são relatados na literatura como caldos infectados. De uma a quatro partes em peso de sacarose são consideradas perdas para cada parte de ácido láctico produzido (WALFORD, 1996).

### 2.3.5 Constituintes Nitrogenados

O nitrogênio é encontrado no caldo de cana-de-açúcar, principalmente sob a forma de aminoácidos (30,5% do total de N) e amidas (24,1% do total de N), existindo menores quantidades de proteínas e outros compostos, como nitratos (17,8% do total de N). Dentre as proteínas destacam-se a albumina (9,5% de N), nucleínas (6,3% de N), amônia (6,2% de N) e albuminoses (5,3% de N). O comportamento destes componentes na clarificação é evidenciado por uma eliminação quase que total das proteínas e, praticamente nenhuma dos aminoácidos livres e das amidas (PRATI; CAMARGO, 2008).

Na TABELA 7 são apresentados os valores da composição de amidas e aminoácidos livres no caldo de cana.

**TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DE AMIDAS E AMINOÁCIDOS NO CALDO DE CANA**

<b>Composto</b>	<b>Livre</b>	<b>(%) proteína desidratada</b>	
<b>Amidas</b>	Asparagina	0,71	
	Glutamina	0,19	
<b>Aminoácidos</b>	Aspartato	0,11	0,06
	Glutamato	0,05	0,08
	Alanina	0,06	0,05
	Valina	0,03	0,04
	Aminobutírico	0,03	0,03
	Treonina	0,02	0,04
	Isoleucina	0,01	0,03
	Glicina	<0,01	0,04
	Outros	traços	<0,03

FONTE: WALFORD, 1996

As albuminas constituem os compostos nitrogenados do caldo mais facilmente eliminados, pois, pela simples ação do calor podem ser desnaturadas e então precipitadas, além disso, seu comportamento químico é influenciado pelo pH sendo que estas coagulam em valor de pH igual a 5,5 (ponto isoelétrico) (PRATI; CAMARGO, 2008).

A permanência das proteínas no caldo, após a alcalinização é prejudicial, pois tais compostos atuam como protetores dos colóides e tendem a estabilizar a matéria

orgânica em suspensão. Por outro lado, os aminoácidos e as amidas não são removidos pela clarificação podendo assim durante o processamento do caldo, ocorrer reações entre os aminoácidos, particularmente a glicina, com os açúcares redutores (reação de Maillard) resultando no escurecimento do produto (PRATI; CAMARGO, 2008).

### 2.3.6 Polissacarídeos

Os polissacarídeos são compostos de alto peso molecular que possuem efeito direto na qualidade do açúcar. Eles aumentam a viscosidade das soluções de açúcar, reduzem a taxa de filtração, retardam o crescimento do cristal e causam distorção no cristal de açúcar (HAMERSKI, 2009; PRATI; CAMARGO, 2008).

A celulose e a hemicelulose são componentes da parede celular da planta, presentes no caule e nas folhas. O amido e as glucanas fazem parte da cadeia de armazenamento de energia e de síntese da planta.

Outro polissacarídeo freqüentemente encontrado na cana-de-açúcar e resultante da deterioração da sacarose pela ação do microrganismo *Leuconostoc mesenteroides* é a dextrana (JENEKAR, 2005; PRATI; CAMARGO, 2008; WALFORD, 1996). Uma vez presente, a melhor forma de eliminação da dextrana é a aplicação de enzimas tipo dextranase, durante a fabricação de açúcar, que atuam no rompimento da elevada cadeia carbônica em compostos de baixo peso molecular, assim o elevado preço das dextranases disponíveis no mercado tem um impacto direto no preço do açúcar final (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

Um dos polissacarídeos de grande importância dos processos de clarificação do açúcar é o amido. O amido é um polímero encontrado nos vegetais, solúvel a temperaturas acima de 90°C, desempenhando a função de reserva energética. Localiza-se no interior de pequenos grânulos, cujo tamanho e aparência variam conforme as plantas em que se encontram.

Os grânulos são constituídos por dois polissacarídeos diferentes: um de estrutura linear, a amilose, e outro de estrutura ramificada, a amilopectina (ORDÓÑEZ, 2005).

Na etapa de clarificação parte do amido não é removido permanecendo no caldo, e retido no interior dos cristais de sacarose retardando o processo de cristalização do xarope e afetando a etapa de refino (CHEN; CHOU, 1993; RONALDSON; SCHOONEES, 2004).

Ronaldson e Schoonees (2004) relatam que caldo de cana-de-açúcar com teores de amido de aproximadamente 400 ppm/ss tendem a resultar em açúcares bruto com teor de amido de aproximadamente 150 ppm afetando a etapa de refino.

Os problemas no processamento do caldo de cana-de-açúcar ocasionados pelo amido podem ser evitados minimizando a moagem de canas-jovens bem como suas folhas. Durante o processamento, o amido pode ser removido por meios mecânicos, como a floculação a frio, a adsorção por carvão vegetal, ou ainda, pela hidrólise enzimática. O tratamento com a enzima  $\alpha$ -amilase é regularmente utilizado em vários países, geralmente adicionado ao segundo estágio do evaporador (CHEN; CHOU, 1993).

### 2.3.7 Ceras, Lipídios e Fosfolipídios

Na cana-de-açúcar os compostos como ceras, lipídeos e fosfolipídeos estão presentes, em maior quantidade, na casca e na região dos colmos, e são incorporados ao caldo de cana durante o processo de extração, em maior ou menor quantidade, dependendo da temperatura da água. Estes compostos constituem-se de aproximadamente 0,1% em relação ao teor de sólidos solúveis (HONIG, 1953; WALFORD, 1996).

As ceras e as gorduras por serem produtos de baixa densidade tendem a se acumular na parte superior do decantador, sob a forma de espuma.

Durante a clarificação os precipitados volumosos, formados durante a decantação, arrastam parte das ceras contidas no caldo misto e juntamente com as espumas removem grande parte destes compostos. Os lipídeos remanescentes no caldo clarificado atribuem efeitos negativos a fase de filtração do açúcar bruto durante as operações de refino (DELGADO; CESAR, 1977).

### 2.3.8 Compostos coloridos

A crescente demanda por açúcares mais brancos e com maior pureza faz com que as indústrias tenham um maior controle sobre o parâmetro cor.

Em termos quantitativos, os compostos coloridos presentes no açúcar e nos produtos açucarados estão em pequena proporção, mas seu impacto sobre o valor e a qualidade do açúcar no mercado é significativo. No caldo de cana-de-açúcar estes compostos são de origens diversas, alguns derivam de plantas como os pigmentos e outros são resultantes do processamento (BOURZUTSCHKY, 2005; HONIG, 1953).

A TABELA 8 apresenta os pigmentos encontrados no caldo, suas propriedades e reações em diferentes condições, após a sua extração (BOURZUTSCHKY, 2005; HONIG, 1953).

TABELA 8 - PIGMENTOS NATURAIS NA CANA-DE-AÇÚCAR

	<b>Pigmentos</b>	<b>Propriedades</b>
Clorofila	Tipo a: $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ Tipo b: $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	Pigmento verde fotossintético.
Caroteno	$C_{40}H_{56}$	Carotenóide com pigmentação amarela. Cadeias carbônicas longas, insaturadas e com ramificações.
Xantofila	$C_{40}H_{56}O_2$	Carotenóide com pigmentação amarela
Flavonóides	Estrutura geral: $C_6-C_3-C_6$	Os núcleos aromáticos A e B (estruturas $C_6$ ) são comuns a todos os flavonóides. Já a estrutura $C_3$ , difere de um tipo para outro de flavonóide.
	Mais frequentes na cana-de-açúcar	Geralmente encontram-se ligadas a uma ou várias moléculas de açúcar.
	- Flavonas	Pigmentos com caráter ácido, estáveis em meio ácido, dissociam-se completamente em $pH > 9,0$ .
	- Flavonóis	Comum em vegetais; derivados de flavonas.
	- Chalconas	Pigmento amarelo menos comum; torna-se vermelho alaranjado em presença de amônia.
	- Catequinas	Polímeros de taninos condensados, reagem com o ferro e formam compostos coloridos; quando aquecidos em meio ácido, tornam-se marron-amarelado e são insolúveis.
	- Antocianinas	Natureza catiônica: decompõem-se em $pH > 8,0$ ; vermelho em meio ácido; vai do azul até incolor com o incremento do $pH$ ; formam complexos com alguns metais e tornam-se estáveis em valores altos de $pH$ .

FONTE: BOURZUTSCHKY, 2005

A clorofila é de pouca importância no processamento do açúcar branco, uma vez que esta é encontrada em suspensão e por ser insolúvel no caldo e na água a sua eliminação se faz por filtração, tal qual a que se procede para o bagacilho ou a areia que vem com a cana-de-açúcar, não afetando a cor do açúcar até o final do processo (CASTRO; ANDRADE, 2007).

O grupo dos flavonóides é o mais crítico para o processamento do açúcar, e o responsável por até 30% da cor do açúcar bruto em valores de pH igual a 7,0. Os flavonóides podem alterar sua coloração de acordo com o pH do meio. Vale destacar, como exemplo, as antocianinas, que apresentam coloração vermelha em meio ácido ou azul em meio alcalino (BOURZUTSCHKY, 2005).

Castro e Andrade (2007) relatam que a antocianina é um dos componentes encontrados no caldo de cana e lhe atribui intensa força corante. Por ser solúvel em água, os autores acreditam que o único meio para eliminá-la é em presença de excesso de hidróxido de cálcio, como se trabalha na carbonatação.

Além dos pigmentos naturalmente presentes, há também substâncias orgânicas originalmente encontradas na cana-de-açúcar que são incolores, mas que por conseqüente reação e combinação com outras substâncias, formam compostos coloridos, sendo os polifenóis e os aminocompostos os dois de maior importância (HONIG, 1953).

No processo de fabricação, tanto os açúcares como os não-açúcares estão sujeitos a ação do calor, do pH, do ar, do ferro, dos reagentes químicos adicionados e da presença de ferro nos materiais de construção. Todos estes fatores possuem um efeito diferente no que diz respeito a formação de compostos coloridos.

Alguns compostos coloridos podem ser originados por reações químicas resultantes da decomposição de produtos formados, ou por reações entre os açúcares redutores e os aminocompostos (HONIG, 1953).

Com o intuito de medir a intensidade da cor dos compostos coloridos, em etapas do processo, como na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar ou no produto final, pode-se utilizar as técnicas analíticas de Espectrofotometria e de Polarimetria utilizando soluções de açúcar diluído ou os próprios cristais de açúcar (BOURZUTSCHKY, 2005).

## 2.4 ETAPAS DA PRODUÇÃO DE AÇÚCAR

Partindo do princípio de que a cana-de-açúcar encontra-se no estado ótimo de maturação, a primeira etapa para a produção do açúcar é a colheita da cana. A cana-de-açúcar pode ser colhida verde ou queimada, manualmente ou mecanicamente, inteira ou picada. A quantidade de cana-de-açúcar cortada não deve ser muito maior do que a capacidade de processamento da indústria, uma vez que logo após o corte inicia-se o processo de inversão da sacarose. A estocagem da cana-de-açúcar deve ser feita no máximo por 2 dias, de forma a evitar a perda de açúcar por decomposição bacteriológica (TFOUNI, 2005).

Quando chegam à indústria, os caminhões carregados de cana são previamente pesados e uma amostra do produto é retirada através de um tubo sonda rotativo, este caldo é analisado para a determinação de parâmetros técnicos que definem a qualidade da cana, como o °Brix, e o pol (WANDERLEY, 2005).

Após a pesagem e amostragem, a cana-de-açúcar pode ser armazenada ou diretamente processada. A etapa seguinte é o preparo da cana-de-açúcar para a moagem sendo inicialmente feito a limpeza da cana, que pode ser a seco, através de uma corrente de ar, ou então utilizando água. Seguindo o processamento, o produto já limpo é picado e desintegrado visando o rompimento das células que contêm o caldo rico em açúcar. Essa operação facilita a extração do caldo pela moagem, aumentando a capacidade das moendas e produzindo um bagaço de maior aceitação para a embebição. Para o preparo da cana-de-açúcar pode ser utilizado um conjunto de facas rotativas ou um desfibrador ou ambos trabalhando em conjunto (WANDERLEY, 2005; TFOUNI, 2005).

O caldo misto pode ser extraído da cana-de-açúcar por dois diferentes processos a saber:

- a) Moagem: a moagem, como processo de extração do caldo, é o sistema mais utilizado estando presente em pelo menos 98% das usinas e destilarias do Brasil. Nesta etapa, a cana é desfibrada e submetida a sucessivas prensagens, podendo ser extraído até 97% da sacarose contida na cana. O caldo extraído pela moenda, comparado ao processo de difusão, arrasta menos impurezas, influenciando positivamente a cor do açúcar e, resultando em xaropes de menor viscosidade, o que facilita a

operação dos flutuadores de xarope, cozedores de açúcar e aumenta a capacidade das centrífugas de massas contínuas (SIMIONI, 2005).

- b) Difusão: a difusão é um fenômeno osmótico pelo qual uma solução migra para outra de concentração diferente, através de uma membrana permeável à solução. Os difusores, em essência, são recipientes no qual a sacarose é extraída em contracorrente com o caldo diluído e a água; a cana desfibrada entra em uma extremidade do aparelho e na outra sai esgotada, sendo conduzida para moendas em prensas especiais para secar o bagaço, que será enviado às caldeiras com 50% de umidade (SOUSA, 1995). De acordo com Biagi (2005), o processo de extração por difusão é mais eficiente quando comparado aos processos de moagem tradicionais.

Após o processo de extração do caldo de cana-de-açúcar o mesmo segue para a etapa da clarificação.

