

ELAINE CRISTINA CUNHA BORGES DE LIMA

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA NO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA PARA FABRICAÇÃO DE
AÇÚCAR DO TIPO MASCAVO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L732u
2005

Lima, Elaine Cristina Cunha Borges de, 1977-

Utilização de quitosana no processo de clarificação do
caldo de cana para fabricação de açúcar do tipo mascavo /
Elaine Cristina Cunha Borges de Lima. – Viçosa : UFV,
2005.

xiv, 87f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: José Antonio Marques Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 72-76.

1. Caldo de cana-de-açúcar - Clarificação. 2. Quitosana.
3. Indústria açucareira - Subprodutos. 4. Açúcar mascavo -
Análise. 5. Mucopolissacarídeos - Aplicação. I. Universi-
dade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 664.1227

ELAINE CRISTINA CUNHA BORGES DE LIMA

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA NO PROCESSO
DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA PARA FABRICAÇÃO DE
AÇÚCAR DO TIPO MASCAVO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 03 de fevereiro de 2005

Prof. Afonso Mota Ramos
(Conselheiro)

Prof.^a Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Conselheira)

Prof. Edwin Elard Garcia. Rojas

Prof. Regina Célia Santos Mendonça

Prof. José Antonio Marques Pereira
(Orientador)

Dedico este trabalho àqueles que, apesar de todas as dificuldades, resistem e continuam lutando pela Ciência.

AGRADECIMENTOS

As pessoas que tornaram possível a realização desta pesquisa.

Agradeço, de forma especial:

Aos meus pais, João e Maria Célia, aos meus irmãos Éder, Elenice e em especial à minha irmã Elizângela, pela amizade e apoio.

Ao meu querido marido Frederico e minha linda filha Letícia, motivo de minha alegria, dedicação, esforço e muita luta.

Aos meus sogros Luiz Otávio e Maria Célia, pelo incentivo, pelo carinho e grande colaboração todos esses anos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade da pesquisa, formação acadêmica e profissional e a CAPES, como agência fomento à pesquisa, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Professor José Antônio Marques Pereira, pela orientação, dedicação, pelas sugestões e críticas nas horas mais certas. Agradeço pelos ensinamentos profissionais e em especial os ensinamentos humanos.

Aos professores conselheiros da pesquisa: Afonso Mota Ramos e Jane Sélia dos reis Coimbra, e em especial ao Professor José Carlos Gomes, pela presteza, dicas e cuidados. Agradeço aos professores Paulo César Stringheta, José Benício Paes Chaves, Regina Célia Santos Mendonça, Paulo Henrique Alves da Silva, Marco Túlio Coelho da Silva e Ronaldo Perez.

Aos funcionários do DTA, que sempre estiveram dispostos a colaborar com minha pesquisa e não mediram esforços para tal: José Tomaz “Perereca”, José Geraldo, Osvaldo, Silvério “Lelé”, Thiago, José Raimundo, Valério e Lígia, Adão, Juarez, Manoel, Luiz, Divino, Maria Rita, Geralda, Vânia.

Aos colegas de curso Luciano Quintão, Érica Dias Gomes, Erick Neves, Frederico Massaud Conde, e muitos outros. Agradeço em especial a Fabrícia Queiroz Mendes pela amizade, carinho, empenho, conselhos e apoio relevante na minha pesquisa.

BIOGRAFIA

Elaine Cristina Cunha Borges de Lima, filha de Maria Célia Emídio Cunha e João Batista Cunha, nascida em 04 de março de 1977, Miraí, Estado de Minas Gerais. Em 1993 ingressou no COLUNI (Colégio Universitário - UFV) e em 1996 no curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa - UFV, concluindo o curso superior em 2002. Ainda no mesmo ano deu início ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, em nível de Mestrado, na mesma Instituição de Ensino Superior, na área de pesquisa em Processos na Indústria de Alimentos, concluindo-o em 2005.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. O cultivo da cana-de-açúcar	4
3.1.1. Composição química da cana-de-açúcar	5
3.1.2. Parâmetros indicativos da maturação da cana-de-açúcar	8
3.2. Processo de fabricação do açúcar	9
3.2.1. Obtenção do caldo de cana	13
3.2.2. Clarificação do caldo de cana	13
3.2.2.1. Caleagem	14
3.2.2.2. Sulfitação	16
3.2.3. Operações complementares ao processo de fabricação do açúcar	17
3.3. Processo de fabricação do açúcar tipo mascavo	17
3.3.1. Açúcar mascavo	17
3.3.2. Descrição da produção de açúcar mascavo	19
3.3.2.1. Moagem da Cana	19
3.3.2.2. Clarificação e concentração do caldo de cana	19

3.4. Controle e desenvolvimento de cor no açúcar	20
3.5. Clarificação	25
3.5.1. Dispersões coloidais	26
3.5.2. Mecanismo de coagulação e floculação	27
3.5.3. Uso de polieletrólitos em processos de clarificação	29
3.5.4. Teste de coagulação e floculação	31
3.6. Polímeros quitinosos	32
3.6.1. Quitina e quitosana	32
3.6.2. Produção de quitina e quitosana	34
3.6.3. Propriedades aplicações da quitosana	35
3.7. Planejamento de experimentos	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Matéria-prima	39
4.2. Agente coagulante e floculante	39
4.3. Extração do caldo de cana	40
4.4. Unidade experimental	40
4.5. Planejamento e delineamento experimental	42
4.6. Procedimento experimental	43
4.7. Fabricação de açúcar do tipo mascavo	44
4.8. Açúcares para análise de cor	44
4.9. Análises físico-químicas	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Estudos preliminares	47
5.2. Caracterização físico-química do caldo de cana	49
5.3. Redução de turbidez	53
5.4. Medida de cor	61
5.5. Medida do índice de cor ICUMSA	67
6. CONCLUSÕES	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de obtenção do caldo clarificado	11
Figura 2 - Fluxograma de produção de açúcar a partir do caldo clarificado	12
Figura 3 - Fluxograma da clarificação do caldo contendo a etapa de caleagem.	15
Figura 4 - Fluxograma da clarificação do caldo por sulfitação e caleagem	16
Figura 5 - Fluxograma de produção de açúcar mascavo	18
Figura 6 - Estrutura molecular da quitina	33
Figura 7 - Estrutura molecular da quitosana	34
Figura 8 - Representação do equipamento usado para ensaio de coagulação, floculação e sedimentação (Jar-Test)	41
Figura 9 - Variação do °Brix no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana	51
Figura 10 - Variação da Pol no caldo de cana bruto antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana	51
Figura 11 - Variação da Pureza no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana	52
Figura 12 - Variação dos Açúcares Redutores no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana	52
Figura 13 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre a concentração do polímero e o pH na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1	59
Figura 14 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e a concentração do polímero na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1	59
Figura 15 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e o tempo de rotação lenta na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1 ...	60

