

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

ADRIANO JOSÉ DA SILVA

**SULFITAÇÃO E OZONIZAÇÃO: MÉTODOS DE
CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA**

BAURU
2012

ADRIANO JOSÉ DA SILVA

**SULFITAÇÃO E OZONIZAÇÃO: MÉTODOS DE
CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação do Prof. Ms. Carlos Henrique Conte.

BAURU
2012

ADRIANO JOSÉ DA SILVA

**SULFITAÇÃO E OZONIZAÇÃO: MÉTODOS DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE
CANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação do Profº. Ms. Carlos Henrique Conte.

Banca examinadora:

Profº. Ms. Carlos Henrique Conte
Universidade Sagrado Coração

Profª. Ms. Alessandra Bizan de
Oliveira Stetner
Universidade Sagrado Coração

Profª. Drª. Ana Paula Cerino
Coutinho
Universidade Sagrado Coração

Bauru, ____ de junho de 2012

S5861s

Silva, Adriano José da

Sulfitação e ozonização: métodos de clarificação do caldo de cana: um estudo comparativo / Adriano José da Silva -- 2012.

26f. : il.

Orientador: Prof. Ms. Carlos Henrique Conte.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP

1. Açúcar. 2. Clarificação. 3. Sulfitação. 4. Ozonização
I. Conte, Carlos Henrique. II. Título.

RESUMO

O Brasil ocupa um lugar de destaque no mercado internacional de açúcar por possuir agroindústrias canavieiras que exercem um papel fundamental na economia. O açúcar vem sendo cada vez mais investigado por países e empresas multinacionais que exigem melhor qualidade do produto. A clarificação do caldo de cana-de-açúcar, sem o uso de produtos químicos, valoriza o açúcar por deixar uma tonalidade mais clara e sem resíduo de aditivos. Os processos que são utilizados para clarificação do caldo são a carbonatação, sulfitação e ozonização. O objetivo é destacar os processos de sulfitação e ozonização e analisar as vantagens e desvantagens de cada um destes processos, através de pesquisa bibliográfica. A sulfitação, apresenta inconvenientes, por trabalhar com ph baixo, provocar corrosão nos equipamentos e ser prejudicial ao meio ambiente e a saúde humana, tem vantagens por ser um eficiente agente redutor de cor, tem a ação de estabilizar a cor do açúcar na estocagem e baixos custos de manutenção. A ozonização, tem como inconveniente, o alto custo de instalação, e a quantidade de ozônio necessária para uma boa clarificação, vem sendo estudada para ser um promissor substituto do enxofre, por agregar valor comercial ao açúcar no mercado externo, reduzir a emissão de gases poluentes e o risco de contaminação de materiais. A preocupação com o meio ambiente faz com que a ozonização se torne o meio de clarificação mais indicado, por possuir vantagens ambientais sobre a sulfitação.

Palavras-Chave: Açúcar, clarificação, sulfitação, ozonização.

ABSTRACT

Brazil occupies a prominent place in the international sugar market by having sugarcane agribusinesses that play a fundamental role in the economy. The sugar is investigated more and more by countries and multinational companies that require better quality product. The clarification of sugarcane juice without chemicals, increase the price of sugar by leaving a lighter product and without residual additives. The processes used to clarify the juice are carbonation, and ozonation sulfitation. The aim is to explain the processes of ozonation and sulfitation and analyze the advantages and disadvantages of each of these processes, through literature. The sulfitation has some disadvantages for working with low pH, which causes corrosion in the equipment and be harmful to the environment and human health, has advantages of being an efficient reducing agent of color, for having the action of stabilizing the color of sugar in storage and low maintenance costs. The ozonation has as an inconvenient the high cost of installation and the amount of ozone required for clarification. It has been studied to be a promising replacement of sulfur by adding value to the sugar in the external market, it reduces the gas emissions and the risk of contamination of materials. Considering the advantages of ozonation it becomes the most suitable method of clarification, as it has environmental advantages over the sulfitation.

Key Words: sugar, clarification, sulfitation, ozonation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1: Fluxograma do processo de produção de açúcar..... | 10 |
| Figura 2: Fluxograma do tratamento do caldo..... | 11 |
| Figura 3: Fluxograma da produção de açúcar..... | 13 |
| Figura 4: Colunas de Sulfitação..... | 16 |
| Figura 5: Sistema de Sulfitação para produção de açúcar..... | 17 |
| Figura 6: Reação de Maillard..... | 19 |
| Figura 7: Sistema de Ozonização..... | 21 |
| Figura 8: Sistema de Ozonização..... | 22 |
| Figura 9: Coloração do açúcar após o processo de Ozonização..... | 23 |
| Figura 10: Equipamentos do Sistema de Ozonização..... | 25 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 8 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 10 |
| 2.1 PROCESSO PRODUTIVO DO AÇÚCAR | 10 |
| 3 PROCESSOS DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA | 16 |
| 3.1 SULFITAÇÃO | 16 |
| 3.1.1 VANTAGENS DO PROCESSO DE SULFITAÇÃO | 18 |
| 3.1.2 DESVANTAGENS DO PROCESSO DE SULFITAÇÃO | 20 |
| 3.2 OZONIZAÇÃO | 20 |
| 3.2.1 VANTAGENS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO | 23 |
| 3.2.2 DESVANTAGENS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO | 24 |
| 4 CONCLUSÃO | 26 |
| 5 REFERÊNCIAS | 27 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca, por possuir agroindústrias canavieiras que exercem papéis fundamentais na economia, sendo o maior produtor mundial de açúcar. Estas empresas são responsáveis pela geração de empregos e renda e, realizar a produção de produtos e subprodutos considerados essenciais ao nosso cotidiano.