#### 2.4.1 Clarificação do caldo de cana-de-açúcar

O objetivo principal da clarificação é eliminar a quantidade máxima de impurezas presentes no caldo de cana-de-açúcar. A purificação visa à obtenção de um caldo claro, límpido e brilhante, mediante a coagulação máxima de colóides e a formação de precipitados que adsorvam e arrastem as impurezas coloidais. Este processo não pode provocar; a inversão da sacarose, a destruição dos açúcares redutores e a diminuição da pureza do caldo (SOUZA, 1988).

Quando a clarificação é deficiente, o caldo retém impurezas que vão se acumulando à medida que o caldo é concentrado, e incorporando-se ao açúcar, prejudicando, desta forma, a sua qualidade. Estas impurezas, além de diminuírem o rendimento do açúcar, são higroscópicas, levando à inversão de sacarose no produto final, já estocado, e desclassificando completamente o açúcar.

Outros problemas graves que resultam da deficiente retirada de impurezas são as altas taxas de incrustações nos tubos dos evaporadores e nos tanques de cozimento. Estas incrustações diminuem a taxa de transferência de calor, elevando

o consumo energético, diminuindo a capacidade de evaporação e prejudicando, desta forma, a produtividade da usina (BEZERRA, 2005).

No Brasil predominam basicamente dois modelos de clarificação. A calagem ou defecação que é muito utilizada na produção do açúcar bruto para a exportação e a sulfitação, mais empregada na fabricação de açúcar cristal branco (SOUZA, 1988).

Porém, devido a restrições de mercado, em não aceitar o açúcar produzido com a utilização de enxofre, esse contexto tende a mudar com o uso de novas tecnologias e processos químicos, de modo a atender e cumprir os requisitos de uma maior segurança alimentar. Dentre essas tecnologias pode-se citar a utilização de ozônio, o uso de membranas e o processo de carbonatação, objeto de estudo deste trabalho.

#### 2.4.1.1 Defecação

O processo de clarificação utilizando o hidróxido de cálcio e temperaturas elevadas, é conhecido como o processo de defecação simples, e é o mais antigo dos processos existentes para purificar o caldo de cana-de-açúcar. O efeito da reação dos constituintes do caldo de cana-de-açúcar com o cálcio tende a aglutinar as partículas, que com o aumento de peso e a ligeira diminuição na densidade, tendem a precipitar. Este fenômeno, entre outros, é função da concentração iônica do meio, pois os colóides necessitam de uma determinada concentração capaz de neutralizar sua carga elétrica, podendo assim se aglutinar e decantar (CHEN; CHOU, 1993; SOUZA, 1988).

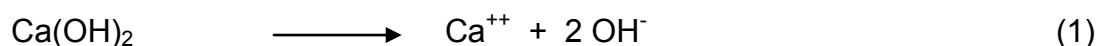
Como a dissolução do óxido de cálcio no caldo de cana-de-açúcar é lenta e difícil, não é aconselhável adicioná-lo diretamente ao caldo, por problemas de homogeneização da solução resultante (HUGOT, 1977).

Na preparação do hidróxido de cálcio é conveniente dissolver o óxido de cálcio em água. Esta solução será em seguida misturada ao caldo e a sua difusão será mais rápida e regular. Calcula-se que em um processo de produção com defecação bem controlada, o teor de CaO no caldo clarificado não deve ultrapassar a 400 mg/L (HUGOT, 1977).

De acordo com Souza (1988), o modelo reacional de formação do principal composto na etapa de defecação do caldo de cana-de-açúcar ocorre basicamente

em duas etapas. Inicialmente, sendo o hidróxido de cálcio, uma base de metal bivalente, a dissociação acontece de acordo com a reação (1).

Após a dissociação, o íon cálcio em presença do fósforo, contido no caldo de cana-de-açúcar, forma o principal composto produzido na calagem, e que pode vir a ser o maior responsável pela centralização das aglutinações coloidais, de acordo com a reação (2).



As concentrações de fósforo e cálcio são significativas na remoção de substâncias coloidais dispersas, assim como a temperatura.

Hugot (1977) destaca que os ácidos orgânicos do caldo são eliminados, uma vez que alguns sais de cálcio como os ácidos oxálicos e tartáricos são insolúveis, as matérias albuminóides são coaguladas, e uma parte das matérias pécticas e das matérias corantes são destruídas ou tornam-se insolúveis.

#### 2.4.1.2 Sulfitação

A defecação é uma etapa indispensável ao processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Contudo, para a produção do açúcar cristal, a maioria das indústrias ainda utilizam a sulfitação como etapa auxiliar na clarificação do caldo de cana-de-açúcar (SINDALCOOL, 2010). Esta etapa tem por finalidade a redução do pH, auxiliando a precipitação e a remoção de proteínas do caldo, a diminuição da viscosidade, a formação de complexos com açúcares redutores, impedindo a sua decomposição e controlando a formação de compostos coloridos em meios altamente alcalinos, além da desinfecção do caldo (CHEN; CHOU, 1993).

O dióxido de enxofre adicionado ao caldo é resultante da queima do enxofre elementar em presença de ar, de acordo com a reação (3).

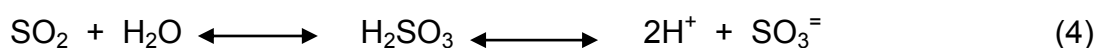


O controle da umidade do ar que entra nos fornos de enxofre é importante, pois, em presença de água, o enxofre queima, formando o trióxido de enxofre,  $\text{SO}_3$ , ao invés do dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ . Quando em contato com o caldo, o  $\text{SO}_3$  transforma-se imediatamente em ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , prejudicial ao processo. Dessa forma, é imprescindível a etapa de secagem do ar empregado na queima do enxofre. A umidade do ar é retirada fazendo com que o mesmo passe sobre uma camada de  $\text{CaO}$ , que possui afinidade com a água e a absorve (HUGOT, 1977).

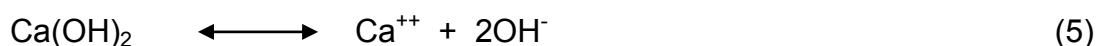
A ação do dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , ao caldo apresenta duas principais funções: a primeira é a eliminação de materiais corantes, propriedade comum a todos os ácidos, e a segunda é a possível transformação dos sais férricos, resultantes do contato direto com equipamentos como tanques, tubulações e moendas, em compostos ferrosos incolores (HUGOT, 1977).

A etapa de sulfitação reduz o pH dos caldos, para valores compreendidos entre 3,8 e 4,2. Assim é preciso neutralizar o meio para que a hidrólise da sacarose não ocorra. Para isso é adicionado uma solução de hidróxido de cálcio, esta além de neutralizar o pH do caldo, tem por finalidade a formação do sulfito de cálcio, o qual funciona como um centro aglutinador de substâncias indesejáveis ao processo (SOUZA, 1988; HAMERSKI, 2009).

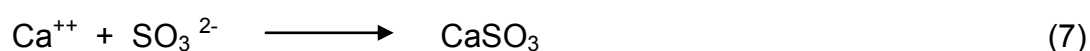
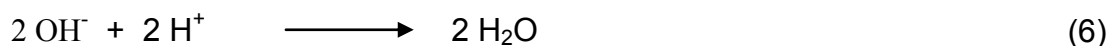
O processo de sulfitação pode ser descrito de forma reduzida a seguir. Inicialmente, o  $\text{SO}_2$  gasoso ao ser borbulhado no caldo é absorvido pela água até atingir o ponto de equilíbrio formando o ácido sulfuroso, que acidifica o meio segundo a reação (4):



Com a adição do hidróxido de cálcio, os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{OH}^-$  são dissociados de acordo com a reação (5).



Nesse meio, tem-se em conjunto uma reação ácido-base que leva à neutralização da acidez, anteriormente formada, e a obtenção do precipitado sulfito de cálcio, conforme as reações (6) e (7).



Chen e Chou (1993) relatam que a sulfitação pode ser conduzida de diferentes maneiras em função da temperatura, da ordem de adição dos reagentes, CaO e SO<sub>2</sub>, e do modo de operação do reator, regime contínuo ou descontínuo.

#### 2.4.1.3 Carbonatação

O processo de clarificação por carbonatação consiste em adicionar uma solução de hidróxido de cálcio ao caldo de cana-de-açúcar e borbulhar CO<sub>2</sub> ao mesmo, sob condições controladas, ocorrendo a formação de um precipitado o carbonato de cálcio. Este precipitado é responsável pela retirada dos compostos indesejados do caldo, seja por inclusão, oclusão, adsorção ou arraste mecânico, sendo por fim separado da suspensão por filtração, sendo o carbonato de cálcio, um auxiliar de filtração (VIEIRA, 1982; ROCHA, 1987; CHEN, CHOU, 1993).

Honig<sup>1</sup> (1953, citado por Hamerski, 2009) descreve as principais reações envolvidas no processo de carbonatação a saber:

Inicialmente, ao se adicionar o cálcio, na forma de Ca(OH)<sub>2</sub>, os íons Ca<sup>++</sup> e OH<sup>-</sup> encontram-se dissociados, de acordo com a reação (8), e são introduzidos no caldo.




---

<sup>1</sup>

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

O gás carbônico ao ser borbulhado no meio alcalinizado é absorvido havendo a formação do íon bicarbonato, de acordo com a reação (9).



Em meio alcalino o íon bicarbonato se decompõe em íon carbonato, neutralizando o meio, de acordo com a reação (10).



Na seqüência da reação o precipitado carbonato de cálcio é formado, de acordo com a reação (11).



Grande parte dos estudos existentes na literatura, relacionados à carbonatação, empregam este processo ao refino do açúcar bruto, diferindo do objetivo deste estudo, que é o de avaliar o processo de carbonatação do caldo de cana. Neste sentido é possível comparar os dois processos, uma vez que os mesmos envolvem a precipitação do carbonato de cálcio.

Moodley *et al.* (2003), relatam que um dos principais objetivos da carbonatação é a remoção de impurezas ainda presentes no açúcar bruto que entra na refinaria.

Algumas das impurezas encontradas, como os polissacarídeos, afetam a nucleação e o crescimento dos cristais de sacarose, além de influenciar de forma negativa o processo de filtração.

Diversas tentativas têm sido feitas, para otimizar o processo de carbonatação, no que diz respeito à remoção de impurezas. Alguns dos principais fatores investigados para a melhoria da remoção da cor e o aumento da filtrabilidade da solução carbonatada são:

- qualidade do (CaO) utilizado;
- adição de polímeros catiônicos;
- adição de peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e;
- adição de ozônio.

Moodley *et al.* (2003) verificaram a influência do processo de carbonatação do açúcar bruto. O procedimento adotado pelos autores em escala de laboratório tem

início com a adição de uma solução de hidróxido de cálcio (10% m/m) ao açúcar bruto. A solução resultante foi aquecida a 80°C sob agitação por 5 min. Em seguida iniciou-se o processo de carbonatação, com a adição de dióxido de carbono ao caldo previamente adicionado da solução de cal. Assim que a amostra atingiu o pH exigido, houve a interrupção do gás CO<sub>2</sub>. O caldo carbonatado foi agitado por 1 minuto, filtrado, resfriado e armazenado em um freezer para análise.

Os resultados dos testes feito pelos autores, para o processo de carbonatação acima descrito, mostraram que cerca de 40 a 50% da cor foi removida havendo também um decréscimo de 95% na turbidez, de 93% no teor de amido, 86% no teor de sulfatos, 100% no teor de fosfatos, 67% no teor de magnésio e 29% no teor de gomas.

Além disso, foi demonstrado que durante a carbonatação a maior parte da glicose, frutose e ácido aconítico foram destruídos havendo um aumento no teor de ácido láctico. Um balanço de massa para o cálcio mostrou que a maior parte do CaO adicionado durante a carbonatação foi removido na forma de carbonato de cálcio.

Aoki e Tavares (1986) avaliaram as condições adequadas de carbonatação para um açúcar bruto brasileiro, através do estudo de variáveis que influenciaram no processo, ou seja, o pH, a temperatura e o teor de óxido de cálcio, que podem levar a caldos de baixa coloração. O controle da eficiência do processo de carbonatação foi determinado por medidas de cor do caldo carbonatado a um comprimento de onda de 420 nm. Nas condições experimentais estudada os autores concluíram que:

- \* 0,9% de CaO sobre sólidos é o percentual mais indicado para a carbonatação do açúcar bruto utilizado;
- \* Os valores de pH adequados variaram entre 8,0 e 8,5;
- \* A temperatura adequada de carbonatação foi de 80°C;

Em estudos recentes, Hamerski (2009) verificou o efeito das variáveis pH igual a 6,5, 8,0 e 9,0; tempo de reação variando entre 20, 40 e 60 min e temperaturas de 60, 70 e 80°C, no processo de clarificação do caldo-de-cana utilizando o gás carbônico e o hidróxido de cálcio como reagentes. A autora analisou 3 lotes de caldo de cana antes e após a clarificação e verificou os teores de sólidos solúveis, açúcares redutores, sacarose, cinzas condutimétricas e dureza, verificou também a remoção de amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez, concluindo assim que a associação entre pH elevado (9,5), tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 80°C resultaram em caldos clarificados com as seguintes características:

- \* Teor de sólidos solúveis com menor percentual;
- \* Menores Valores de dureza e cinzas condutimétricas;
- \* Maiores percentuais na degradação de açúcares redutores;
- \* Maiores valores de pureza e;
- \* Em dois dos 3 lotes analisados ocorreu maior proporção de cor removida.