Figura 16 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre o tempo de rotação lenta e o pH na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1	60
Figura 17 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e a concentração do polímero na medida de cor em absorbância; dados codificados na Tabela 1	63
Figura 18 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre o pH e a concentração do polímero na medida de cor em absorbância; dados codificados na Tabela 1	64
Figura 19 - Caldo em cubas do Jar-Test: (a) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 20 e (b) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 22	65
Figura 20 - Caldo em cubas do Jar-Test: (a) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 17 e (b) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 23	66
Figura 21 - Comparação visual entre: (a) açúcar mascavo tradicional, amostra 8 e (b) açúcar do tipo mascavo clarificado com o polímero quitosana, amostra 1	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição química e percentual média do caldo de cana-de-açúcar madura e sadia	7
Quadro 2 - Características do caldo de cana usadas como indicativo da maturação da cana-de-açúcar	9
Quadro 3 - Especificação técnica industrial para o parâmetro cor e polarização do açúcar tipo exportação e o açúcar para o mercado interno.....	22
Quadro 4 - Índice de cor ICUMSA e teor de sacarose para o açúcar refinado..	22
Quadro 5 - Percentual de remoção de cor, turbidez e polissacarídeos em função do diâmetro do poro da membrana	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis e respectivos níveis no planejamento fatorial composto central estrela rotacionado	43
Tabela 2 - Resultados médios das análises de caracterização físico-química do caldo de cana bruto	49
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial com variáveis codificadas e as respostas para a redução de turbidez (Y_1) e medida de cor (Y_2) no caldo de cana	54
Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) da variável repostada redução de turbidez	55
Tabela 5 - Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem	56
Tabela 6 - Condições ótimas das variáveis codificadas e reais para a redução de turbidez	57
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) da variável repostada redução de cor..	61
Tabela 8 - Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem	62
Tabela 9 - Condições ótimas das variáveis codificadas e reais para a medida de cor	63
Tabela 10 - Resultado da análise do índice de cor ICUMSA para as amostras de açúcares	68

RESUMO

LIMA, Elaine Cristina Cunha Borges, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2005. **Utilização de quitosana no processo de clarificação do caldo de cana para fabricação de açúcar do tipo mascavo.** Orientador: José Antonio Marques Pereira. Conselheiros: Afonso Mota Ramos e Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Neste trabalho investigou-se a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por processo de coagulação e floculação utilizando o polímero catiônico natural quitosana para fabricação de açúcar tipo mascavo. A otimização do processo de redução de turbidez e cor do caldo bruto com o uso do polímero foi conduzida empregando-se metodologia de superfície de resposta, com intuito de definir o nível de máxima redução de turbidez e o menor índice de cor no caldo clarificado. As variáveis estudadas no processo foram pH do meio, concentração do polímero, tempo de sedimentação, velocidade e tempo de rotação lenta do equipamento Jar-Test. Os testes foram conduzidos em temperatura do caldo de cana de $(17,7 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A velocidade de rotação rápida usada na dispersão do polímero no caldo foi mantida fixa em 100 rpm por três minutos para cada tratamento. O fatorial fracionado 2_{V-1}^{5-1} foi empregado no planejamento composto central para minimizar o número de experimentos e explicar os efeitos das variáveis e possíveis interações na otimização das respostas. Em relação à resposta redução de turbidez as variáveis significativas foram pH, concentração do polímero e tempo de rotação lenta, sendo que os valores ótimos foram pH igual a 6,0, concentração do polímero de 300 mg/L e tempo de rotação lenta de 4 minutos. Para a resposta medida de cor as variáveis significativas foram pH igual a 5,7 e concentração do polímero igual a 337 mg/L. Observou-se que os maiores valores na redução de turbidez e os menores índices de cor tiveram comportamento próximo à região

central do experimento. No caldo clarificado reduziu-se a turbidez em 97,6 % e obteve-se uma medida de cor de 0,066 em absorbância. A clarificação do caldo de cana com quitosana permitiu a fabricação de um açúcar com índice de cor ICUMSA de 3 359 UI. A quitosana mostrou-se eficiente na redução de turbidez e cor do caldo de cana, e além disso, tem a vantagem de ser considerado um produto alimentar.

ABSTRACT

LIMA, Elaine Cristina Cunha Borges, M.S., Universidade Federal de Viçosa, February 2005. **Chitosan use in the clarification process of the sugar cane juice for production of muscovado type sugar.** Advisor: José Antonio Marques Pereira. Committee Members: Afonso Mota Ramos and Jane Sélia dos Reis Coimbra.

In this work the clarification of the sugar cane juice was investigated by coagulation and flocculation process using the natural cationic polymer chitosan for production of muscovado type sugar. The optimization turbidity and raw juice color reduction process using the polymer was led using methodology of response surface, aiming at the definition the of greatest turbidity level reduction and the smallest color index in the clarified juice. The variables studied in the process were: pH of the medium, polymer concentration, sedimentation time, speed and slow rotation time of the Jar-Test equipment. The tests were led at the temperature of the sugar cane juice ($17,7 \pm 2$) °C. The fast rotation speed used in the polymer dispersion in the juice was fixed at 100 rpm during three minutes for each treatment. The 2^{5-1}_V fractional factorial was used in the composite central planning to minimize the number of experiments, and to explain the effects of the variables and possible interactions in the optimization of the responses. Regarding to the turbidity reduction response the significant variables were pH, polymer concentration, and slow rotation time, being the pH optimum values equals to 6.0, polymer concentration equals to 300 mg/L and, time of slow rotation equals to 4 minutes. For the color measurement response the significant variables were pH equals to 5.7 and polymer concentration equals to 337 mg/L. It was observed that the largest values in the turbidity reduction and the smallest color indexes had close behavior to the central area of the experiment. In the clarified juice the turbidity was reduced in 97.6 % and it

was obtained a color measurement of 0.066 in absorbance. The clarification of the sugar cane juice with chitosan allowed the production of a sugar with ICUMSA color index of 3 359 UI. The chitosan was shown efficient in the reduction of the turbidity and of the sugar cane juice color and, besides, it has the advantage of being considered an alimentary product.

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma gramínea pertencente à espécie *Saccharum officinarum* L., originária do sudeste da Ásia onde é cultivada desde épocas remotas. Participa como matéria-prima em um elevado leque de produtos de significativa importância econômica tais como: o açúcar, o álcool (anidro e hidratado), a rapadura, o melado, a aguardente, e o resíduo de seu aproveitamento, tal como o bagaço, utilizado na produção de vapor, energia elétrica, papel, plástico biodegradável, adubo, ração animal, entre outros.

O açúcar é um alimento que faz parte da dieta de todos os povos, fornece energia de fácil e rápida assimilação e encontra no Brasil a maior produção mundial. Destina-se principalmente a adoçar bebidas e alimentos, sendo obtido a partir do beneficiamento de méis cristalizáveis da cana-de-açúcar, beterraba e a partir de outros vegetais.