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente à família das gramíneas (*Saccharum officinarum*) originária da Ásia que se adaptou com muita facilidade no Brasil, devido ao clima e as estações são bem definidas. A cana-de-açúcar, como matéria-prima, é utilizada para produção de açúcar, álcool combustível, aguardente e seus subprodutos. Os resíduos de seu processamento têm várias aplicações, dentre elas, a produção de vapor, energia elétrica, papel, plástico biodegradável, adubo e ração animal.

Para produzir o açúcar branco ou de qualidade a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, sem o uso de produtos químicos, pode valorizar alguns produtos, como o açúcar mascavo pela tonalidade de cor mais clara sem resíduo de aditivos (COPERSUCAR, 2001).

A clarificação tem como objetivo a obtenção de um caldo com menor coloração e turbidez e conservar 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.

No Brasil, são produzidos diversos tipos de açúcar, sendo os principais: VHP (*Very High Polarization*), que é destinado ao mercado externo e trata-se de um açúcar bruto produzido sem a utilização de enxofre, sendo a principal matéria-prima para as refinarias no exterior; os diversos tipos de cristal branco, com cor variando de 100 a 300 Icumsa que é método utilizado para determinar a cor de um açúcar, através da absorção e/ou desvio da luz por uma solução açucarada. Quanto maior a absorção/desvio, maior será a coloração do açúcar e maior o número que indica a sua cor, o refinado amorfo, que pode ser produzido por diversos tipos de clarificação como carbonatação, sulfitação e ozonização, que é o açúcar de consumo doméstico no Brasil (BOSCARIOL, 2005).

No processo de sulfitação, ocorre a formação de gás sulfuroso (SO_2), através da combustão do enxofre, tendo diversos benefícios ao produto final. 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 (ALBUQUERQUE, 2010).

O processo de clarificação por carbonatação consiste em adicionar uma solução de hidróxido de cálcio ao caldo de cana-de-açúcar e borbulhar CO_2 , sob condições controladas, ocorrendo a formação de um precipitado, o carbonato de cálcio, CaCO_3 . 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, onde o carbonato de cálcio auxilia na filtração (ARAUJO, 2007).

No processo de branqueamento de açúcar pode-se utilizar o ozônio, em substituição ao enxofre. Para este processo é imprescindível a utilização de um catalisador eletrolítico na reação para a formação do radical hidroxila. Trata-se de um equipamento para eletrosíntese de ozônio, utilizados em oxidação de compostos orgânicos no tratamento de clarificação do caldo de cana – de – açúcar (GEOPROS, 2009).

No processo de clarificação do caldo é desejável o efeito floco – neutralizante que é possível encontrar em produtos e base de aluminato de sódio. Este atua na redução de incrustações nos evaporadores devido à absorção e neutralização dos colóides pelo flóculo do alumínio e reação entre aluminatos e silicatos (ALBUQUERQUE, 2010).

A utilização de floculantes, está relacionada ao que se diz terceiro estágio da clarificação, que é o agrupamento dos flóculos formados, com o auxílio de polímero. Os flocos ao sedimentarem arrastam as fibras em suspensão no caldo. No processo, o polímero tem efeito de aglomeração dos flocos finos, aumento da velocidade de sedimentação, compactação e redução do volume de lodo e, conseqüentemente, melhoria na turbidez do caldo (ALBUQUERQUE, 2010).

O objetivo deste trabalho foi descrever e analisar os processos de clarificação do caldo de cana, mais especificamente pela sulfitação e ozonização, e desenvolver um estudo comparativo dos métodos expondo suas vantagens e desvantagens.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo produtivo do açúcar

O modo de produção do açúcar é basicamente o mesmo para qualquer usina, como apresenta a figura 1.

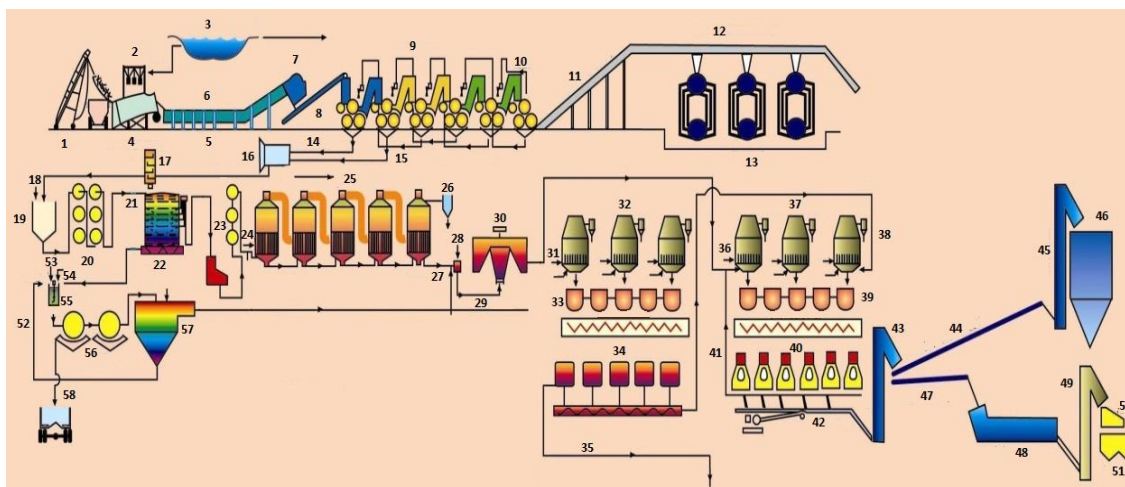


Figura 1: Fluxograma do processo de produção do açúcar.