A partir de seus estudos, Hamerski (2009) sugeriu que fosse realizado estudos sobre a clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação, em valores de pH compreendidos entre 8,0 e 9,5, tempo de reação entre 40 e 60 minutos, e temperaturas superiores a 80°C, para que se pudesse conhecer melhor o processo de carbonatação e assim aplicá-lo com maior segurança nas indústrias sucroalcooleiras.

#### 2.4.1.4 Processos Físicos de Clarificação

Além dos processos químicos encontrados na literatura, vale destacar os processos físicos de clarificação como, por exemplo, a separação por membranas, que tem recebido atualmente grande atenção, por apresentar uma série de vantagens, como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e redução do consumo de produtos químicos, como enxofre e cal, além de ácido fosfórico e polieletrólitos (UMEBARA, 2010). Entretanto os processos físicos de clarificação ainda encontram resistência devido ao pequeno volume de produção, quando comparado aos processos químicos, e o custo das membranas.

#### 2.4.2 Floculação e utilização dos Polieletrólitos

Após o processo de clarificação, grande parte das partículas que encontram-se ainda suspensas no caldo, estão sujeitas a uma série de forças que determinam

se estas continuaram como partículas suspensas ou se irão decantar, devido a formação de flocos de maior peso molecular (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

O processo de floculação das partículas em suspensão ocorre quando as forças de atração superam as forças de repulsão. No entanto, a principal ação física que ocorre durante a clarificação é a floculação de micro-partículas pela adição de um polieletrólito, podendo este ser um copolímero aniônico (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

Existem três mecanismos possíveis para a ligação do polímero à partícula, a saber:

- (a) floculação ou depleção;
- (b) eliminação das cargas pelo floculante;
- (c) ligação entre o polímero e as partículas.

Nesta última, as partículas em suspensão são adsorvidas junto ao polímero de alto peso molecular, que devido ao aumento de seu peso, tende a decantar, na forma de flocos. A ligação entre o polímero e as partículas pode ocorrer por atração eletrostática, pontes de hidrogênio ou *forças de Van der Waals*. Sua eficiência é função do peso molecular, da intensidade da carga e da concentração do polímero, bem como do tamanho e da carga das partículas em suspensão, do pH e da temperatura do caldo (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

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 monomérica, a ligação ácido acrílico e a ligação acrilamida. As unidades de ácido acrílico, nas quais estão geralmente presentes o sal de sódio, proporcionam sítios ativos para se ligarem às partículas de impurezas, enquanto as unidades acrilamidas proporcionam o suporte principal da cadeia polimérica (SOUZA, 1988).

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 (SOUZA, 1988).

O tipo aniônico é o mais utilizado pelas usinas de açúcar, e a dosagem recomendada no tratamento do caldo de cana-de-açúcar varia na faixa de 1 a 5 ppm, condicionado, entretanto, a realização de testes preliminares para escolher a concentração mais adequada (SOUZA, 1988).

## 2.5 TIPOS DE AÇÚCAR PRODUZIDOS

Segundo Boscariol (2005) no Brasil são produzidos diversos tipos de açúcar, entre os quais podemos citar o açúcar cristal, o refinado e o VHP (*Very High Polarization*).

Açúcar Cristal: é o açúcar obtido por um processo de cristalização controlada, a partir de caldo de cana tratado. Possui cristais finos, regulares e com alto brilho, comercializado diretamente no mercado interno. É classificado em Tipo 1 (Especial Extra), Tipo 2 (Especial), Tipo 3 (Superior), Tipo 4 (Standard), diferindo esta classificação de acordo com suas características físico-químicas, como apresentado na TABELA 9.

Açúcar VHP (*Very High Polarization*): desenvolvido em 1993, o Açúcar VHP é destinado ao mercado externo. Trata-se de um açúcar bruto, que permite aos clientes transformá-lo em diferentes tipos de açúcar para o consumo, principalmente como açúcar refinado.

Açúcar VVHP (*Very Very High Polarization*): assim como o VHP, o açúcar VVHP é destinado ao refino devido a sua alta polarização, possui uma cor menos intensa, polarização mais alta e maior filtrabilidade.

Açúcar Refinado Amorfo: é obtido por um processo de refino do açúcar que possui granulometria baixa e irregular, baixa cor, extremamente higroscópico, e indicado para processos que exijam dissolução rápida.

Açúcar Refinado Granulado: é obtido pelo refino do açúcar cristal dissolvido, que passa por um processo de cristalização controlada, obtendo-se um açúcar com granulometria homogênea, baixa cor, e indicado para processos que exijam elevadas purezas.

Açúcar de Confeiteiro: é obtido juntamente com a produção do açúcar refinado amorfo, apresentando-se na forma de um pó fino, de baixa cor, extremamente higroscópico, razão pela qual é adicionado de um agente anti-umectante como o amido, sendo indicado especialmente para aplicação em coberturas de doces, bolos e confeitos de um modo geral.

Na TABELA 9, estão descritos as principais características do açúcar refinado brasileiro de acordo com a Resolução nº 12, de março de 1978 (CNNPA, 1978). Nesta resolução encontra-se ainda as características dos diferentes tipos de açúcar cristal, e VHP de acordo com as definições da Usina Alto Alegre.

TABELA 9 – PARÂMETROS DOS DIFERENTES TIPOS DE AÇÚCAR DISPONIBILIZADOS PARA O MERCADO INTERNO E EXTERNO

Parâmetros	Unidade	Especificação do Açúcar Refinado FONTE: CNNPA, 1978.				Especificação do Açúcar Cristal FONTE: USINA ALTO ALEGRE, 2011.				Tipo Exportação
		Amorfo, de primeira	Amorfo, de segunda	Granulado	Extra, Especial ou Superior	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	VHP
Polarização	°Z mín	–	–	–	–	99,7	99,7	99,6	< 99,6	< 99,3
Teor de Sacarose	% mín.	99,0%	98,5%	99,8%	99,0%	–	–	–	–	–
Cinzas	% máx.	0,2%	0,2%	0,04%	0,2%	0,05%	0,07%	0,15%	> 0,15%	–
Cor ICUMSA	UI máx.	80	120	45	80	100	150	200	> 200	> 480
Umidade	% máx.	0,3%	0,4%	0,04%	0,3%	0,05	0,05	0,07	> 0,07	0,14
Ferro	máximo, em mg/kg	–	–	–	10	–	–	–	–	–
Sulfito	ppm máx	–	–	–	–	10	10	20	> 20	–
Dextrana	ppm máx	–	–	–	–	100	100	> 100	> 100	–
Açúcares Redutores	% máx	–	–	–	–	0,05	0,05	> 0,05	> 0,05	–
Granulometria malha 30	% máx	–	–	–	–	0-60	0-60	> 60	> 60	–
Granulometria malha 60	% mín	–	–	–	–	40-100	40-100	< 40	< 40	–

## 2.6 ASPECTOS DE SEGURANÇA ALIMENTAR E AMBIENTAL NA PRODUÇÃO DE AÇÚCAR

Na produção do açúcar cristal, muitas indústrias ainda utilizam o dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, como componente do processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, uma vez que este auxilia na coagulação de matérias coloidais, na formação de precipitados que farão o arraste de impurezas durante a sedimentação e na desinfecção do caldo. No entanto, parte do enxofre utilizado permanece no açúcar sob a forma de sais (SILVA *et al.*, 2008; ARAÚJO, 2007).

De acordo com a Resolução nº 4, de 24 de novembro de 1988 do Ministério da Saúde, o limite máximo permitido de agentes sulfitantes no açúcar refinado, expresso como SO<sub>2</sub> residual, é igual a 0,002 g/100g de produto (BRASIL, 1988).

Embora a utilização de agentes sulfitantes seja segura para a maioria dos consumidores, uma pequena parcela da população mundial apresenta reações adversas, com sérias conseqüências. As estatísticas variam, e a Comunidade Européia (E.U.A/FDA) estima que de 1 a 3% de adultos e de 6 a 8% de crianças pode ter algum tipo de sensibilidade aos aditivos alimentares. Vale ressaltar que as reações causadas por sulfitos são caracterizadas como intolerâncias, e não como alergias (SICKLICK; GOLDSTEIN, 2007).

A Intolerância ocorre quando o organismo tem dificuldade em digerir um determinado alimento, enquanto a alergia é causada pela percepção de uma substância estranha pelo sistema imunológico (SICKLICK; GOLDSTEIN, 2007).

As Intolerâncias a aditivos são relatadas como causadoras de sintomas temporários como dor de cabeça e dor abdominal, especialmente quando o aditivo foi consumido em grandes quantidades (SICKLICK; GOLDSTEIN, 2007).

Na espécie humana os sulfitos podem provocar anafilaxia, urticária, angioedema, hipotensão, náusea, irritação gástrica local, dores de cabeça, distúrbio do comportamento, erupções cutâneas, diarreia e crise asmática em indivíduos asmáticos sensíveis a sulfitos.

A maioria das reações de intolerância adota a forma de ataques asmáticos e urticária e dependendo da sensibilidade do indivíduo, podem ser induzidas por 2 a 250 mg de dióxido de enxofre, por esta razão, os alimentos que contém sulfitos devem indicar claramente em seus rótulos a presença do mesmo (SCAMPICCHIO *et*

*al.*, 2008; LÜCK; JAGER, 1995; PEREIRA; MOURA; CONSTANT, 2008; MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006; VALLY; THOMPSON, 2001).

O SO<sub>2</sub> é obtido pela queima do enxofre elementar, em fornos rotativos, na própria indústria. Esta atividade pode lançar grandes quantidades de dióxido de enxofre ao meio ambiente, provocando sérios problemas ambientais, como as chuvas ácidas, o desconforto no ambiente de trabalho das fábricas e a corrosão nas instalações industriais (HAMERSKI, 2009).

Dessa forma, o estudo de métodos alternativos para o processo de clarificação do caldo-de-cana que sejam ecologicamente corretos e que preservem a saúde do consumidor, vem sendo apresentado na literatura e uma destas alternativas é o processo de carbonatação.

O açúcar produzido por este processo pode ser comercializado como ausente de enxofre, não lançando gases nocivos a atmosfera, sendo assim considerado como ecologicamente correto.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O caldo de cana-de-açúcar *in natura* foi obtido comercialmente na cidade de Curitiba-PR. A cana-de-açúcar foi oriunda da safra 2010 proveniente do Vale do Ribeira, região localizada entre o sul do estado de São Paulo e leste do Paraná.

Após a extração do caldo de cana-de-açúcar, este foi filtrado, homogeneizado e acondicionado em potes plásticos devidamente identificados, e armazenado sob refrigeração na temperatura de aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$ , para a sua conservação e posterior análise.

O óxido de cálcio com pureza analítica foi utilizado para o preparo da solução de hidróxido de cálcio, com concentração igual a 75 g/L, utilizando água deionizada como solvente.

O polieletrólito aniônico utilizado foi o CIBA<sup>®</sup> MAGNAFLOC<sup>®</sup> LT27AG, disponível no mercado.

#### 3.2 PLANEJAMENTO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental realizado neste trabalho foi desenvolvido para um lote de caldo-de-cana, avaliando-se a influência das variáveis, pH e vazão de  $\text{CO}_2$ , em um processo de clarificação.

Os valores das principais variáveis analisadas neste estudo estão apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 - VALORES UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Variável	- 1	0	+ 1
pH	8,0	8,5	9,0
Vazão de $\text{CO}_2$ (NL/h)	40	120	200

Esses valores foram considerados após estudos de trabalhos anteriores encontrados na literatura, como os de Hamerski (2009), Moodley *et al.* (2003) e Aoki e Tavares (1986). Os melhores percentuais de remoção da cor encontram-se na faixa de pH compreendido entre 8,0 e 9,0 e os valores para as vazões de CO<sub>2</sub> foram aqueles apontados por Hamerski (2009), ou seja, em torno de 120 NL/h, sendo este valor considerado o ponto central e adotado um ponto acima e outro abaixo.

Os experimentos foram realizados aleatoriamente seguindo um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com três repetições no ponto central (PC) como descrito na TABELA 11.

TABELA 11 - MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Experimento	pH	Vazão CO <sub>2</sub> (NL/h)	Variáveis em unidades codificadas	
1	8,0	40	-1	-1
2	8,0	200	-1	+1
3	9,0	40	+1	-1
4	9,0	200	+1	+1
5 (PC)	8,5	120	0	0
6 (PC)	8,5	120	0	0
7 (PC)	8,5	120	0	0

PC= Ponto central

O planejamento fatorial permite a mudança das variáveis independentes em todos os níveis, permitindo assim a combinação de todas as variáveis sendo possível medir os efeitos ou as influências de uma ou mais variáveis na resposta (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados experimentais coletados foram analisados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância. Esta análise envolve a comparação das médias dos tratamentos pelo teste de Tukey (5% de significância) quando houver diferença entre as médias.

Os resultados das análises realizadas foram visualizados através da técnica de superfície de resposta, onde pode-se observar a influência das variáveis pH e

vazão de CO<sub>2</sub>, sobre os parâmetros de qualidade como; sólidos solúveis totais, açúcares redutores, sacarose, amido, cor ICUMSA e fosfato inorgânico resultantes do processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar por carbonatação.

### 3.4 SISTEMA DE CARBONATAÇÃO UTILIZADO NO LABORATÓRIO

O sistema experimental utilizado para coleta e análise dos dados experimentais de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação encontra-se esquematicamente representado na FIGURA 4.