A elaboração de produtos açucarados como o açúcar é prática há muito conhecida, e apesar de todo o desenvolvimento tecnológico de produção nas grandes indústrias, o produtor rural encontra uma fonte segura de receita. Pequenas unidades de industrialização da cana-de-açúcar destinadas à produção de açúcar mascavo, rapadura e melado envolvem equipamentos simples e em pequeno número, e o produtor conta ainda com a possibilidade de empregar a própria mão-de-obra familiar na produção.

A ocorrência de doenças associadas ao consumo de alimentos contendo aditivos, pesticidas, toxinas naturais ou ainda outros tipos de substâncias tóxicas têm contribuído para aumentar a demanda por produtos mais saudáveis. Assim, a elaboração de rapadura e os chamados açúcares “brutos” vêm abocanhando uma fatia significativa do mercado. Desta forma o produtor passa a ficar mais atento aos fatores que possam contribuir para a melhoria de seu negócio, tais como a seleção da matéria-prima, o processamento, as

instalações da fábrica, a qualidade da mão-de-obra e, sobretudo, as tendências de mercado.

De modo geral, as técnicas de produção de açúcar mascavo são as mesmas praticadas nos pequenos engenhos de antigamente. As mudanças que ocorreram no setor açucareiro ao longo dos anos foram em termos de aperfeiçoamento de tecnologia e equipamentos. Uma das etapas importantes do processo produtivo é a clarificação do caldo, que consiste numa série de processos ou combinações desses para remover o máximo de impurezas dissolvidas e em suspensão do caldo para a fabricação de açúcar de melhor aspecto: cor mais clara e cristalina do que os tipos escuros, que via de regra são comercializados.

Os conhecimentos a cerca da tecnologia de processos e de materiais no setor açucareiro avançam continuamente: moenda a vapor foram introduzidos no final do século XVIII e a vaporização a vácuo foi utilizada em 1824. No que tange à clarificação, o carvão negro de ossos foi utilizado pela primeira vez em 1812, ao passo que, atualmente, o carvão ativo granulado, os polímeros orgânicos, as resinas de troca iônica, os sistemas de membrana de microfiltração e ultrafiltração são utilizados para a remoção de material corante e cinzas, produzindo um caldo com menor índice de cor e turbidez.

Existe uma tendência à substituição de materiais sintéticos por substâncias consideradas naturais na clarificação do caldo de cana, como por exemplo, o uso de gomas naturais e extratos de plantas. Seguindo esta tendência, a alternativa sugerida no presente trabalho será a utilização de um polímero natural catiônico, a quitosana, na remoção de impurezas do caldo de cana por processo de coagulação, floculação e sedimentação.

A quitosana é o produto da desacetilação da quitina que é obtida industrialmente a partir das cascas descartadas na industrialização de crustáceos. Este polímero é utilizado como eficiente agente coagulante e floculante em processo de clarificação de sucos de frutas, bebidas, tratamento de água potável e residuária.

Devido às potencialidades de uso da quitosana, a comunidade científica investiga novas áreas para sua aplicação. Pesquisas, estudos e testes têm se intensificado nas décadas recentes no sentido de maior aproveitamento dessa biomolécula com propriedades inigualáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a potencialidade de uso de quitosana, um polímero natural catiônico, como agente de coagulação e floculação de partículas coloidais e em suspensão no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar com vista à fabricação de açúcar do tipo mascavo.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar a influência da concentração do polímero quitosana, do pH do meio, da velocidade e tempo de rotação lenta, do tempo de sedimentação do processo e das possíveis interações entre estes fatores na clarificação do caldo de cana;
- Avaliar a eficiência do polímero na otimização dos resultados em termos de porcentagem de redução de turbidez e medida de cor do caldo em absorbância;
- Caracterizar o caldo de cana bruto e clarificado em termos de Brix, pH, Pol, Pureza e açúcares redutores;
- Fabricar o açúcar do tipo mascavo a partir do caldo clarificado referente ao teste experimental na região de máxima redução de turbidez;
- Proceder a análise do índice de cor ICUMSA para o açúcar fabricado, bem como para os demais tipos de açúcares disponíveis no mercado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O cultivo da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta que apresenta exigências bem definidas quanto às condições climáticas para seu cultivo. A cultura desenvolve-se bem onde o clima se caracteriza por uma estação chuvosa de intensa radiação solar seguida de período seco com menor intensidade luminosa. A temperatura ideal para a germinação é de 32 °C e para o crescimento a temperatura ideal situa-se entre (20 e 28) °C. Já para a fase de maturação a temperatura ótima está na faixa de (12 a 20) °C, o que influencia nos teores de sacarose da cana (CASAGRANDE, 1991).

A cana-de-açúcar é uma cultura de grande versatilidade no meio rural, sendo utilizada desde a forma mais simples como ração animal, até a mais nobre como o açúcar. Na cana nada se perde: do caldo obtêm-se o açúcar, a cachaça, o álcool, a rapadura e outros; do bagaço, o papel, a ração, o adubo ou o combustível; das folhas a cobertura morta ou ração animal. Assim, a agroindústria da cana-de-açúcar, difusa e interiorana, apresenta-se vocacionada a nuclear sistemas integrados de produção alimentar, não alimentar e energético, envolvendo atividades agrícolas e industriais, e ainda atua com vantagens comparativas em relação às outras matérias-primas, pelo fato de ser intensiva em mão-de-obra e o País ter os menores custos de produção do mundo (VASCONCELOS, 2002).

No Brasil, o plantio da cana-de-açúcar iniciou-se em São Vicente, hoje São Paulo, no ano de 1522, trazida da Ilha da Madeira por Martim Afonso de Souza. Porém, foi em Pernambuco que ela floresceu, encontrando condições ideais para seu desenvolvimento nas terras úmidas em massapé. A produção de açúcar era feita em pequenos engenhos, movidos à tração humana, que

mais tarde evoluíram para tração animal e engenhos d'água. Somente a partir do século XIX seriam introduzidos em Pernambuco os engenhos a vapor e haveria uma revolução no comércio e indústria do açúcar (BAYNA, 1978).

Atualmente, o setor da cana-de-açúcar apresenta números expressivos para economia brasileira: o País possui 302 unidades produtoras de açúcar e álcool, sendo que deste total, 218 estão localizadas na Região Centro-Sul e as 84 restantes, na Região Norte-Nordeste. A cadeia produtiva da cana-de-açúcar gera cerca de 1,2 milhões de empregos diretos no País e 600 mil postos de trabalhos somente no Estado de São Paulo (MAPA, 2004).

Segundo dados da safra de 2000/2001 colheram-se 327,7 milhões de toneladas de cana e foram produzidos 16 milhões de toneladas de açúcar. O total de área plantada em cana-de-açúcar foi de aproximadamente 4,84 milhões de hectares e a produtividade média dos canaviais atingiu 67,6 toneladas de cana por hectare. Os dados mostram que o consumo *per capita* de açúcar foi registrado em 52 kg/ano. Os maiores produtores de açúcar são o Brasil, produzindo cerca de 30 % do total mundial, seguido pela Índia, China, Cuba, México, Austrália, Tailândia e outros (UNICA, 2004).