Fonte: (COPERSUCAR, 2001).

| | | | |
|----|-----------------------------------|----|--|
| 1 | Tombador | 30 | Flotação do xarope |
| 2 | Lavagem de cana | 31 | Vapor |
| 3 | Caldeiras, Torres de resfriamento | 32 | Cozedores a vácuo de massa "B" |
| 4 | Mesa alimentação | 33 | Cristalizadores |
| 5 | Esteira de cana | 34 | Turbinas centrífugas contínuas |
| 6 | Picador | 35 | Mel final |
| 7 | Desfibrador | 36 | Vapor |
| 8 | Transportador de borracha | 37 | Cozedores a vácuo de massa "A" |
| 9 | Moenda | 38 | Magma |
| 10 | Água de embebição | 39 | Cristalizadores |
| 11 | Transportador de bagaço | 40 | Turbinas centrífugas |
| 12 | Transportador de bagaço | 41 | Mel |
| 13 | Caldeiras | 42 | Esteira de açúcar |
| 14 | Caldo primário | 43 | Elevador de canecas |
| 15 | Caldo misto | 44 | Transportador de açúcar cristal demerara |
| 16 | Peneira de caldo rotativa | 45 | Elevador de canecas |
| 17 | Sulfitação | 46 | Silo para açúcar demerara |
| 18 | Cal | 47 | Transportador de açúcar cristal |
| 19 | Misturador de Caldo | 48 | Secador de açúcar |
| 20 | Aquecedores | 49 | Elevador de canecas |
| 21 | Polímero | 50 | Peneira vibratória |
| 22 | Decantador | 51 | Ensacamento |
| 23 | Aquecedor de caldo clarificado | 52 | Lodo |
| 24 | Vapor | 53 | Cal |
| 25 | Conjunto de evaporador tubular | 54 | Polímero |
| 26 | Sistema de multijato | 55 | Tanque de Lodo |
| 27 | Xarope | 56 | Filtros rotativos à vácuo |
| 28 | Ar | 57 | Flotador de filtrado |
| 29 | Polímero | 58 | Torta para lavoura |

A cana-de-açúcar é transportada para a indústria por caminhões adaptados para o serviço. Na usina, a cana é descarregada por um guincho hilo, até as mesas alimentadoras, para passarem pelo processo de lavagem (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A lavagem tem por objetivo retirar as impurezas minerais, contida na cana-de-açúcar, devido ao seu carregamento no campo. Para evitar o desgaste precoce das moendas é necessário fazer a lavagem antes da moagem. Logo após sua limpeza a cana é conduzida através de esteiras rolantes para os picadores e desfibradores, sendo esta etapa conhecida também como preparação da cana (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Após a preparação da cana, é feito o esmagamento da cana pelos ternos da moenda, onde é extraída a sacarose. Em uma primeira moenda sofre duas compressões: uma entre o cilindro superior e o anterior e, outra entre o rolo superior com o posterior (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O caldo produzido no primeiro terno das moendas é chamado de caldo primário, o qual é utilizado na fabricação do açúcar (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A Figura 2, mostra as etapas do tratamento do caldo.

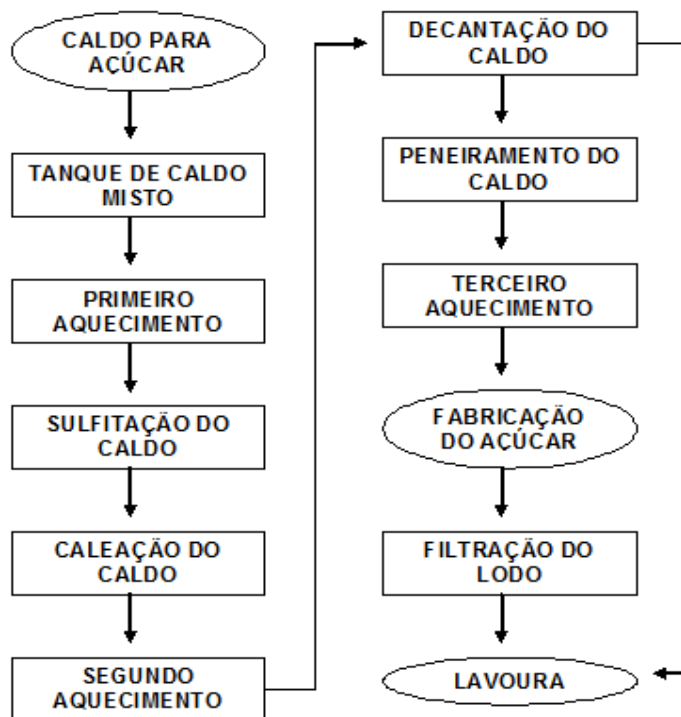


Figura 2: Fluxograma tratamento do caldo.
Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2012).

De acordo com Payne (1989) e Santos (2006), o objetivo do tratamento do caldo é eliminar parte das impurezas (terras, bagacilhos e materiais corantes) que interferem na qualidade final do açúcar, como por exemplo: cor, resíduos insolúveis e cinzas, entre outros.