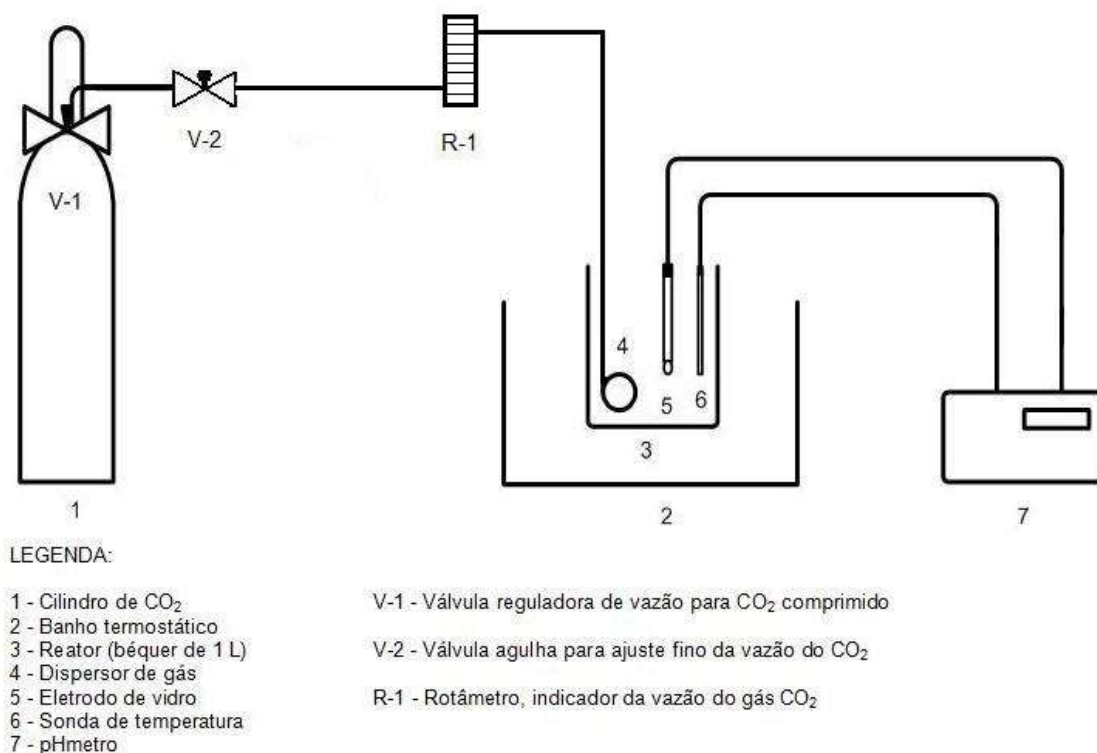


FIGURA 4 – ESQUEMA DO SISTEMA DE CARBONATAÇÃO UTILIZADO

### 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O caldo de cana-de-açúcar *in natura*, previamente pesado (500g) foi aquecido e mantido a temperatura de 80°C em banho termostático durante toda a reação. Após atingir a temperatura de reação adicionou-se a solução de hidróxido de cálcio

com concentração de 75 g CaO/L para elevar o pH até os valores estabelecidos no planejamento experimental, ou seja; pH igual a 8,0 (experimentos 1 e 2), pH igual a 8,5 (experimentos 5, 6 e 7) e pH igual a 9,0 (experimentos 3 e 4).

As vazões de CO<sub>2</sub> foram variaram de acordo com os experimentos, ou seja: 40 NL/h (experimentos 1 e 3), 120 NL/h (experimentos 5, 6 e 7) e 200 NL/h (experimentos 2 e 4).

Após o ajuste da vazão por um rotâmetro, o gás começou a ser borbulhado no caldo, dando início a reação de carbonatação, por um período de 50 minutos. Este valor foi adotado, tendo como parâmetro a conclusão de Hamerski (2009), que atribui o tempo entre 40 e 60 minutos como melhor condição para o processo de carbonatação.

Neste sistema o pH definido para cada experimento, permaneceu constante, por isso concomitantemente à adição de CO<sub>2</sub> fez-se a adição controlada da solução de Ca(OH)<sub>2</sub>. As leituras de pH foram acompanhadas através de um medidor potenciométrico de bancada com sensor de temperatura da marca *MICRONAL*, modelo *B-474* com precisão igual a 0,01.

Ao final da clarificação, o caldo foi retirado do banho termostático, e adicionado 1 ml da solução contendo o polieletrólito aniônico com concentração igual a 2 mg/L.

Após a adição da solução do polieletrólito o sistema permaneceu em repouso por aproximadamente uma hora para que ocorresse a decantação das impurezas contidas no caldo. Em seguida as amostras foram coletadas para análise posterior.

### 3.6 ANÁLISES EXPERIMENTAIS

As metodologias empregadas para as análises de determinação da acidez, do teor de amido, da cor ICUMSA, do teor de fosfato inorgânico, do teor de sólidos solúveis totais, assim como os valores do pH, no caldo de cana-de-açúcar, foram descritas pela *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (ICUMSA) e encontradas em COPERSUCAR (2001).

O caldo de cana-de-açúcar *in natura* foi analisado seguindo as mesmas metodologias do caldo clarificado. No entanto, o caldo *in natura* foi previamente filtrado em funil de vidro e algodão hidrófilo como meio filtrante. Esta filtração foi efetuada para evitar a interferência dos sólidos suspensos, já que estes podem interferir nas análises realizadas.

A determinação de cálcio no caldo *in natura* e nos caldos clarificados foi realizada utilizando *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), segundo metodologia (CEPPA, 2010). As análises foram realizadas pelo Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, CEPPA.

Para uma maior confiabilidade dos dados experimentais todas as análises foram realizadas em triplicata, tanto para os caldos de cana-de-açúcar *in natura* quanto para os caldos clarificados.

### 3.6.1 Determinação de acidez no caldo de cana-de-açúcar

Esta análise foi realizada no caldo de cana-de-açúcar *in natura*, para verificar as condições de sanidade da matéria-prima. Valores elevados de acidez são indício de deterioração da cana-de-açúcar, o que dificulta e até inviabiliza o seu processamento.

O método titulométrico foi empregado utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio com concentração igual a 0,1 mol/L e fenolftaleína alcoólica (1%) como indicador. O cálculo de acidez é realizado de acordo com a Equação [1], e o resultado expresso em gramas de acidez acética por 100 gramas de produto (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

$$\left( \frac{v * f * M * PM}{10 * P * n} \right) = (\% \text{ de ácido orgânico em m/m ou m/v}) \quad [1]$$

Sendo:

V = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação em (mL)

M = molaridade da solução de hidróxido de sódio

P = massa da amostra em (g) ou volume pipetado em (mL)

PM = peso molecular do ácido correspondente em (g)

$n$  = número de hidrogênios ionizáveis

$f$  = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

### 3.6.2 Determinação de açúcares redutores

Para a determinação de açúcares redutores foi utilizado o método descrito por Miller (1959). Este método baseia-se na redução, em meio alcalino, do ácido 3,5-dinitrossalicílico em ácido 3-amino-5-nitrossalicílico, por ação dos açúcares redutores, originando um complexo de cor marrom que é determinado por medidas espectroscópicas.

O equipamento empregado para realizar as análises espectroscópicas foi um espectrofotômetro *FEMTO modelo 600 plus*, com cubeta de vidro de 1 cm e a leitura da absorbância foi realizada a um comprimento de onda de 540 nm.

A concentração de AR foi calculada com base na curva de calibração elaborada a partir de uma solução padrão de glicose com concentração de 1 mg/mL.

### 3.6.3 Determinação de sacarose

A determinação do teor de sacarose no caldo *in natura* e nos caldos clarificados foi realizada utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), seguindo a metodologia oficial desenvolvida pela AOAC (2010).

O sistema de análise é constituído essencialmente por um cromatógrafo líquido *HP 110*, com detector de índice de refração *HP 1100*.

As condições das análises cromatográficas, para os compostos efluentes são apresentadas a seguir:

- \* Coluna AGILENT Zorbax Carbohydrate, 4,6 X 250 mm, 5  $\mu$ m diâmetro da partícula;
- \* Volume injetado de amostra de 20  $\mu$ L;
- \* Acetonitrila e Água (80:30), como líquidos de arraste, com vazão de 1,5 mL/min

### 3.6.4 Determinação de amido

O teor de amido foi determinado por espectrofotometria no qual, uma alíquota de caldo é digerida com ácido acético e cloreto de cálcio, sob aquecimento, para solubilizar o amido presente. Adiciona-se a uma solução de iodeto de potássio para formar um complexo azul de amido-iodo. A absorbância deste complexo é medida em espectrofotômetro, descrito anteriormente, com comprimento de onda igual a 700 nm.

O teor de amido foi determinado com base na curva de calibração elaborada a partir de uma solução padrão de amido, com concentração igual de (2 g/L).

### 3.6.5 Determinação de cor ICUMSA

A medida de cor ICUMSA é a expressão do índice de absorbância, de uma solução de açúcar multiplicada por 1000. O caldo de cana-de-açúcar foi previamente diluído a uma concentração de 1°Brix e filtrado a vácuo em membrana de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 µm e diâmetro de 50 mm.

O pH da solução foi corrigido para 7,00 ± 0,05, com uma solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,05 mol/L.

A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro, descrito anteriormente em cubeta de vidro de 1 cm, e comprimento de onda igual a 420 nm. O cálculo da cor ICUMSA foi realizado de acordo com a Equação [2].

$$\text{Cor ICUMSA} = \left( \frac{A}{B \times C} \right) \times 1000 \quad [2]$$

Sendo:

A - Absorbância da amostra

B - °Brix da solução após o ajuste do pH

C - Comprimento interno da cubeta (cm)

### 3.6.6 Determinação de fosfato inorgânico

O teor de fosfato foi determinado por espectrofotometria e os resultados expressos em concentração de pentóxido de fosfato,  $P_2O_5$ .

A absorvância da cor do composto “azul de molibdênio”, de composição desconhecida, formado a partir do ácido fosfomolibdico e um agente redutor, foi lida em espectrofotômetro, descrito anteriormente com um comprimento de onda igual a 660 nm e cubeta de vidro de 1 cm.

O cálculo do teor de fosfato foi realizado a partir da curva de calibração elaborada com uma solução padrão de fosfato ácido de potássio,  $KH_2PO_4$  com concentração igual a 0,1 mg/mL.

### 3.6.7 Determinação do pH

As medidas do pH no caldo *in natura* foram realizadas em um medidor potenciométrico digital *MICRONAL modelo B-474*, com eletrodo de vidro combinado e sonda de temperatura, permitindo a leitura e correção automática do pH, com a temperatura.

### 3.6.8 Determinação de sólidos solúveis totais e do Teor de Cálcio

As análises foram realizadas em um refratômetro analógico *ATAGO ATC1E*. O equipamento foi calibrado com água destilada. Para a análise dos caldos, duas gotas de amostra foram colocadas sobre o prisma limpo e seco. Fechou-se o prisma e, após alguns segundos, quando a temperatura do caldo atingiu a temperatura do prisma, realizou-se a leitura do °Brix refratométrico.

A determinação do teor de cálcio no caldo *in natura* e nos caldos clarificados foi realizada utilizando a técnica de *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), segundo metodologia desenvolvida pelo Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) (CEPPA, 2010).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*

O caldo-de-cana *in natura* foi analisado inicialmente para que se possa comparar e quantificar o efeito do processo de clarificação por carbonatação nas análises realizadas neste trabalho.

Os resultados das análises do caldo *in natura* deste trabalho, bem como os resultados encontrados por Hamerski 2009, são apresentados a seguir na TABELA 12.

TABELA 12 - COMPOSIÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*

PARÂMETROS	CALDO <i>IN NATURA</i> <sup>1</sup>	CALDO <i>IN NATURA</i> <sup>1</sup> (LOTE 3, HAMERSKI, 2009)
pH	5,27 ± 0,05	5,69 ± 0,02
Acidez (mg/100 ml)	48,16 ± 7,25	66,66 ± 3,61
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	21,10 ± 0,01	21,00 ± 0,02
Açúcares redutores (%/SST)	3,84 ± 0,04	3,18 ± 0,03
Sacarose (%/SST)	86,88 ± 0,24	79,20 ± 0,19
Amido (mg/SST)	238,60 ± 2,11	355,66 ± 0,83
Fosfato Inorgânico (mg/SST)	73,41 ± 3,06	110,31 ± 0,001
Cor ICUMSA (UI)	32633 ± 1203,24	48333 ±
Cálcio (mg/kg)	80,29 ± 0,36	-----

<sup>1</sup>Valores seguidos do desvio padrão da análise

De acordo com os resultados apresentados na TABELA 13, pode-se verificar que o pH do caldo *in natura* foi da ordem de 5,27. Chen e Chou (1993), relatam que o pH do caldo-de-cana oriundo de canas sadias e em pleno estágio de maturação encontra-se na faixa de 5,2 e 5,4, essa pequena diferença deve-se a variedade e o local de plantio.

A partir do valor encontrado para o caldo *in natura* pode-se verificar que este não se encontrava deteriorado, podendo-se assim avaliar os efeitos da clarificação.

O caldo analisado apresentou 3,84 %/SST de AR, dentro da faixa de 2 a 4 %/SST, estabelecido por Souza (1988) e Chen e Chou (1993).

O teor de fosfato inorgânico do caldo *in natura*, no lote analisado, foi de aproximadamente 160 mg/L, valor este abaixo dos 300 mg/L recomendados por Cesar *et al.* (1987) para uma boa clarificação.

#### 4.2 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Na FIGURA 5 são apresentados os caldos de cana clarificados de acordo com as diferentes condições de pH e vazão de CO<sub>2</sub>, estudados neste trabalho.



FIGURA 5 - CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E CLARIFICADOS

Na FIGURA 5, é possível observar uma pequena diferença quanto à coloração dos caldos clarificados. Observa-se que os experimentos 1 e 3 apresentaram coloração mais escura, e o experimento 4 um caldo mais claro.