3.1.1. Composição química da cana-de-açúcar

Segundo PARANHOS (1987), a parte morfológica da cana-de-açúcar de interesse comercial é o colmo, que possui sacarose industrializável. A composição química dos colmos é extremamente variável em função de diversos fatores como: idade fisiológica da cultura, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, tipo de cultivo etc. A qualidade da cana para a indústria não pode ser avaliada simplesmente pelo seu teor de sacarose, ainda que seja o parâmetro mais importante, mas por todos os fatores citados, que têm conseqüências diretas da composição tecnológica da cana.

A cana-de-açúcar, segundo os tecnologistas, é constituída de fibra e caldo. A fibra é constituída principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, pentosana. De acordo com o Quadro 1, o caldo é uma solução impura e diluída de sacarose, constituído de água (75 a 82) %, e de sólidos solúveis (18 a 25) %, sendo esses últimos divididos em açúcares (18 %) e outras substâncias de

natureza orgânica (1 %) e inorgânica (0,5 %). Os açúcares são a sacarose (17 %), a glicose e a frutose que perfazem 1,0 % do total. Os demais componentes são constituídos de substâncias nitrogenadas (proteínas, aminoácidos), gorduras, ceras, pectinas, ácidos e materiais corantes (clorofila, sacaretina e antocianinas). As substâncias inorgânicas, representadas pelas cinzas, têm como principais componentes a sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, enxofre, alumínio e outros (DELGADO e CESAR, 1977).

Quadro 1 - Composição química e percentual média do caldo de cana-de-açúcar madura e sadia

Elemento	Porcentagem (%)
Água	74,5 (65 - 75)
Açúcares	14,0 (12 - 18)
Sacarose	12,5 (11 - 18)
Glicose	0,9 (0,2 - 1,0)
Levulose	0,6 (0 - 0,6)
Fibras	12,0 (8,0 - 14,0)
Celulose	5,5
Lignina	2,0
Pentosana (Xilana)	2,0
Goma da Cana (Arabana)	0,5
Cinzas	0,5 (0,4 - 0,8)
SiO ₂	0,25
K ₂ O	0,12
P ₂ O ₅	0,07
Cão	0,02
SO ₃	0,02
Na ₂ O	0,01
MgO	0,01
Cl	Traços
Fe ₂ O ₃	Traços
Matérias Nitrogenadas	0,4 (0,3 - 0,6)
Aminoácidos (Ácido Aspártico)	0,2
Albuminóides	0,12
Amidas (Asparagina)	0,07
Ácido nítrico	0,01
Amoníaco	Traços
Corpos xânticos	Traços
Gorduras e Ceras	0,2 (0,15 - 0,25)
Pectinas, gomas e mucilagens	0,2 (0,15 - 0,25)
Ácidos combinados	0,12 (0,1 - 0,15)
Málico	-
Succínico, etc	-
Ácidos livres	0,08 (0,06 - 0,1)
Málico	-
Succínico, etc	-
Matérias corantes	(não dosadas)
Clorofila	
Antocianina	
Sacaretina	
Polifenóis	

Fonte: Delgado e Cesar (1977).

3.1.2. Parâmetros indicativos da maturação da cana-de-açúcar

Segundo DELGADO e CESAR (1977), para que sejam obtidos os máximos rendimentos na indústria açucareira torna-se indispensável o perfeito amadurecimento da cana-de-açúcar, uma vez que a produção de açúcar está na dependência da quantidade de cana produzida e na riqueza da mesma em sacarose. A determinação da maturidade da cana é uma combinação de experiência, observação, conhecimento local, teste de campo e laboratorial. Os métodos mais empregados em pequenas propriedades canavieiras são as avaliações pelo aspecto e a idade do canavial, sendo métodos considerados falhos. O método técnico de análise refratométrica é o mais empregado na indústria açucareira.

A refratometria, muito utilizada no campo, é uma técnica que fornece diretamente a porcentagem de matéria seca no caldo e pode ser medida diretamente no refratômetro de Brix, fornecendo uma leitura conhecida como °Brix refratométrico. Se o °Brix for maior ou igual a 18 % indica que a cana está em estágio de maturação (DELGADO e CESAR, 1977). Outras análises tecnológicas são realizadas no laboratório da própria usina como a determinação do Brix areométrico, Polarização ou Pol, Pureza e açúcares redutores (LEME e BORGES, 1965).

A cana verde é rica em glicose e frutose, sendo pobre em sacarose. Durante o amadurecimento, o teor de sacarose vai aumentando até atingir seu ponto máximo e os níveis de açúcares redutores diminuem, muitas vezes até o completo desaparecimento. O Departamento de Tecnologia Rural da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ, refere-se à cana-de-açúcar madura quando a análise do seu caldo apresentar as características conforme apresentadas no quadro Quadro 2.

Quadro 2 - Características do caldo de cana usadas como indicativo da maturação da cana-de-açúcar

	Início da Safra	Decorrer da Safra
Brix	≥ 18,0 %	≥ 18,0 %
Pol	≥ 14,4 %	≥ 15,3 %
Açúcares redutores	≤ 1,5 %	≤ 1,0 %
Pureza aparente	≥ 80,0 %	≥ 85,0 %

Fonte: Delgado e Cesar (1977).

3.2. Processo de fabricação do açúcar

A sacarose, um dissacarídeo formado por uma molécula de frutose e outra de glicose, é um dos vários compostos de sabor doce encontrados na seiva de diversas plantas, tal como na cana-de-açúcar. O açúcar mais comum é justamente a sacarose que é utilizada na indústria de alimentos e bebidas.

Açúcar é o carboidrato conhecido como sacarose, podendo ser comercializado na forma sólida ou líquida. Cada tipo de açúcar tem característica própria em relação ao processo de fabricação, ao sabor, cor, aroma, pureza, umidade, cinzas etc. As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, o fluxograma de obtenção do caldo clarificado desde o corte da cana-de-açúcar e o de produção de açúcar a partir do caldo clarificado.

Segundo as especificações da ANVISA (2004), o açúcar, de acordo com suas características, é classificado em:

- a) Açúcar cristal: contendo no mínimo 99,3 % de sacarose;
- b) Açúcar refinado: contendo no mínimo 98,5 % de sacarose;
- c) Açúcar moído: contendo no mínimo 98,0 % de sacarose;
- d) Açúcar demerara: contendo no mínimo 96,0 % de sacarose;
- e) Açúcar mascavo: contendo no mínimo 90,0 % de sacarose;
- f) Açúcar mascavinho: contendo no mínimo 93,0 % de sacarose;
- g) Açúcar cande: contendo no mínimo 99,0 % de sacarose;
- h) Açúcar glacê ou em pó ou de confeitiro: contendo no mínimo 99,0 % de sacarose;
- i) Açúcar em cubos ou tabletes: contendo no mínimo 98,0 % de sacarose;

j) Açúcar para confeitaria: açúcar finamente pulverizado ou em cristais, adicionado de corantes permitidos.