De acordo com a figura 2, o caldo primário segue para um tanque onde é medido o teor de P_2O_5 (pentóxido de difosforo). Se menor que 70 ppm, se faz a dosagem de P_2O_5 , para correção. O caldo é bombeado para o primeiro aquecimento na temperatura de no máximo 75°C. Em seguida, é sulfitado com dióxido de enxofre (SO_2) para auxiliar na coagulação das matérias coloidais, na formação de precipitados que farão o arraste de impurezas durante a sedimentação e na desinfecção do caldo. Por fim, é caleado com leite de cal ($Ca(OH)_2$), para também coagular parte do material coloidal, precipitar certas impurezas e neutralizar o pH (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O segundo aquecimento atinge uma temperatura de 100 a 110°C. Este aquecimento proporciona a redução da viscosidade e densidade do caldo e acelera a velocidade das reações químicas, agrupando as impurezas na forma de pequenos “flocos”. Os sais formados são insolúveis a altas temperaturas, possibilitando a sua decantação (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Para eliminar o ar dissolvido no caldo e que pode ser arrastado para o caldo clarificado o bagacilho, realiza-se um flasheamento. Aplica-se um floculante para decantação que é um polímero de alto peso molecular e aniônico, pois os sais formados nas reações químicas são de polaridade positiva. Este processo, tem o objetivo de promover o agrupamento dos flocos já formados, tornando-os maiores e mais pesados, acelerando a velocidade de precipitação dos flocos, que diminui o tempo de retenção nos decantadores que é muito alto (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Na decantação que ocorre a precipitação dos flocos formados, eliminados pelo fundo do decantador na forma de lodo. O caldo clarificado sai pela parte superior das bandejas, já isento da maioria das impurezas encontradas no caldo primário ou misto. Ou seja, nos decantadores ocorre apenas a separação física entre o caldo e as impurezas (flocos formados), sendo que a qualidade do caldo clarificado depende mais dos tratamentos químicos e térmicos efetuados antes, do que a própria decantação (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O caldo clarificado é submetido ao terceiro aquecimento onde irá atingir uma temperatura entre 110 a 115° C (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Na peneira, o bagacilho do caldo que a decantação não conseguiu eliminar é retirado. O aumento de resíduos insolúveis no açúcar indica se o peneiramento está sendo eficiente (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O processo seguinte é o da filtração onde o lodo é retirado dos decantadores, pois contém ainda uma grande quantidade de sacarose, portanto, essa sacarose deve ser recuperada e separada das impurezas na forma de caldo conhecido como caldo filtrado. E esse é o objetivo dos filtros rotativos a vácuo (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Feito o tratamento deste caldo, e que esta entre 100 a 115°C, segue então para a pré-evaporação do caldo (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A figura 3, mostra o processo de fabricação do açúcar.

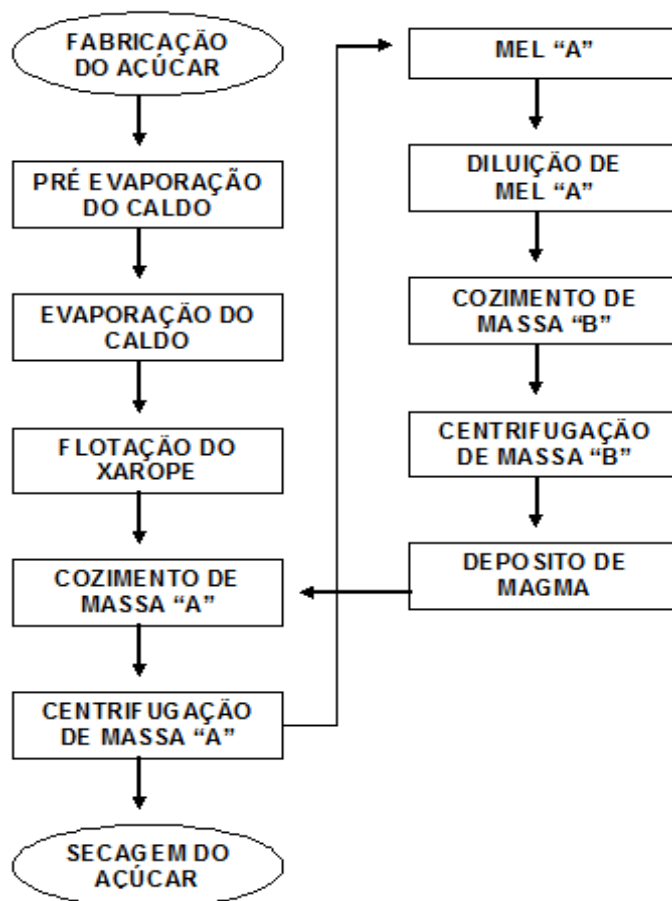


Figura 3: Fluxograma produção de açúcar.
Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2012).

No processo de fabricação de açúcar, a evaporação consiste na retirada de água do caldo. Neste processo, o caldo passa por evaporadores, que utilizam vapor de escape (vapor que sai das caldeiras). Nos 1º, 2º, 3º e 4º efeitos utilizam vapor vegetal, proveniente do efeito anterior, como energia térmica e são constituídos de pré-evaporadores, onde o caldo é concentrado com a eliminação de água. A partir desse ponto, o caldo é chamado de xarope (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O próximo processo é o da flotação. O xarope produzido é enviado para o flotor onde ocorre a separação das impurezas contidas. Neste momento, o xarope recebe uma dosagem de fosfato (P_2O_5) e é aquecido a aproximadamente 85°C. A partir daí, é feito um processo de aeração (micro-bolhas de ar), e recebe uma determinada dosagem de polímero (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

O xarope flotado vai para os cozedores a vácuo. Estes equipamentos realizam e controlam a cristalização do açúcar por meio da evaporação. Nesta etapa, ocorre a transformação física do produto, que resulta em cozimento da massa A e massa B, que é uma mistura de méis com cristais de sacarose (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A cristalização é a parte mais importante dentro das operações de cozimento, ou seja, o início da formação do cristal, onde depende a qualidade do açúcar (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A cristalização pode ser chamada também de granagem e pode ser feita por três métodos: granagem de espera, granagem por choque e granagem por semente (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Após ocorrer a cristalização o açúcar passa pelos cristalizadores, centrífugas e vai ao secador. Logo após vai para o armazém para ser envasado, como pode ser visualizado no processo de produção de açúcar (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

Na etapa de clarificação do caldo existe a utilização de enxofre, material altamente tóxico e corrosivo visto que o enxofre continua existindo no produto final, ou seja, no açúcar em forma de resíduo (PAYNE, 1989 e SANTOS, 2006).