Os efeitos das variáveis, pH e vazão de CO<sub>2</sub>, sobre a clarificação do caldo-de-cana, foram estudados de modo a se obter as melhores condições experimentais da

carbonatação do caldo de cana-de-açúcar, para os parâmetros açúcares redutores, sólidos solúveis, sacarose, amido, fosfato inorgânico, cor ICUMSA e cálcio.

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS

Na TABELA 13 encontram-se os dados referentes à análise de SST dos caldos clarificados, e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura*, (21,1°Brix).

TABELA 13 - VALORES MÉDIOS DE SST E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			SST (°Brix)	Varição (%)
1	8,0	40	21,00 <sup>a</sup> ± 0,01	0,47
2	8,0	200	18,20 <sup>d</sup> ± 0,01	13,74
3	9,0	40	18,50 <sup>c</sup> ± 0,01	12,32
4	9,0	200	15,80 <sup>g</sup> ± 0,01	25,12
5 (PC)	8,5	120	16,70 <sup>f</sup> ± 0,01	20,85
6 (PC)	8,5	120	19,10 <sup>b</sup> ± 0,01	9,48
7 (PC)	8,5	120	17,50 <sup>e</sup> ± 0,01	17,06

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.  
0,01: Erro do equipamento

A análise de variância (ANOVA), do teor de SST, indicou diferença estatística significativa, entre os tratamentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos.

A diferença do teor de SST entre os experimentos deve-se provavelmente às diferentes quantidades de solução de hidróxido de cálcio adicionadas durante a clarificação para o controle do pH diluindo o caldo e conseqüentemente reduzindo o teor de SST.

Tal procedimento pode trazer problemas para a indústria sucroalcooleira uma vez que o aumento de água no processo de clarificação tende a aumentar os custos no processo de evaporação.

#### 4.3.1 Superfície de respostas para SST

Na TABELA 14 encontram-se os valores para a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta, utilizados para verificar a tendência do teor de SST, na clarificação do caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes pH e vazão de CO<sub>2</sub> e sua possível interação.

TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	6,00250	1	6,002500	4,019531	0,182841
Vazão	7,56250	1	7,562500	5,064174	0,153312
pH x vazão	0,00250	1	0,002500	0,001674	0,971080
Falta de ajuste	0,63440	1	0,634405	0,424825	0,581433
Erro puro	2,98667	2	1,493333		
Total SQ	17,18857	6			
$R^2 = 0,78933$			$R^2_{aj} = 0,57867$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado, \*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

A partir dos resultados da análise de variância dos modelos lineares, pode-se verificar que o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) possui um valor de aproximadamente de 0,58, considerado baixo para o lote analisado.

A análise de variância demonstrou que as variáveis pH e vazão de CO<sub>2</sub> e a interação entre elas não tiveram efeito significativo ( $p < 5\%$ ) sobre o teor de SST.

De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007, citado por Hamerski, 2009) valores de  $R^2_{aj}$  menores que 70% são considerados baixos, entre 70 e 90, bons, e acima de 90% são considerados excelentes. Os baixos valores de ( $R^2_{aj}$ ) indicam que os modelos lineares são capazes de explicar apenas uma pequena parte da variabilidade dos dados em torno da média ficando o restante por conta dos resíduos.

Desta maneira, os modelos lineares utilizados para o teor de SST não são adequados para fins preditivos. Porém, podem ser utilizados para verificar a tendência desta resposta na clarificação do caldo de cana-de-açúcar frente aos efeitos do pH e da vazão de CO<sub>2</sub>.

O objetivo deste trabalho não foi obter modelos preditivos e sim apenas avaliar o comportamento das respostas com relação às variáveis independentes investigadas, dessa forma, não serão apresentados os coeficientes de regressão de cada fator, nem mesmo, as equações matemáticas que representam estes modelos.

Os resultados obtidos para o teor de SST podem ser visualizados através de um gráfico de superfície de resposta, verificando os efeitos das variáveis estudadas. Este tipo de gráfico fornece uma análise da tendência de resposta da variável dependente, neste caso, o teor de sólidos solúveis totais.

A FIGURA 6 apresenta o gráfico de superfície de resposta para o teor de SST, em relação à interação entre o pH e a vazão de CO<sub>2</sub>.

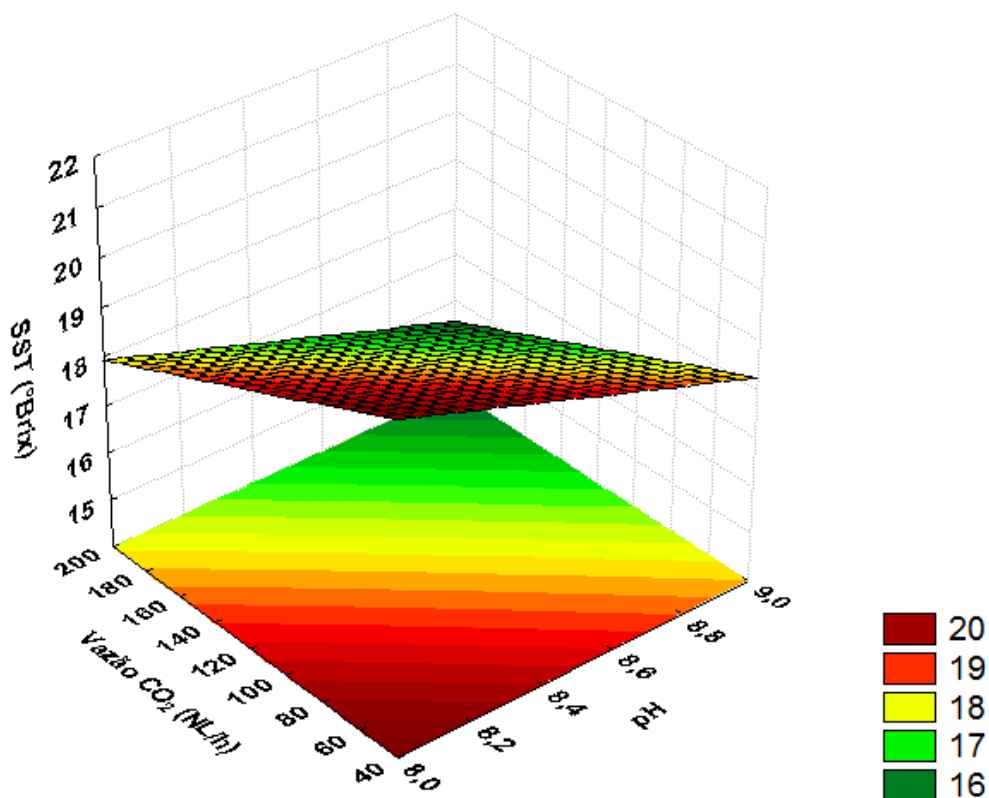


FIGURA 6 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO<sub>2</sub>

Pelo gráfico de superfície de resposta, na Figura 6, é possível verificar a tendência das respostas convergindo para maiores valores de SST em menores pH e menores vazões de CO<sub>2</sub>. Isto é facilmente explicável, pois quanto maior o pH ou a vazão de CO<sub>2</sub> maior será a quantidade de solução de hidróxido de cálcio adicionada para manter o pH no valor desejado, diluindo assim o caldo e reduzindo o valor de SST.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES

A TABELA 15 apresenta os valores referentes à análise de AR dos caldos clarificados, e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura* de 3,84% mostrado na Tabela 13.

TABELA 15 - VALORES MÉDIOS DE AÇÚCARES REDUTORES E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*.

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			AR (%/SST)*	Variação (%)
1	8,0	40	3,19 <sup>a</sup> ± 0,05	18,16
2	8,0	200	2,98 <sup>b</sup> ± 0,11	23,47
3	9,0	40	3,05 <sup>ab</sup> ± 0,02	21,75
4	9,0	200	3,00 <sup>b</sup> ± 0,03	23,05
5 (PC)	8,5	120	3,17 <sup>a</sup> ± 0,05	18,74
6 (PC)	8,5	120	2,73 <sup>c</sup> ± 0,06	29,91
7 (PC)	8,5	120	2,91 <sup>b</sup> ± 0,03	25,50

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

\* Valores seguidos do desvio padrão da média

A análise de variância (ANOVA), do teor de AR, indicou diferença estatística significativa, entre os tratamentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos.

De acordo com Eggleston e Vercellotti (2000) mesmo que os açúcares redutores sejam encontrados em concentrações menores que a sacarose, a sua degradação principalmente em condições alcalinas, tem grande consequência para a indústria sucroalcooleira. A Frutose e a glicose tendem a degradar com a adição de hidróxido de cálcio a altas temperaturas, gerando compostos coloridos indesejáveis durante as etapas de clarificação e evaporação do caldo.

Como pode ser visto ainda na TABELA 15, os experimentos 1, 5, 3 apresentaram os maiores valores de AR, respectivamente e não diferiram estatisticamente.

Para valores mais elevados de pH, e de vazão de CO<sub>2</sub>, tem-se uma maior degradação de AR, isto pode ser explicado, pois quanto maior o valor do pH e da vazão de CO<sub>2</sub>, mais hidróxido de cálcio é utilizado, e este tem influencia sobre o

rompimento dos anéis de glicose e frutose, e conseqüentemente sobre a degradação dos açúcares redutores.

Comportamento semelhante também foi observado nos estudos de Hamerski (2009) a qual concluiu que a carbonatação do caldo de cana levou a degradação dos açúcares redutores, e os maiores percentuais de degradação, de aproximadamente 59%, foram obtidos nos tratamentos com níveis extremos de valores de pH (9,5), tempo (60 minutos) e temperatura (80°C) de reação.

#### 4.4.1 Superfície de respostas para AR

Na TABELA 16 encontram-se os valores da análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta, utilizados para verificar a tendência do teor de AR, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes, pH e vazão de CO<sub>2</sub> e sua possível interação.

TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	0,003824	1	0,003824	0,079416	0,804574
vazão	0,016675	1	0,016675	0,346328	0,615807
pH x vazão	0,006121	1	0,006121	0,127121	0,755538
Falta de ajuste	0,025163	1	0,025163	0,522614	0,544839
Erro puro	0,096298	2	0,048149		
Total SQ	0,148081	6			
$R^2 = 0,17977$			$R^2_{aj} = 0$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado, \*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Os resultados das análises mostram que não houve falta de ajuste significativo ( $p > 5\%$ ) para o modelo, porém o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) foi igual a zero. Diante disso, optou-se por não apresentar a figura de superfície de resposta, uma vez que esta não representa a tendência dos dados no que diz respeito ao teor de açúcares redutores.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DE SACAROSE

Na TABELA 17 estão apresentados os dados referentes à análise do teor de sacarose, dos caldos clarificados, e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura* de 86,88 %/SST como mostrado na Tabela 13.

TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DE SACAROSE E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			Sacarose (%/SST)*	Varição (%)
1	8,0	40	85,54 ± 0,21	1,54
2	8,0	200	82,04 ± 0,15	5,57
3	9,0	40	83,17 ± 0,32	4,27
4	9,0	200	87,42 ± 0,24	- 0,62
5 (PC)	8,5	120	81,28 ± 0,12	6,45
6 (PC)	8,5	120	84,60 ± 0,23	2,62
7 (PC)	8,5	120	77,58 ± 0,17	10,70

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.  
\* Valores seguidos do desvio padrão da média

Os resultados da análise de variância (ANOVA), do teor de sacarose, indicaram uma diferença estatística significativa, entre os tratamentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos.

O valor negativo para a variação do teor de sacarose no experimento de nº 4, indica que não ocorreu um acréscimo no teor de sacarose e sim uma maior remoção dos outros constituintes solúveis no caldo resultando em uma maior proporção de sacarose por sólidos solúveis.

Variações menores do teor de sacarose foram encontradas nos experimentos 4, 1, 6 respectivamente. Pode-se observar que tal comportamento demonstrou que as variáveis, pH e vazão de CO<sub>2</sub> não tiveram influência na resposta da análise.

O pH ácido e a temperatura elevada foram os principais causadores da redução do teor de sacarose no caldo de cana. Neste trabalho a temperatura permaneceu constante e o pH utilizado nos processos de clarificação foi acima de 7.

#### 4.5.1 Superfície de respostas para sacarose

A TABELA 18 apresenta a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta utilizados para verificar a tendência do teor de sacarose, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes, pH e vazão de CO<sub>2</sub>, e sua interação.

TABELA 18 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O TEOR DE SACAROSE

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	0,14062	1	0.14062	0.011403	0.924706
vazão	2.26502	1	2.26502	0.183669	0.709983
pH x vazão	15.01562	1	15.01562	1.217602	0.384842
Falta de ajuste	19.69106	1	19.69106	1.596728	0.333713
Erro puro	24.66427	2	12.33213		
Total SQ	61.77660	6			
$R^2 = 0.282$			$R^2_{aj} = 0$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado, \*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

A análise de variância mostrou que não houve falta de ajuste significativo ( $p > 5\%$ ) para o modelo, porém o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) foi igual a zero, dessa forma, preferiu-se por não apresentar a figura da superfície de resposta, pois esta não representa a tendência dos dados para o teor de sacarose.

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DE AMIDO

Na TABELA 19, são apresentados os valores médios da quantidade de amido resultante nos caldos clarificados, bem como o percentual de sua remoção, comparados ao valor do caldo *in natura* de 238,6 %mg/SST mostrado na Tabela 13.