Quanto ao processo de fabricação, pode-se dizer que, atualmente, a obtenção do açúcar de cana se dá segundo a mesma técnica empregada há 40 anos atrás. Comumente as usinas processam canas e produzem açúcar cristal, sendo esse quase todo destinado ao consumo direto. O açúcar demerara, ou açúcar bruto é enviado para o refino, onde será purificado e transformado em açúcar branco refinado. Nas usinas brasileiras de refinaria utiliza-se uma versão simplificada do processo de refino empregado em outros países, com menor uso de energia, no qual não se refina o açúcar, mas apenas o purifica ligeiramente. Este açúcar é denominado amorfo.

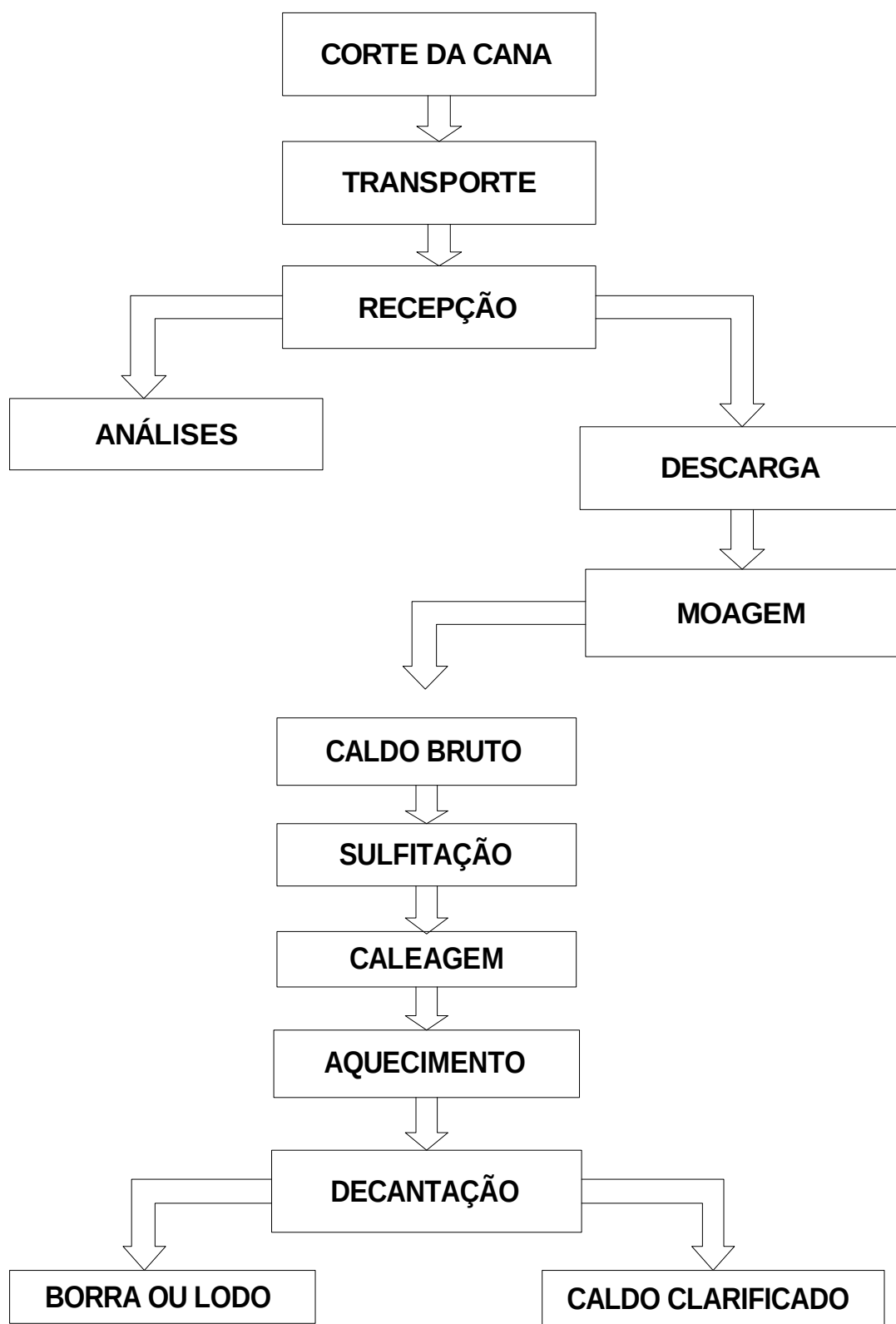


Figura 1 - Fluxograma de obtenção do caldo clarificado.