A Tabela 1, mostra a classificação do açúcar, em destaque a existência residual do enxofre.

| Características | Unidade | | Tipo 1 | Tipo 2A | Tipo 2B | Tipo 2C | Tipo 2D | Tipo 2G | Tipo 3A | Tipo 3B | Tipo 3C | Tipo VVH P | Tipo VHP |
|---------------------------------|-----------------|--|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|--|----------|------------|---------------|
| | Cor ICUMSA | UI | Má x | 100 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 180 | 250 | (*)400 | 450 |
| ResíduoInsolúvel (comparativo) | 1 a 10 | Má x | 5 | 5 | 9 | 5 | -- | 4 | 9 | -- | -- | -- | -- |
| ResíduoInsolúvel (gravimétrico) | mg/kg | Má x | 20 | 20 | 20 | 20 | -- | 20 | 60 | 100 | 100 | 120 | -- |
| Pontos Pretos | n.º/100 g | Má x | 7 | 7 | 15 | 12 | -- | 7 | 15 | 30 | 40 | -- | -- |
| Partículas Magnéticas | mg/kg | Má x | 1 | 1 | 3 | 5 | -- | 1 | 5 | 10 | 15 | -- | -- |
| Polarização | ºZ | mín. | 99,80 | 99,70 | 99,70 | 99,70 | 99,70 | 99,70 | 99,70 | 99,50 | 99,50 | 99,60 | 99,00 a 99,49 |
| Umidade | % | Má x | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,07 | 0,07 | 0,10 | (*)0,15 |
| Cinzas | % | Má x | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,12 | (*)0,15 |
| Sulfito | mg/kg | Má x | 10 | 10 | 10 | 10 | -- | 10 | 15 | 15 | 20 | 1 | -- |
| Dextrana | mg/kg | Má x | 100 | 100 | 100 | 100 | -- | -- | 150 | 100 | -- | 80 | -- |
| Amido | mg/kg | Má x | 180 | 180 | -- | -- | -- | -- | 180 | -- | -- | 80 | -- |
| Turbidez | NTU | Má x | 20 | 20 | -- | 20 | -- | 20 | 20 | -- | -- | 50 | -- |
| Floco Alcoólico | Abs.420 | Má x | -- | -- | -- | 0,120 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Floco Ácido 10 dias | -- | -- | -- | -- | -- | Negativo | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Filtrabilidade (80ml) | minutos | Má x | -- | -- | -- | 3,5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Granulometria | AM em mm | | 0,5 a 0,8 | 0,5 a 0,8 | 0,5 a 0,8 | -- | -- | Máx. 0,60 | 0,5 a 0,8 | -- | -- | 0,9 | -- |
| | CV em % | Má x | 35 | 35 | 35 | -- | -- | 37 | 35 | -- | -- | 25 | -- |
| | % passante # 70 | Má x | -- | -- | -- | 7,5 | -- | -- | -- | -- | -- | 0,2 | -- |
| Arsênio | mg/kg | Má x | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Chumbo | mg/kg | Má x | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Coliformes a 45 °C | UFC/g | Má x | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Salmonella sp | UFC/25 g | - | Au Sente | Au sente | Au Sente | Au sente | Au Sente | Au sente | Au sente | Au sente | Au sente | Au Sente | Au Sente |
| Aparência | -- | Cristal branco, sem empedramento | | | | | | | | Cristal amarelado, sem empedramento | | | |
| Sabor | -- | Doce característico | | | | | | | | | | | |
| Odor | -- | Característico, sem odor desagradável | | | | | | | | | | | |

Tabela 1: Classificação do açúcar de acordo com as especificações da copersucar.
Fonte: (COPERSUCAR, 2001).

3 PROCESSOS DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

3.1 Sulfitação

Processo onde ocorre a formação de gás sulfuroso (SO_2), através da combustão do enxofre, sendo utilizado para clarificação do caldo de cana, e consiste, em promover o contato do caldo com o gás para sua absorção.

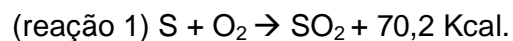
A Figura 4, mostra as colunas de sulfitação.



Figura 4: Colunas de Sulfitação.
Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2012).

De acordo com ALBUQUERQUE (2010), a combustão do enxofre ocorre em fornos fixos ou rotativos, onde ocorre à formação do SO_2 , um gás incolor de odor sufocante.

A reação 1, mostra a formação do gás sulfuroso.



A figura 5, mostra o sistema de sulfitação do caldo.

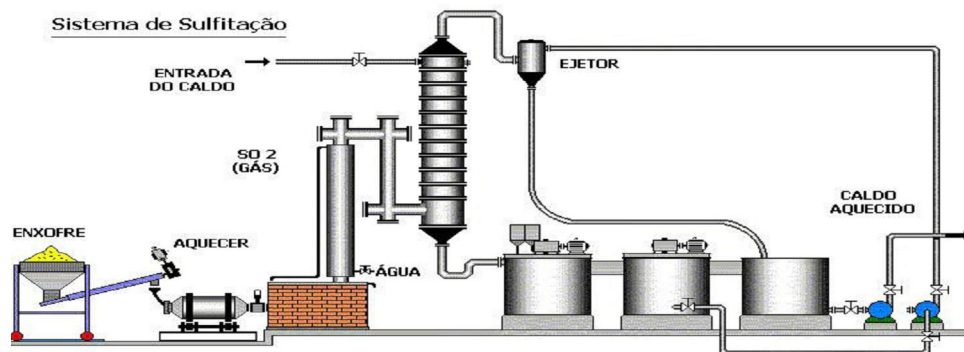
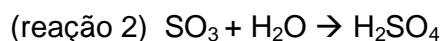


Figura 5: Sistema de sulfitação do caldo para produção de açúcar.
Fonte: (GEOPROS, 2012).

A combustão do enxofre que ocorre em uma temperatura de aproximadamente 400°C, não podendo ultrapassar 900°C, pois ocorrerá a sublimação do enxofre (ALBUQUERQUE, 2010).