TABELA 19 - VALORES MÉDIOS DE AMIDO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			Amido (%mg/SST)*	Remoção (%)*
1	8,0	40	44,32 ± 1,46	81,95 <sup>cd</sup> ± 0,59
2	8,0	200	25,78 ± 0,08	89,19 <sup>a</sup> ± 0,03
3	9,0	40	46,44 ± 0,89	80,54 <sup>d</sup> ± 0,37
4	9,0	200	34,00 ± 0,81	85,75 <sup>b</sup> ± 0,34
5 (PC)	8,5	120	41,40 ± 0,08	82,65 <sup>c</sup> ± 0,03
6 (PC)	8,5	120	40,51 ± 0,65	83,02 <sup>c</sup> ± 0,27
7 (PC)	8,5	120	42,94 ± 4,21	82,00 <sup>cd</sup> ± 1,77

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.  
\* Valores seguidos do desvio padrão da média

A análise de variância (ANOVA) da remoção de amido indicou diferença estatística significativa, entre os tratamentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos.

O percentual máximo de remoção obtido neste trabalho foi de 89,19%, obtido no experimento de nº2, seguido de 85,75% obtido no experimento de nº4, porém estatisticamente diferentes. Estes valores quando comparados com os valores de Moodley *et al.* (2003), 93%, e Hamerski (2009) de 99% para temperaturas elevadas. Acredita-se que esta pequena diferença de valores pode ser atribuída ao fato da temperatura ter sido mantida constante e igual a 80°C em todos os experimentos realizados.

#### 4.6.1 Superfície de respostas para remoção de amido

Na TABELA 20 está apresentada a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta utilizados para verificar a tendência da remoção de amido, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes, pH e vazão de CO<sub>2</sub>, e sua possível interação.

A análise de variância mostra que houve falta de ajuste significativa ( $p > 5\%$ ) para o modelo, porém o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ), de aproximadamente 0,77 encontra-se dentro de uma faixa aceitável.

TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE AMIDO

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	5,88287	1	5,88287	22,0933	0,042404*
vazão	38,83344	1	38,83344	145,8401	0,006787*
pH x vazão	1,03259	1	1,03259	3,8779	0,187754
Falta de ajuste	5,54603	1	5,54603	20,8283	0,044809*
Erro puro	0,53255	2	0,26627		
Total SQ	51,82747	6			
$R^2 = 0,88272$			$R^2_{aj} = 0,76543$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,  
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com a ANOVA, os efeitos das variáveis pH e vazão de CO<sub>2</sub>, são significativos na remoção de amido, ao contrário de sua interação que não se mostrou significativa.

As estimativas destes efeitos estão apresentadas, junto aos retângulos nos diagramas de Pareto da FIGURA 7. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha divisória ( $p = 0,05$ ) são significativos ( $p > 0,05$ ). Os fatores significativos, obtidos a partir do gráfico de Pareto, coincidem com os apresentados, anteriormente, na análise de variância.

Neste estudo o fator que apresentou efeito mais significativo sobre a remoção de amido foi a vazão de CO<sub>2</sub>.

O pH também possui efeito significativo, porém este é negativo, ou seja, quanto maior o valor do pH menor a remoção de amido, dentro das condições estudadas.

No que diz respeito a interação dos dois fatores, esta não influenciou na remoção de amido, como observado na FIGURA 7.

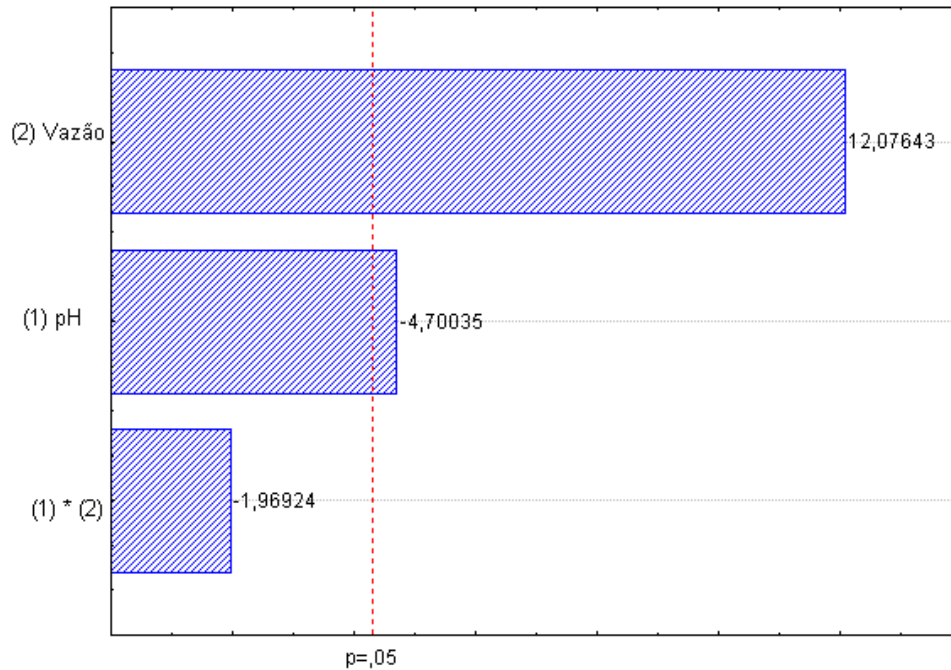


FIGURA 7 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS SOBRE A REMOÇÃO DE AMIDO

A partir do gráfico de superfície de resposta apresentado na FIGURA 8, pode-se observar que a maior vazão de  $\text{CO}_2$ , 200 NL/h, resultou em maiores remoções de amido no caldo clarificado e o pH ótimo para a remoção deste componente, encontra-se na faixa de 8,0 a 8,5.

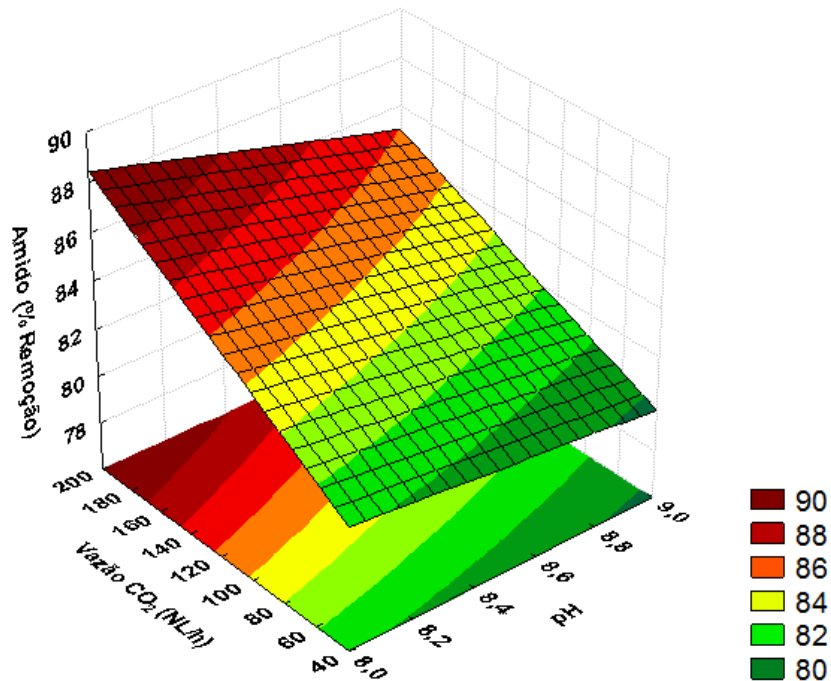


FIGURA 8 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE  $\text{CO}_2$

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DE FOSFATOS

Na TABELA 21, são apresentados os valores médios da quantidade de fosfato resultante nos caldos clarificados, bem como o percentual de remoção, comparado ao valor do caldo *in natura* de 73,41 % mg/SST, como mostrado na Tabela 13.

TABELA 21 - VALORES MÉDIOS DE FOSFATO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			Fosfato (%mg/SST)*	Remoção (%)*
1	8,0	40	4,56 ± 0,47	93,78 <sup>bc</sup> ± 0,64
2	8,0	200	2,58 ± 0,00	96,49 <sup>a</sup> ± 0,00
3	9,0	40	4,30 ± 0,30	94,15 <sup>bc</sup> ± 0,41
4	9,0	200	3,17 ± 0,94	95,69 <sup>ab</sup> ± 1,28
5 (PC)	8,5	120	3,40 ± 1,01	95,37 <sup>ab</sup> ± 1,38
6 (PC)	8,5	120	4,00 ± 0,01	94,55 <sup>abc</sup> ± 0,01
7 (PC)	8,5	120	5,11 ± 0,33	93,04 <sup>c</sup> ± 0,45

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

\* Valores seguidos do desvio padrão da média

A análise de variância (ANOVA) da remoção de fosfato indicou diferença estatística significativa, entre os tratamentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos.

A partir dos dados da Tabela 21 pode-se identificar uma proximidade dos dados de remoção de fosfato entre os tratamentos, diferindo apenas de 3,45% do primeiro para o último. Porém o experimento de número 2 apresentou maior remoção de fosfato, ou seja de 96,49%, este valor não diferiu estatisticamente dos experimentos de número 4, 5 e 6.

Quando estes valores são comparados aos valores dos pontos centrais, pode-se observar que a variação existente entre eles foi em alguns casos maior que a existente em outros experimentos. Assim, parece difícil afirmar se a variação do pH e da vazão de CO<sub>2</sub> são os responsáveis pela maior ou menor remoção deste constituinte, embora estes valores estejam próximos aos encontrados na literatura por Moodley *et al.* (2003) como 100% e Hamerski (2009) como 92,49% de remoção de fosfatos.

#### 4.7.1 Superfície de respostas para remoção de fosfato

A TABELA 22 apresenta a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta utilizados para verificar a tendência da remoção de fosfato, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes, pH e vazão de CO<sub>2</sub>, e sua interação.

A análise mostrou que não houve falta de ajuste significativa ( $p > 5\%$ ) para o modelo, porém o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ), apresentou valor baixo, aproximadamente de 0,14.

TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE FOSFATO

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	0,046985	1	0,046985	0,033535	0,871584
vazão	4,494749	1	4,494749	3,208018	0,215158
pH x vazão	0,338472	1	0,338472	0,241576	0,671716
Falta de ajuste	0,853412	1	0,853412	0,609102	0,516831
Erro puro	2,802197	2	1,401098		
Total SQ	8,535814	6			
$R^2 = 0,57173$			$R^2_{aj} = 0,14347$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,  
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Pela ANOVA, pode-se observar que os efeitos do pH, da vazão de CO<sub>2</sub> e sua interação não tiveram efeito sobre a remoção de fosfato. Porém a FIGURA 9 revela uma tendência dos dados. Observa-se que as maiores remoções de fosfato foram atribuídas a maiores vazões de CO<sub>2</sub>, e a faixa de pH compreendida entre 8,0 e 8,5 mostrou-se mais eficaz que os valores de pH mais elevados.

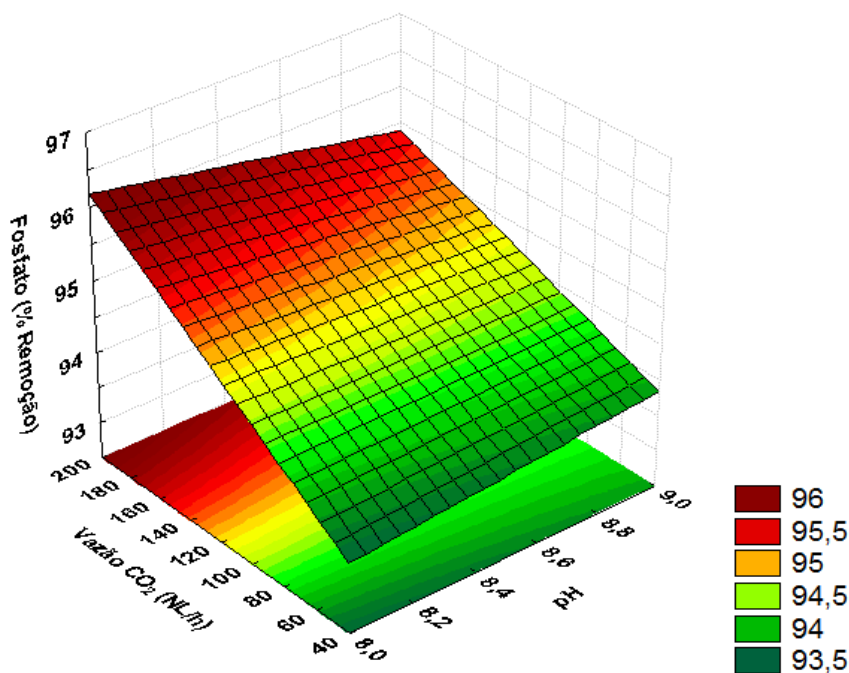


FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE CO<sub>2</sub>

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DE COR ICUMSA

Na TABELA 23, são apresentados os valores médios da quantidade de cor ICUMSA resultante nos caldos clarificados, bem como o percentual de sua remoção, comparados ao valor do caldo *in natura* de 32633 UI, como mostrado na Tabela 13.

TABELA 23 - VALORES MÉDIOS DE COR ICUMSA E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

Experimentos	pH	Vazão de CO <sub>2</sub> (NL/h)	CALDO CLARIFICADO	
			COR ICUMSA*	Remoção (%)*
1	8,0	40	5100 ± 360,56	84,37 <sup>f</sup> ± 1,10
2	8,0	200	2308 ± 76,92	92,93 <sup>a</sup> ± 0,24
3	9,0	40	4567 ± 152,75	86,01 <sup>e</sup> ± 0,47
4	9,0	200	2722 ± 96,23	91,66 <sup>ab</sup> ± 0,29
5 (PC)	8,5	120	4000 ± 100,00	87,74 <sup>d</sup> ± 0,31
6 (PC)	8,5	120	2872 ± 44,41	91,20 <sup>b</sup> ± 0,14
7 (PC)	8,5	120	3485 ± 138,87	89,32 <sup>c</sup> ± 0,43

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

\* Valores seguidos do desvio padrão da média

A análise de variância (ANOVA), para a remoção de cor, indicou diferença estatística significativa, entre os experimentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes experimentos, conforme apresentado na TABELA 23.