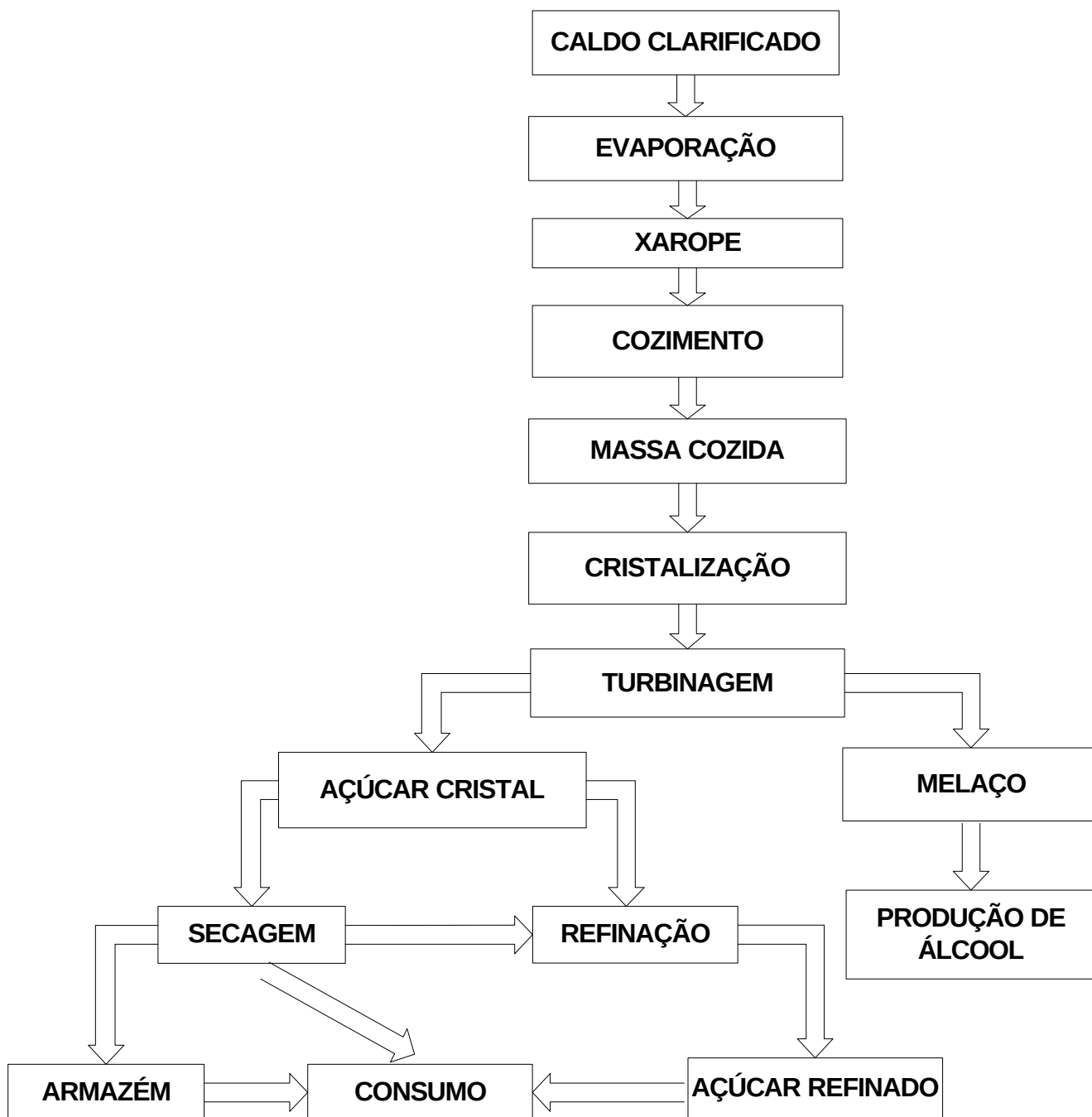


Figura 2 - Fluxograma de produção de açúcar a partir do caldo clarificado.

3.2.1. Obtenção do caldo de cana

A cana-de-açúcar é cortada e transportada do campo para a unidade de processamento. Na usina, a cana é encaminhada para a etapa de preparo que têm a função de cortar, dilacerar e desfibrar os colmos da cana, rompendo os tecidos. O conjunto dos equipamentos preparadores é composto por facas rotativas, desfibradores e esmagadores. O preparo da cana antes da moagem permite aumentar a capacidade de extração do caldo nas moendas pelo aumento de densidade da massa de cana na alimentação e pelo rompimento da estrutura da cana, o que implica em maior extração do caldo na moagem.

Durante a moagem da cana, o caldo é separado das fibras por aplicação de sucessivas pressões à medida que a cana passa entre os rolos da moenda. Os equipamentos de moagem compreendem uma série de quatro a seis moinhos de três rolos, denominados ternos de moenda. Sabe-se que somente pela pressão dos rolos é impossível extrair mais do que 90 % do caldo contido nas fibras, e com o objetivo de diluir a sacarose remanescente no bagaço e aumentar sua extração, muitas usinas utilizam o processo de embebição, que consiste na adição de água e/ou caldo diluído ao bagaço entre os ternos de moenda (PAYNE, 1989).

3.2.2. Clarificação do caldo de cana

O caldo de cana que flui das moendas, sob o aspecto físico-químico, é constituído de matérias em todos os graus de dispersões, incluindo desde partículas grosseiras até íons. O caldo de cana é um líquido viscoso, opaco, de cor amarela esverdeada, pH entre 4,3 a 5,6 e de composição química bastante complexa e variável (PAYNE, 1989).

Para DELGADO e CESAR (1977) a clarificação por simples decantação do caldo é impossível, pois as dispersões grosseiras do caldo, tais como bagacilho, areia, graveto e terra são separadas com facilidade pelo sistema de peneiragem, mas as dispersões coloidais (ceras, proteínas, pectinas, taninos, matérias corantes e gomas) são separadas se se utiliza um processo adequado de clarificação. Desta forma, corrige-se o pH do caldo a um nível onde as perdas de sacarose por inversão sejam mínimas durante as etapas de

fabricação do açúcar. O objetivo secundário é a remoção do máximo de impurezas dissolvidas e em suspensão, sem afetar a sacarose, produzindo um caldo límpido e cristalino. A clarificação elimina substâncias corantes do caldo as quais ficariam ocluídas nos cristais de açúcar e que confeririam maior cor ao produto final; aumenta o coeficiente de pureza do caldo e diminui a presença dos não açúcares de origem orgânica e inorgânica.

Os métodos mais usados na clarificação do caldo são adição de eletrólito, ação de corrente elétrica, mudança de reação do meio, elevação da temperatura, adsorção por substâncias porosas ou floculentas, dentre outros. No Brasil, as usinas que fabricam açúcar bruto utilizam a cal e o aquecimento do caldo, as que produzem açúcar cristal utilizam a sulfitação, com emprego de enxofre e o aquecimento (PAYNE, 1989).

3.2.2.1. Caleagem

A caleagem consiste no tratamento do caldo peneirado com leite de cal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ até reação alcalina, pH de 6,8 a 8,2, com posterior aquecimento na faixa de (100 a 105) °C. O caldo é então enviado para o decantador, onde são obtidos dois produtos: o caldo claro, que segue para a evaporação e o lodo, destinado aos filtros rotativos para a recuperação do caldo residual. No decantador, o caldo permanece por cerca de (2 a 3) horas. Este tempo é conhecido como tempo de retenção do caldo durante a decantação (DELGADO e CESAR, 1977). A Figura 3 mostra o fluxograma da clarificação do caldo contendo a etapa de caleagem.

Existem muitas variantes desse processo, onde o caldo é aquecido a 60 °C antes da caleagem e depois de caleado é aquecido novamente até atingir temperatura entre (100 - 105) °C.

As reações químicas ocorridas entre os produtos químicos adicionados e as impurezas do caldo são de natureza complexa. No processo de caleagem o fósforo presente no caldo de cana reage com a cal formando fosfato tricálcio $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ e fosfato de cálcio (CaHPO_4), ambos insolúveis. Os flocos promovem o arraste das impurezas que se depositam no fundo do decantador. Aproximadamente (80 a 90) % do fosfato presente no caldo é precipitado com

a cal. Quando o pH do meio atinge o valor em torno de 8,2, cerca de 97 % do fosfato presente no caldo é precipitado (CESAR, 1987).

Segundo DELGADO e CESAR (1977) o teor de fósforo no caldo de cana é um dos fatores que afetam o processo de clarificação do caldo. O teor necessário de fosfato (P_2O_5) para uma boa clarificação é de (300 a 350) mg/L, sendo recomendada a adição do mesmo sempre que valores inferiores a esses forem encontrados no caldo. Outros sais de cálcio também são precipitados na clarificação, como os sulfatos, aconitatos, oxalatos, tartaratos e citratos.