Deve-se controlar a temperatura do gás na saída do forno, entre 300 e 350°C, para evitar a formação de ácido sulfúrico (ALBUQUERQUE, 2010).

A reação 2, mostra a formação de ácido sulfúrico.



Com a formação de H_2SO_4 ocorre a corrosão de equipamentos das tubulações, gerando custo e manutenção. Para controlar a temperatura após a saída do forno, o gás passa por camisas de resfriamento. A temperatura do gás deve ficar entre 180 a 220°C, para evitar a formação de sulfato de cálcio com a cal que é utilizada para correção do pH, e acima de 120°C para evitar empedramento, devido a formação de sulfato de cálcio (ALBUQUERQUE, 2010).

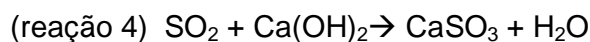
A reação 3, mostra a formação de sulfato de cálcio.



Com a formação de sulfato de cálcio, que é solúvel no caldo, o processo de decantação não o retira, causando incrustações nos evaporadores. Também acarreta o consumo exagerado de enxofre e o aumento de teor de sais no caldo e cinzas no açúcar (ALBUQUERQUE, 2010).

Na formação de sulfito de cálcio, que decorre da caleação do caldo, para correção do pH, é insolúvel no caldo, o sulfito é retirado na decantação (ALBUQUERQUE, 2010).

A reação 4, mostra a formação de sulfito de cálcio.



O processo de sulfitação deve ocorrer a quente. A 70°C o sulfito de cálcio formado, se precipita quase que instantaneamente, não podendo ultrapassar de 75°C, pois ocorre o aumento da taxa de inversão de sacarose (COPERSUCAR, 2001).

3.1.1 Vantagens do processo de sulfitação

A sulfitação atua como redutor de viscosidade. Alguns sais orgânicos de cálcio são decompostos pela ação do gás sulfuroso. Em decorrência, tem a formação de sulfito de cálcio e ácidos orgânicos. Pela decomposição dos sais de cálcio, a viscosidade dos xaropes e massas cozidas tem uma diminuição considerável. A ação do gás sulfuroso ajuda a eliminar partes das gomas e substâncias pécicas, diminuindo a viscosidade e facilitando uma posterior filtração (ALBUQUERQUE, 2010).

O gás sulfuroso atua como neutralizante, tem propriedades anti-sépticas e possui uma ação preservativa sobre o caldo. Atua sobre um dos poucos microrganismos o *LeuconostocMessenteróides*, que tem como meio primordial para a sua propagação o alcalino (ALBUQUERQUE, 2010).

A redução do pH provocado pela passagem do caldo em contato com o gás sulfuroso, auxilia a precipitação e remoção de proteínas do caldo. Promove, também, a formação de complexos com açúcares redutores, que impede a sua decomposição e controlam a formação de compostos coloridos em alcalinidade alta (ALBUQUERQUE, 2010).

Os aminoácidos, produzidos durante o processamento e aqueles originados da própria cana-de-açúcar, não são removidos durante a clarificação e combinam-se com os açúcares redutores e ocorre a formação de compostos coloridos pela reação de Maillard (ALBUQUERQUE, 2010).

De acordo com Bobbio e Bobbio (1995), a reação de Maillard deve ser considerada de dois modos: como útil, quando os produtos da reação tornam o alimento mais aceitável, justamente pela cor e sabor produzidos; e prejudicial, quando pelos produtos resultantes da reação de Maillard, o sabor e cor do alimento não são aceitáveis. Nesta reação, pode ocorrer perdas de proteínas utilizáveis pelo homem.

Esta reação vem sendo estudada há quase 100 anos, sem que se tenha chegado ao conhecimento completo de seu andamento. Tudo indica que a reação é muito complexa e que os produtos finais podem variar em função de diferentes caminhos que ela pode seguir (Bobbio, Bobbio 1995).

Os fatores que afetam a velocidade da reação de Maillard:

Temperatura: a reação é lenta a baixas temperaturas e sua velocidade se duplica a cada aumento de 10°C entre 40° e 70°C (Bobbio, Bobbio 1995).

Efeito de catalizadores: a reação de Maillard é acelerada pela presença de ânions como: fosfato e citrato e, também, em menor escala por outros ânions orgânicos como o acetato (Bobbio, Bobbio 1995).

Esta reação pode ser praticamente inibida pela adição de SO₂ nos estágios iniciais da reação. O SO₂ poderia então, se adicionar a estruturas como a do 3,4-didesoxihexosulos-3-ene, formando um ácido sulfônico (Bobbio, Bobbio 1995).

A figura 6. mostra a inibição da reação de Maillard.