Os tratamentos de número 2 e 4 não diferiram estatisticamente e apresentaram os maiores valores de remoção de 92,93% e 91,66%, respectivamente

#### 4.8.1 Superfície de respostas para remoção de cor ICUMSA

Na TABELA 24 está apresentada a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta utilizados para verificar a tendência da remoção de cor ICUMSA, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes, pH e vazão de CO<sub>2</sub>, e sua interação.

A análise mostra que não houve falta de ajuste significativo ( $p > 5\%$ ) para o modelo, e o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) apresentou valor aceitável de correlação, aproximadamente 0,77.

TABELA 24 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE COR ICUMSA

FATOR	SQ	GL	QM	F	P
pH	0,03313	1	0,03313	0,01106	0,925838
vazão	50,47135	1	50,47135	16,84856	0,054542
pH x vazão	2,10916	1	2,10916	0,70409	0,489727
Falta de ajuste	0,79286	1	0,79286	0,26468	0,658136
Erro puro	5,99118	2	2,99559		
Total SQ	59,39767	6			
$R^2 = 0,88579$			$R^2_{aj} = 0,77157$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,  
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Pela ANOVA, pode-se observar que o efeito da vazão de CO<sub>2</sub> mostrou-se marginalmente significativo, já os efeitos do pH, e da interação pH e vazão de CO<sub>2</sub> não tiveram efeito sobre a remoção de cor ICUMSA.

Na FIGURA 10 pode-se observar que as maiores remoções de cor ICUMSA foram atribuídas as maiores vazões de  $\text{CO}_2$ , e a faixa de pH compreendida entre 8,0 e 8,5 mostrou-se mais eficaz que os valores mais elevados de pH, para a remoção de cor ICUMSA.

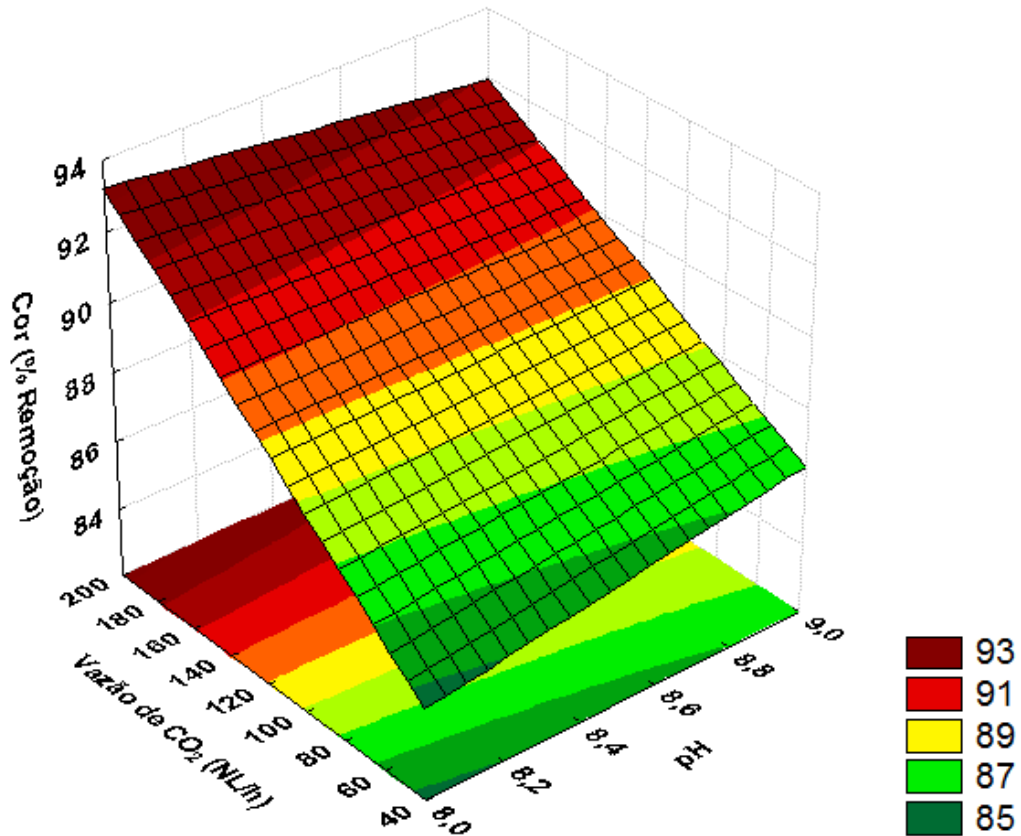


FIGURA 10 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E DA VAZÃO DE  $\text{CO}_2$

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO

Na TABELA 25 estão apresentados os valores da solução de hidróxido de cálcio adicionados ao caldo *in natura* para o processo de clarificação, bem como o seu correspondente em gramas de cálcio por quilograma de caldo de cana. Também encontram-se os valores de cálcio remanescente no caldo clarificado.

TABELA 25 – TEOR DE CÁLCIO ADICIONADO NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO E REMANESCENTE NO CALDO CLARIFICADO.

TRATAMENTOS (**)	Adicionado no caldo <i>in natura</i> a ser clarificado		Remanescente no caldo clarificado
	Hidróxido de cálcio (ml)*	g de Ca/Kg de caldo***	mg de Ca/Kg de caldo***
1 (8,0 - 40)	72	7,71 <sup>f</sup> ± 0,20	149,61 <sup>b</sup> ± 1,80
2 (8,0 - 200)	180	19,29 <sup>c</sup> ± 0,25	266,35 <sup>a</sup> ± 1,88
3 (9,0 - 40)	115	12,32 <sup>e</sup> ± 0,23	116,01 <sup>d</sup> ± 1,68
4 (9,0 - 200)	255	27,32 <sup>a</sup> ± 0,22	71,09 <sup>g</sup> ± 0,89
5 (8,5 - 120)	200	21,43 <sup>b</sup> ± 0,26	123,44 <sup>c</sup> ± 2,34
6 (8,5 - 120)	170	18,21 <sup>d</sup> ± 0,29	97,65 <sup>f</sup> ± 2,19
7 (8,5 - 120)	205	21,96 <sup>b</sup> ± 0,37	104,19 <sup>e</sup> ± 0,57

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

\*Concentração da solução de hidróxido de cálcio (75 g CaO/L)

\*\* Condição experimental: pH e vazão de CO<sub>2</sub> (NL/h).

\*\*\* Valores seguidos do desvio padrão da média

A análise de variância (ANOVA), para a quantidade de cálcio adicionada, e para a quantidade de cálcio remanescente, indicou diferença estatística significativa, entre os experimentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes experimentos, como apresentado na TABELA 25.

As quantidades de hidróxido de cálcio adicionadas durante o processo de clarificação foram diferentes para cada experimento, pois tratava-se de uma reação de diminuição da acidez, resultante da adição do dióxido de carbono, e a estabilização do pH de acordo com o planejamento experimental desenvolvido.

A partir das quantidades conhecidas de hidróxido de cálcio adicionada em cada experimento foi possível calcular o teor de cálcio adicionado em cada caso particular.

Após o processo de clarificação, o teor de cálcio foi analisado nos caldos clarificados, e pode-se constatar que a quase totalidade do cálcio adicionado durante o processo de carbonatação foi removido, como pode ser visualizado na FIGURA 11.

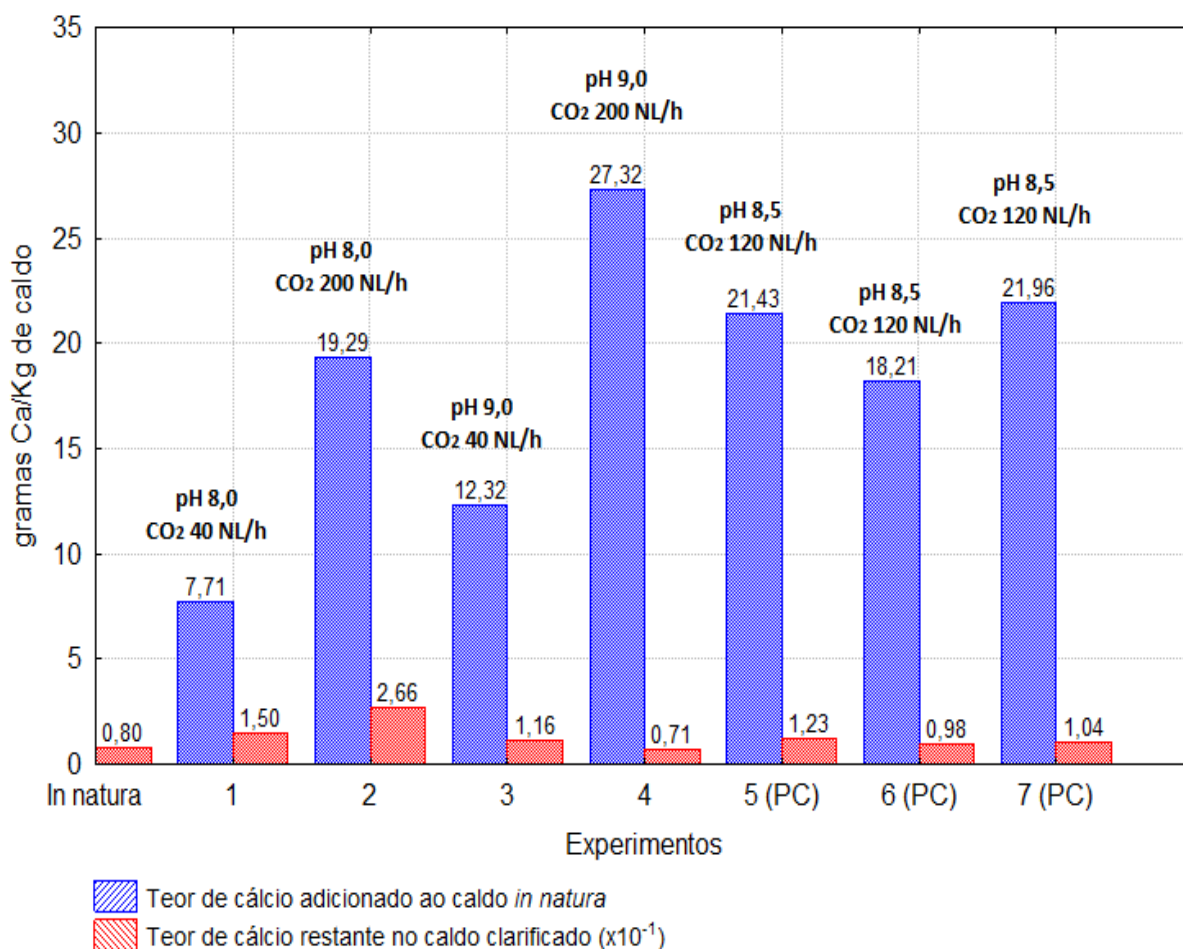


FIGURA 11 - RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE CÁLCIO ADICIONADA NA ETAPA DE CLARIFICAÇÃO E O TEOR REMANESCENTE NO CALDO CLARIFICADO

Moodley *et al.* (2003), obtiveram resultados semelhantes em seus estudos evidenciando que a remoção ocorreu com a formação do complexo carbonato de cálcio.

Correlacionando os dados de adição de cálcio com os valores de remoção de amido, fosfato e cor ICUMSA, FIGURA 12, pode-se constatar que as maiores remoções destes constituintes ocorreram nos experimentos que tiveram uma maior quantidade de hidróxido de cálcio adicionado ao processo.

Porém, foi constatado ainda que a simples adição de cálcio ao sistema não tem uma relação crescente com a remoção de amido, fosfato e cor ICUMSA, pois o experimento de número 4 teve altas remoções, porém inferiores ao experimento de número 2, que utilizou menor quantidade de hidróxido de cálcio no processo de clarificação.