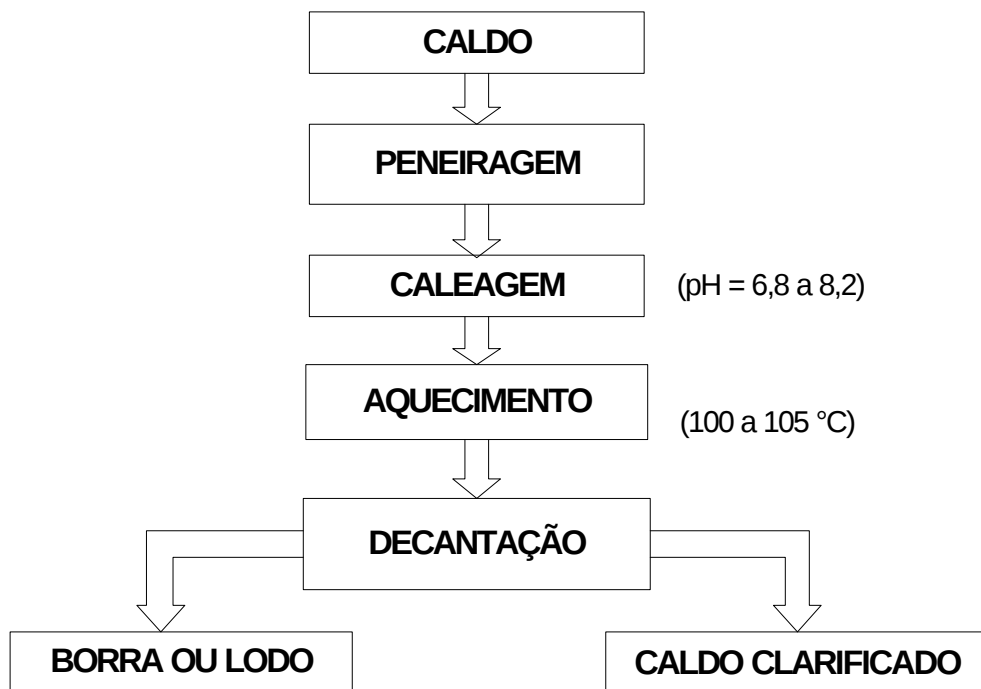


Figura 3 - Fluxograma da clarificação do caldo contendo a etapa de caleagem.

3.2.2.2. Sulfitação

Para a produção de açúcar branco utiliza-se no tratamento do caldo de cana a adição de dióxido de enxofre (SO_2) e leite de cal. Em geral, o caldo peneirado é tratado com sulfito e depois com cal. A adição de cal também pode ser feita antes da sulfitação, com pouca diferença aparente na eficiência do processo. O emprego de sulfito e logo depois a cal no caldo de cana a frio é prática mais comum nas usinas brasileiras. Posteriormente este caldo é aquecido até (100 a 105) °C (DELGADO e CESAR, 1977). A Figura 4 mostra o fluxograma da clarificação do caldo por sulfitação e caleagem.

Na sulfitação, o pH do caldo é corrigido para valores entre 3,5 a 4,3, onde certos colóides atingirão o seu ponto isoelétrico, formando coágulos e flocos, os quais serão removidos por sedimentação. Com a adição da cal, observa-se a formação de precipitados como o sulfito de cálcio (CaSO_3), que auxilia no processo de clarificação, uma vez que adsorvem algumas impurezas, removendo-as.

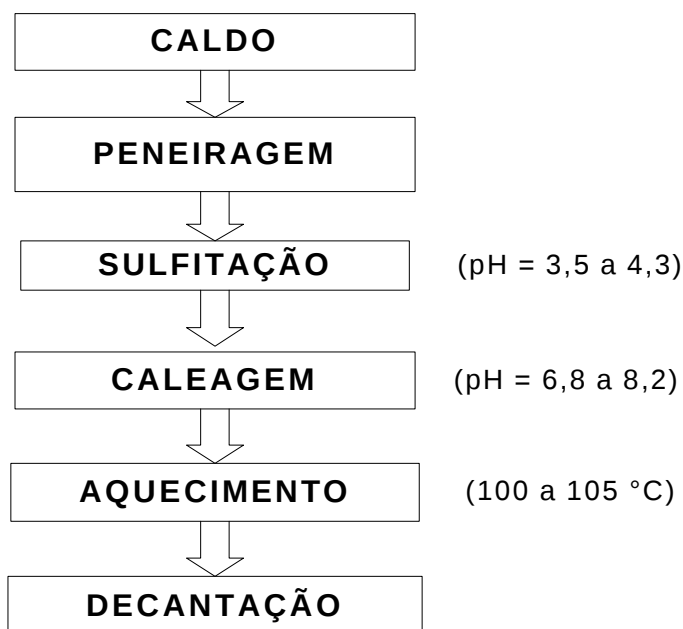


Figura 4 - Fluxograma da clarificação do caldo por sulfitação e caleagem.

3.2.3. Operações complementares ao processo de fabricação do açúcar

O caldo clarificado é enviado para os evaporadores, onde ocorre a remoção de aproximadamente 75 % da água, concentrando-o até xarope, com aproximadamente 65 °Brix. Durante a etapa de cozimento o xarope é concentrado até (85 a 95) °Brix, onde aparecem os primeiros cristais de sacarose. No final, tem-se uma massa muito densa, contendo cristais em seu seio, a qual é chamada de “massa cozida”. Em seguida, esta massa é descarregada nos cristalizadores, onde sofre resfriamento e término da cristalização (LEME e BORGES, 1965).

A turbinagem é a operação de centrifugação na qual ocorre a separação entre os cristais de açúcar e o mel. A massa cozida é colocada em um cilindro metálico de paredes perfuradas, denominado cesta, o qual é preso a um eixo vertical central. A parede do cilindro é dotada de duas camadas de telas duplas perfuradas, onde os cristais ficarão retidos e o mel será recolhido durante a centrifugação (PAYNE, 1989).

Após a centrifugação o açúcar apresenta teor de umidade entre (0,5 a 2,0) %, sendo inadequado para o armazenamento. A inconveniência da presença de água neste produto é o empedramento do açúcar, o que dificulta o seu uso pela aglomeração dos cristais. Por exemplo, para o açúcar refinado deve-se reduzir a umidade na etapa de secagem para uma faixa de (0,04 a 0,07) %.

3.3. Processo de fabricação do açúcar do tipo mascavo

3.3.1. Açúcar mascavo

O açúcar mascavo era até o século XIX o principal derivado da cana-de-açúcar. Durante o século XX a produção desse tipo de açúcar declinou, sendo substituída lentamente pelo açúcar branco, cristal ou refinado. Na década de 50 a produção de açúcar mascavo se tornou insignificante, sendo produzido artesanalmente somente para consumo doméstico do próprio produtor.

Entretanto, a partir da década de 90 a demanda por açúcar mascavo ressurgiu e a sua produção voltou a crescer.

Segundo CHAVES (1998), o açúcar mascavo é produzido a partir do caldo de cana extraído pelo esmagamento dos colmos maduros da cana-de-açúcar. Este açúcar não é submetido a processos mais elaborados de clarificação do caldo, ou seja, não há operação suficiente para remover impurezas que poderiam estar presentes no caldo. Assim, o produto tem aspecto marrom claro a escuro, é denso e pesado, com sabor semelhante à rapadura moída. A Figura 5 mostra o fluxograma de produção de açúcar mascavo.

O açúcar mascavo é composto de sacarose, frutose, glicose, potássio, cálcio, magnésio, fósforo, sódio, ferro, manganês, zinco, vitaminas A, B₁, B₁₂, B₅, C, D₂, D₆ e E. Portanto, o açúcar é considerado um alimento rico em sais minerais e vitaminas, sendo muitas vezes recomendado na dieta de pessoas anêmicas (SILVA, 2003).