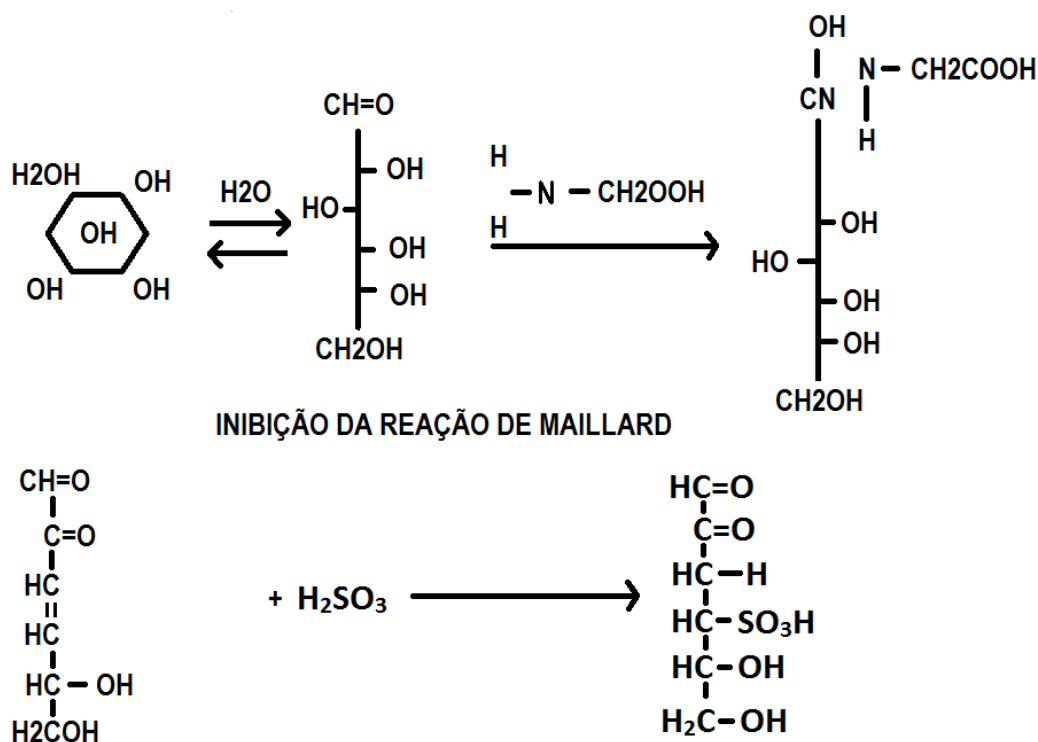


Figura 6: Reação de Maillard
Fonte: (BOBBIO, 1995).

De acordo com a figura 6, observa-se que o ácido sulfônico formado, sendo estável, interromperia a sequência de reações que leva às melanoidinas. O uso do

SO₂, entretanto, pode levar a sabor e cheiro desagradáveis, bem como à destruição da vitamina B1 no alimento (Bobbio, Bobbio 1995).

Considerando que a quantidade de SO₂ normalmente usada é muito pequena, partes por milhão, em relação ao total de carboidrato que irá reagir, a possibilidade de que a reação seja inibida por SO₂ seguindo o mecanismo de radicais livres parece mais apropriada (Bobbio, Bobbio 1995).

3.1.2 Desvantagens do processo de sulfitação

O enxofre tem um alto poder de corrosão em metais, reduzindo assim a vida útil de equipamentos e tubulações que tenham contanto direto com este material. Sua utilização também libera dióxido de enxofre (SO₂) para a atmosfera, contribuindo para sua degradação (DELGADO, CESAR, 1990).

O anidrido sulfuroso (SO₂) é uma substância muito tóxica e tem proporcionado vários danos ao ser humano e ao meio ambiente, por ser cancerígeno, muito poluente, provocador de chuvas ácidas, destruidor da camada de ozônio (ARAÚJO, 2007).

De acordo com Hugot (1969), ocorrem alguns inconvenientes causados pelo processo de sulfitação. As incrustações pelo acúmulo de sulfito de cálcio nas tubulações dos aquecedores e o aumento de cinzas no açúcar final.

3.2 Ozonização

A ozonização é um processo de clarificação do caldo da cana, onde sua função é atuar junto às impurezas do caldo ou através de reações de oxidação-redução no xarope. Nessas reações o ozônio rompe as duplas ligações existentes nos compostos orgânicos que dão cor ao açúcar tornando as ligações simples (ALBUQUERQUE, 2010).

A figura 7. mostra o sistema de ozonização.



Figura 7: Sistema de Ozonização
Fonte: (GAZIL, 2006).

Na ozonização os compostos produzidos pela reação com ozônio são incolores, devido a ligações simples que não absorvem luz visível. Esse processo de oxidação das impurezas do caldo é estequiométrico, então exige uma quantidade de ozônio proporcional as impurezas no meio, sendo que na maioria dos casos, é muito elevado. Isto exige uma grande quantidade de oxigênio ou equipamento que gere oxigênio a partir do ar (ALBUQUERQUE, 2010).

No processo, a dosagem do ozônio deve ser feita a frio, pois na dosagem a quente sua degradação é quase imediata, não tendo tempo de reagir com as matérias corantes (ALBUQUERQUE, 2010).

O ozônio, é uma forma alotrópica de oxigênio, sua fórmula química é O_3 , à temperatura ambiente é um gás, é altamente instável em qualquer estado, incolor, e devido a sua instabilidade, tem alto poder de desinfecção e oxidação, sendo solúvel em água. A ozonização tem sido sugerida na literatura por ser uma alternativa para a clarificação do caldo de cana, sendo o promissor substituto do enxofre, sendo necessário à utilização de um catalizador eletrolítico para que na reação ocorra a formação do radical hidroxila. Trata-se de um equipamento para eletrossíntese do ozônio, utilizados em oxidação de compostos orgânicos no tratamento de clarificação do caldo de cana (GEOPROS, 2009).

O processo de clareamento com ozônio tem relação com o potencial de oxidação do gás, quase três vezes maior que o do cloro e duas vezes mais alto que

o do enxofre. O resultado é um açúcar mais claro e sem resíduos, pois em contato com a água, o ozônio (O_3) volta a ser oxigênio (O_2) e água (GASIL, 2006).

O processo ocorre em quatro fases distintas, são elas:

Primeira fase: Captação e tratamento do ar atmosférico através de compressores isentos de óleos, de secadores de ar e filtros coalescentes.

Segunda fase: Separação do ar atmosférico e concentração do oxigênio e do argônio através da peneira molecular.

Terceira fase: Transformação do oxigênio em Ozônio, através de catalisadores eletrolíticos, em regime contínuo de operação.

Quarta fase: Utilização no ozônio produzido no caldo a ser tratado.