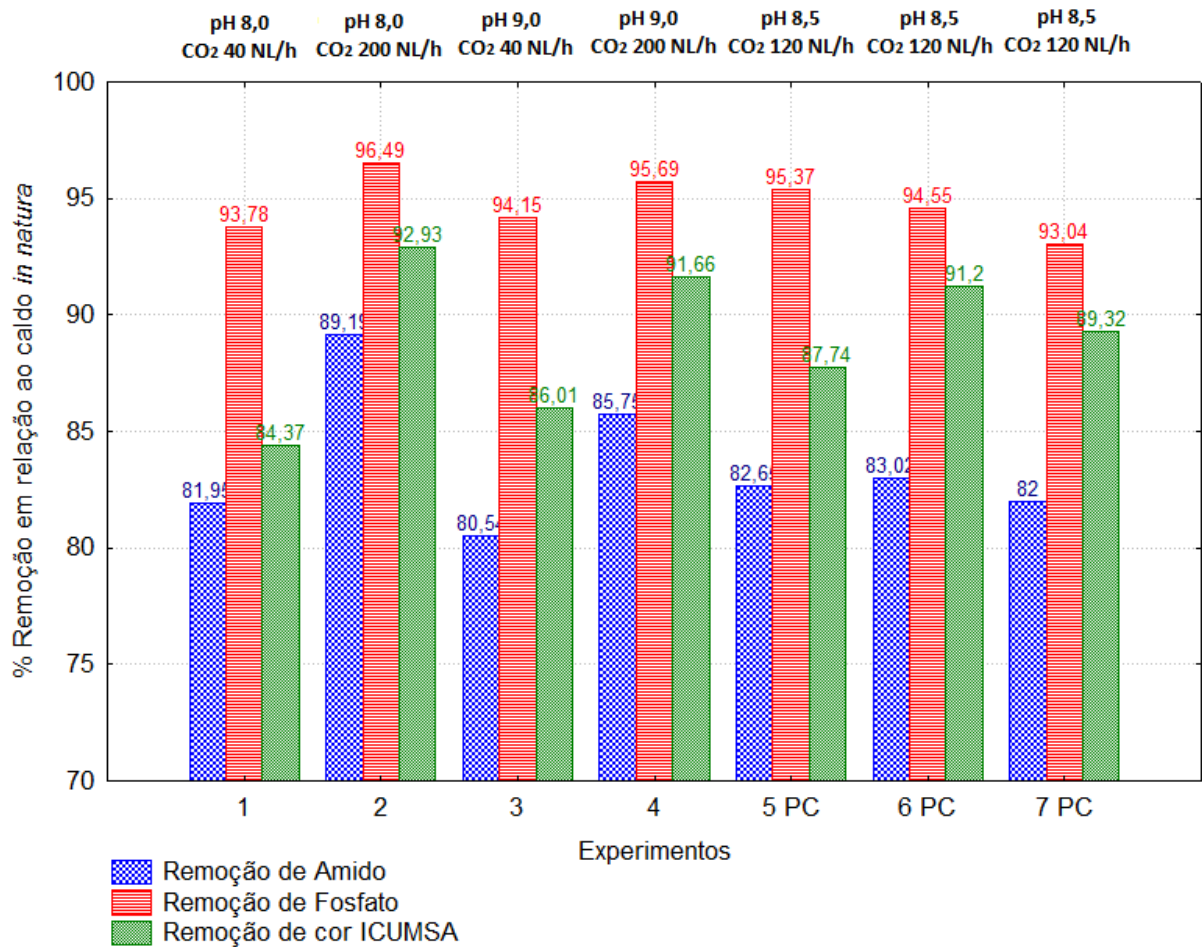


FIGURA 12 - REMOÇÃO DOS CONSTITUENTES DO CALDO DE CANA

Assim pode-se afirmar que as maiores vazões de  $\text{CO}_2$  e as maiores quantidades de cálcio adicionadas ao processo de clarificação por carbonatação levam a formação de grandes quantidades do complexo carbonato de cálcio, um importante centro aglutinador de impurezas, adsorvendo-as e decantando-as, tornando o caldo clarificado mais puro pela precipitação de diversos constituintes anteriormente citados. Observações semelhantes foram feitas por diversos autores, a partir de resultados experimentais encontrados na literatura.

Por fim vale destacar o papel das antocianinas, compostos encontrados no caldo de cana-de-açúcar, solúveis em água e com intensa força corante e que ao entrarem em contato com o excesso de cálcio durante o processo de carbonatação podem ter seu efeito reduzido significativamente.

## 5. CONCLUSÕES

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação em diferentes vazões de CO<sub>2</sub> e valor do pH permitiu a remoção de amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez.

Os teores de sólidos solúveis totais para os caldos clarificados, mostraram que quanto maior o valor do pH e da vazão de CO<sub>2</sub> empregado no processo, menor é o teor de sólidos solúveis no caldo clarificado.

Para os teores de açúcares redutores, as menores vazões de CO<sub>2</sub> utilizadas resultaram em uma menor degradação desses constituintes, entretanto esses valores encontram-se muito próximos, apresentando no total uma variação de apenas 10%.

Em todos os experimentos para o teor de sacarose não foi verificado uma relação linear entre as variáveis estudadas. A menor degradação foi atribuída aos experimentos onde se obteve os valores máximos das variáveis estudadas, ou seja pH igual a 9,0 e vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 NL/h.

Os resultados apresentados para a remoção de amido mostraram que a vazão de CO<sub>2</sub> foi o fator de maior significância. Percentuais de remoção de 89,19 e 85,75% deste componente, foram obtidos nos experimentos com vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 NL/h, e valores de pH iguais a 8,0 e 9,0, respectivamente.

Os dados da remoção de fosfato mostraram não haver uma relação linear entre os tratamentos. As maiores remoções ocorreram em maiores vazões de CO<sub>2</sub>, embora os dados apresentados sejam muito semelhantes, com uma pequena variação de 3,45% entre o primeiro e o último experimento.

O efeito da vazão de CO<sub>2</sub> foi significativo quanto a remoção de cor ICUMSA. Os experimentos realizados com vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 NL/h obtiveram melhores resultados de remoção variando entre 92,93% e 91,66% em valor de pH igual a 8,0 e 9,0 respectivamente, valores estes que não diferiram estatisticamente.

Os resultados das análises do teor de cálcio antes e após a clarificação mostraram que em todos os tratamentos quase todo o cálcio adicionado ao processo de clarificação foi removido sob a forma de carbonato de cálcio. Verificou-se também que a quantidade de cálcio adicionada não influenciou no teor de cálcio remanescente no caldo clarificado.

A partir deste estudo, pode-se concluir que a clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo processo de carbonatação é uma alternativa para as indústrias sucroalcooleiras, que buscam continuamente melhorias aos processos de produção de açúcares, visando obter produtos de melhor qualidade, ou seja, sem a adição de enxofre, com maior segurança alimentar para os consumidores. Além de reduzir os efeitos dos impactos ambientais causados pelos processos de sulfitação.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

De modo a contribuir e avançar no conhecimento sobre os processos de clarificação por carbonatação do caldo de cana-de-açúcar, sugere-se a realização de estudos complementares apresentados a seguir para verificar se:

- O material decantado no processo de clarificação pode ser aproveitado e utilizado como fertilizante nas indústrias sucroalcooleiras;
- O cálcio decantado no processo de clarificação, sob a forma de silicatos de cálcio pode ser recuperado ou utilizado diretamente como fonte de silício na agricultura;
- O processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar quando realizado em pressões elevadas apresenta vantagens, quando comparado a outros processos realizados a baixas pressões.

## REFERÊNCIAS

AOAC. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNACIONAL. 18th ed. 2005, Chapter 9, p. 16-22. method 999.10

AOAC. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNACIONAL. 18th ed. Gaithersburg, 2010, Method 984.22.

AOKI, I. V.; TAVARES, F. A. Carbonatação de açúcares brutos brasileiros: fatores que influenciam e verificação da eficiência pela medida de cor. **STAB – Açúcar, Alcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 5, p. 37-39, 1986.

ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências & Tecnologia**, n. 1, p. 01-06, 2007.

BEZERRA, C. E. F. Tecnologia no processo de calagem. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 08, 2005. Disponível em: < <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=297>>. Acesso em: 13/04/2010.

BIAGI, L. L. O processo da extração do caldo através da Difusão. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 05, 2005. Disponível em: < <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=282>>. Acesso em: 07/04/2010.

BOSCARIOL, F. C. DRD - Dedini Refinado Direto. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 16, 2005. Disponível em: <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=298>>. Acesso em: 07/04/2010.

BOURZUTSCHKY, H.C.C. Color formation and removal – Options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 6, p. 470-475, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução n. 04, de 24 de novembro de 1988. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 jan. 1988. Seção 1, p. 24716-24723.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando o *Statística***. Rio de Janeiro. E-Papers, 2003.

CASTRO, S. B. de; ANDRADE, S. A. C. **Tecnologia do Açúcar**. Recife: Universitária UFPE, 2007.

CEPPA. CENTRO DE PESQUISA E PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS. **Análise de Alimentos por ICP-OES**. PE-LE-033/R00. Curitiba, 2010. 11 p.

CESAR, M. A.; DELGADO, A. A.; CAMARGO, A. P.; BISSOLI, B. M. A.; SILVA, F. C. Capacidade de fosfatos naturais e artificiais em elevar o teor de fósforo no caldo de cana-de-açúcar (cana-planta), visando o processo industrial. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, Piracicaba, v.5, p. 32-38, 1987.

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

CNNPA - COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS DO MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Resolução - CNNPA nº 12**: Estabelece os padrões de identidade e qualidade para açúcar refinado, 1978. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/pdf.htm>>. Acesso em: 04/05/2010.

COPERSUCAR – COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO LTDA. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba, 2001.

COPERSUCAR. Disponível em: <<http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/acucar.asp>>. Acesso em: 23/04/2010.

DELGADO, A. A.; CÉSAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Vol. II. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1977.

DOHERTY, W. O. S.; RACKEMANN, D. W. Stability of sugarcane juice – a preliminary assessment of the colorimetric method used for phosphate analysis. **Zuckerindustrie**, v. 133, n. 1, p. 24-30, 2008.

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

FAVERO, D. M.; RIBEIRO C. da S. G.; AQUINO A. D. Sulfitos: Importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios a população. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 18, n. 01, p. 11-20, 2011.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. **Química de Alimentos**. 4ªed. Editora Artmed: Porto Alegre, 2010.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 148 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

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

HUGOT, E. **Manual da Engenharia Açucareira**. São Paulo: Mestre Jou, v.1, 1977.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. 1º Edição digital. São Paulo, 2008. (item 312/IV). Disponível em: <[http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com\\_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1](http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1)>. fff

JENEKAR, G. M. Production of sulphur-free sugar by phosphatation. **Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association**, Vishnupuri, v. 79, p. 301-306, 2005.

LEME, J. R. A. **Estudo comparativo dos métodos de determinação e de estimativa dos teores de fibra e de açúcares redutores em cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

LÜCK, E.; JAGER, M. **Conservación química de los alimentos, características, usos, efectos**. 8. ed. Zaragoza: Acribia, 1995.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 4, p. 265-275, 2006.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 25/07/2011.

MARTINS, N. G. S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MATHISON, D. A.; STEVENSON, D. D.; SIMON, R. A. Precipitating Factors in Asthma Aspirin, Sulfites, and Other Drugs and Chemical. **Chest**, La Jolla, v. 87, n. 01, p. 50-54, 1985.

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

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

OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 99-102, 2007.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de Alimentos**. Componentes dos Alimentos e Processos. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PEREIRA, A. C da S.; MOURA, S. M.; CONSTANT, P. B. L. Alergia alimentar: sistema imunológico e principais alimentos envolvidos. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 29, n. 2, p. 189-200, 2008.

PRATI, P.; CAMARGO, G. A. Características do caldo-de-cana e sua influência na estabilidade da bebida. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 02, p. 037-044, 2008.

ROCHA, T. E. **Carbonatação de açúcar bruto brasileiro, em escala de laboratório, utilizando cal virgem cálcica**. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

RONALDSON, M. A.; SCHOONEES, B. M. A basic method for the analysis of starch in clear juice. **Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association**, Durban, v. 78, p. 561-564, 2004.

SCAMPICCHIO, M.; LAWRENCE, N. S.; ARECCHI, A.; MANNINO, S. Determination of Sulfite in Wine by Linear Sweep Voltammetry. **Electroanalysis**, Milan, n. 4, p. 444 - 447, 2008.

SICKLICK M. J.; GOLDSTEIN S. Additive Sensitivities. **Your Total Health**, 2007 Disponível em: <<http://yourtotalhealth.ivillage.com/additivesensitivities.html?pageNum=2>>, Acesso em: 2 de Setembro de 2009.

SILVA, R. B.; WOLQUIND, C. S.; SILVA, F. S.; PORTO, A. G.; CARVALHO, F. T. Aplicação da produção mais limpa no processo de clarificação do caldo de cana para produção de açúcar. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 28. 2008, Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008\\_TN\\_STP\\_077\\_542\\_11704\\_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf)>. Acesso em: 12/08/2009.

SILVEIRA, R. L. F. da. **Tecnologia para a produção de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.endeavor.org.br/wp-content/themes/endeavor/downloads/artigos/cana.pdf>>. Acesso em: 04/05/2010.

SIMIONI, A. F. O processo da extração do caldo através da Moagem. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 06, 2005. Disponível em: <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=284>>. Acesso em: 05/04/2010.

SINDALCOOL. **Tecnologia reduz danos da produção do açúcar**. Disponível em: <[http://www.sindalcool.com.br/index.php?view=article&id=59&format=pdf&Itemid=50&option=com\\_content](http://www.sindalcool.com.br/index.php?view=article&id=59&format=pdf&Itemid=50&option=com_content)>. Acesso em: 16/06/2010.

SOUSA, J. S. I. de. (coord.) **Enciclopédia Agrícola Brasileira**. São Paulo: Edusp. v. 1, 1995.

SOUZA, J. **Estudo da eficiência de alguns polieletrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana.** 101 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1988.

TFOUNI, S. A. V. **Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 113 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

UMEBARA, T. **Microfiltração de caldo de cana: caracterização do caldo retentado e permeado.** 100 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode={D6C39D36-69BA-458D-A95C-815C87E4404D}>>. Acesso em: 10/12/2009.

UNICA - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/FAQ/>>. Acesso em: 25/05/2010.

USINA ALTO ALEGRE – Açúcar Cristal Branco e VHP. Disponível em: <[http://www.altoalegre.com.br/produtos/acucar\\_cristal.aspx#3](http://www.altoalegre.com.br/produtos/acucar_cristal.aspx#3)>. Acesso em: 24/10/2011.

VALLY, H.; THOMPSON, P. J. Role of sulfite additives in wine induced asthma: single dose and cumulative dose studies. **Thorax**, Perth, v. 56, p. 763–769, 2001.

VIEIRA, I. P. **Carbonatação de açúcares brutos brasileiros em escala de laboratório: fatores que influenciam e verificação da eficiência.** 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

WALFORD, S. N. Composition of cane juice. **Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association**, Durban, v. 70, p. 265-266, 1996.

WANDERLEY, M. T. A tecnologia da Recepção e preparação da cana. **Revista Opiniões**. V. 06, n. 01, 2005. Disponível em: <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=271>>. Acesso em: 05/04/2010.