No processo desenvolvido pela (GASIL,2006) a mistura de caldo de cana, ozônio e argônio, circula através de um catalisador eletrolítico que aumenta o potencial de oxidação para 3,07V (Volts). Como a sacarose presente no caldo é uma molécula orgânica e pode ser oxidada pela ação do ozônio, o argônio é utilizado para evitar a oxidação indesejada, dosando um percentual necessário na composição dos gases gerados com o intuito de evitar que a molécula da sacarose seja também oxidada pelo alto poder oxidante do ozônio.

A figura 8, mostra os painéis de comando do sistema de ozonização.



Figura 8: Sistema de Ozonização
Fonte: (GAZIL,2006).

No processo de ozonização, a coloração do açúcar será de acordo com a classificação desejada. A figura 9, mostra a coloração do açúcar da esquerda para

direita, tipo 1 com 45 de cor icumsa, tipo 1 com 80 de cor icumsa, tipo 2 com 120 de cor icumsa, tipo 3 com 190 de cor icumsa e tipo 4 com 290 de cor icumsa.



Figura 9: Coloração do açúcar após o processo de Ozonização
Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2012).

3.2.1 Vantagens do processo de ozonização

A utilização de ozônio, para clarificação do caldo, apresenta as seguintes vantagens:

- Redução dos precursores de cor, evitando o acréscimo de cor no período de estocagem;
- Redução das emissões de gases poluentes;
- Eliminação dos riscos com exposição ao enxofre;
- Redução do consumo de produtos químicos para floculação;
- Redução dos custos com paradas para limpeza e manutenção dos sistemas;
- Não é necessário manter área para estoque;
- O custo não varia mensalmente;
- Não é necessário controle de dosagem e volumes;
- Não existe desperdício ou contaminação de material;
- Não é necessário controle de validade;
- Compatibilidade ambiental;
- Produção de oxigênio e água como sub - produtos do processo;
- Necessidade de apenas ar atmosférico e a energia elétrica como insumos;
- Redução das perdas em vazamentos ocasionais (ausência da ação corrosiva do enxofre);

- Redução do tempo morto nos processos industriais.

3.2.2 Desvantagens do processo de ozonização

Segundo Engenho Novo (2002), o processo de ozonização apresenta um grande inconveniente que são elevadas quantidades de ozônio necessárias para se ter um processo eficiente de clarificação.

A principal desvantagem da utilização do ozônio é o alto custo para locação de novos equipamentos, ou seja, de instalar uma usina concentradora de O₃, em substituição ao enxofre, mas para isso a linha de produção deve apresentar algumas modificações em relação a atual. Tais modificações seriam a instalação de equipamentos apropriados com alto índice de eficiência, utilizando-se uma mistura de oxigênio com argônio em proporção previamente dimensionada.

Os novos equipamentos para a aplicação da nova tecnologia são:

- Compressor de ar tipo parafuso, isento de óleo;
- Secador de ar por refrigeração;
- Tanque pulmão para armazenamento de ar comprimido;
- Usina concentradora de oxigênio com leito molecular misto (oxigênio e argônio);
- Tanque pulmão para armazenamento do gás produzido;
- Medidores de vazão para gases;
- Conjuntos de eletrolítico para a vazão correspondente a 150 ppm sobre a produção;
- Catalisador eletrolítico para a mistura de cana/ozônio/argônio;
- Quadros de comando elétrico e controle;
- Projetos de instalações.

A figura 10, mostra os compressores e os painéis de comandos elétricos.



Figura 10: Equipamento do sistema de Ozonização
Fonte: (GAZIL,2006).

Estes novos equipamentos deverão ser instalados no lugar onde está a enxofreira, substituindo assim o forno rotativo, colunas de sulfitação para dar melhores condições ao tratamento do caldo de cana-de-açúcar (GASIL, 2006).

4 CONCLUSÃO

Por meio da comparação dos métodos de sulfitação e ozonização para clarificação do açúcar e com base em levantamento bibliográfico, pode-se concluir que os dois sistemas possuem suas vantagens e desvantagens.

A sulfitação, apesar de ter os inconvenientes da degradação do açúcar, por trabalhar com pH baixo, provocar corrosão nos equipamentos e ser prejudicial à saúde humana e meio ambiente, é muito eficiente no aspecto em reduzir a cor do açúcar, na estabilidade do ganho adicional de cor na estocagem e nos baixos custos de manutenção.

O método de ozonização para clarificar o caldo ainda está sendo muito estudado. Porém, analisando as vantagens que este método tem mostrado, como redução da emissão de gases poluentes e a não existência de risco de contaminação dos materiais, é bem provável que futuramente haja um maior interesse das partes envolvidas em desenvolver meios que o torne mais viável economicamente.

5 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, F.M. **Processo de Fabricação do Açúcar**.2.ed.Recife: Universitária, 2010.

ARAÚJO, F.A.D.; **Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação**. Revista Ciências e Tecnologia. Ano 1, n. 1, p. 1-5, 2007.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química de processamento de alimentos**. 2º ed. São Paulo: livraria varela, 1995.

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: 07/03/2012.

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.

DELGADO, A.A.; CESAR, M.A.A.; **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar-de-cana**. Piracicaba, Departamento de Tecnologia Rural. ESALQ/USP, 1990. 452p.

ENGENHO NOVO TECNOLOGIA LTDA. **Processo de Flotação no Tratamento de Xarope de Açúcar**. 2002. Apostila.

GASIL – **Gases e Equipamentos Siltons Ltda**. Recife: Design Express, 2006. 10p.

GEPROS. **Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, Ano – 4, n 1, Jan – Mar/2009,p.59-71.

Disponível em:<<http://revista.feb.unesp.br/index.php/gepros/article/view/735/215>>.

Acesso em: 03/03/2012.

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

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana.** São Paulo: Editora Nobel – STAB, 1989. 280p.

SANTOS, L.M.; **Manual para tratamento de caldo.** Barra do Bugres-MT, 2006. 6p.