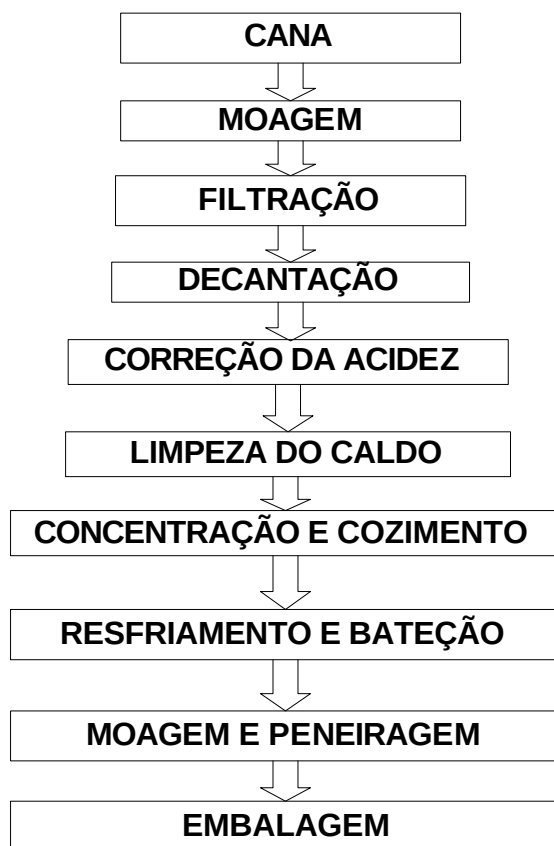


Figura 5 - Fluxograma de produção de açúcar mascavo.

3.3.2. Descrição da produção de açúcar mascavo

3.3.2.1. Moagem da cana

A extração do caldo é realizada através de uma moenda composta por rolos que ao girarem sugam os colmos da cana e extraem o caldo. Após esta extração é realizada a filtração que permite a separação de resíduos mais leves, tais como bagacilhos e outros fragmentos. O caldo é coletado em um depósito de alvenaria, de madeira, de ferro ou outro material compatível. Nesta fase ocorre a decantação, onde são separados os resíduos de terra, areia e outros mais pesados do que o caldo. O depósito de decantação tem saída de caldo na parte superior. A filtração e a decantação garantem a obtenção de caldo mais limpo, contribuindo para a produção de açúcar de qualidade.

3.3.2.2. Clarificação e concentração do caldo de cana

Normalmente, nos pequenos engenhos de produção de açúcar mascavo não se faz correção da acidez do caldo de cana com leite de cal. Contudo, isso não acarreta maiores problemas, como por exemplo, a inversão da sacarose, quando se trabalha com cana madura, quando o cozimento é realizado o mais rápido possível após o corte, considerando um tempo máximo entre (20 a 24) horas e quando se realiza limpeza da cana e das instalações adequadamente.

A limpeza ou a clarificação do caldo de cana nos pequenos engenhos ainda é realizada com base nas experiências, conhecimentos e ditos populares. A maioria das técnicas empregadas na clarificação são empíricas, porém tiveram contribuições válidas quanto à sua funcionalidade no processo de clarificação do caldo de cana.

O uso de matérias vegetais e outras substâncias no caldo tornaram-se populares, passando de geração a geração. Um exemplo é o uso da planta “mutamba”, uma mucilagem vegetal extraída do caule de planta por infusão em água quente e que tem sido muito utilizada como agente clarificante em caldo de cana (DELGADO e DELGADO, 1999).

Nos grandes engenhos, o processo de limpeza ou clarificação do caldo é feito com leite de cal, adicionado ao caldo frio ou já iniciado o aquecimento, a

uma temperatura de 60 °C. Após a correção da acidez o caldo é transferido para outro tacho onde é feita a limpeza ou a retirada de impurezas. Ao iniciar o aquecimento do caldo ocorre a formação de espumas, as quais contêm impurezas como fragmentos sólidos, gomas, mucilagens, cera da cana e pigmentos, entre outros que devem ser removidos. A remoção de impurezas do caldo deve ocorrer durante toda a operação de concentração, garantindo um produto final mais puro e claro.

Ao atingir o ponto para açúcar mascavo a concentração da massa deverá ser de 82 °Brix, a quente ou 90 °Brix, a frio. Uma maneira prática para identificar o ponto e muito utilizada pelos fabricantes de açúcar na unidade é a amostragem de certa quantidade da massa em uma vasilha com água fria, moldando-a com os dedos até obter uma massa firme que pode ser atirada contra a parede do tacho, quebrando-se completamente, como um pedaço de vidro ao ser estilhaçado.

A massa cozida é removida imediatamente do tacho, levada para a resfriadeira e agitada por meio de pás de madeira até a cristalização da sacarose, ou seja, até a formação do açúcar. A granulação do açúcar não ocorre de forma uniforme e por isto produz cristais de diferentes tamanhos, uns maiores e outros menores. Após o resfriamento, os pedaços podem ser passados em uma moega, sendo depois peneirado em uma peneira do tipo vibratório, antes de ser ensacado ou levado para a seção de embalagem. O açúcar mascavo é tradicionalmente comercializado em sacos de 60 kg, embalagens de 200 g, 300 g, 500 g ou de 1 kg.

3.4. Controle e desenvolvimento de cor no açúcar

A qualidade comercial do açúcar é determinada avaliando-se um conjunto de características que vão desde o aspecto físico até a análise sensorial. Dentre as características que dependem do aspecto físico dos cristais do açúcar, a cor tem grande importância econômica e interfere decisivamente no processo de comercialização do produto, pois dela dependerá a aceitação ou rejeição pelo consumidor. Uma variação na cor do produto pode ser um indicativo de problemas ocorridos durante o processo de fabricação, entre outros. A coloração do açúcar está intimamente associada

aos métodos de preparo do produto, desde a escolha da matéria-prima até a armazenagem do mesmo. Portanto, avaliar a qualidade do açúcar é um procedimento muito importante para determinar o seu valor e viabilizar sua comercialização.

O critério de classificação do açúcar pela cor baseia-se em um índice de coloração oficial estabelecido e aceito internacionalmente. Para cada tipo de açúcar existe um valor do índice de cor associado. A determinação do índice de cor ICUMSA verifica se a coloração do açúcar está de acordo com a classificação utilizada pelo fabricante no rótulo. A sigla ICUMSA significa International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análises de Açúcar). Quanto mais baixo seu índice, medido em UI (Unidades ICUMSA), mais claro ou mais branco é o açúcar (CALDAS, 1998).

A cor do açúcar é uma característica organoléptica própria do tipo de açúcar. Por exemplo, o açúcar refinado é classificado principalmente em função do teor de sacarose e da cor que o produto final apresenta. O Quadro 3 mostra a especificação técnica industrial para o índice de cor ICUMSA e para a polarização do açúcar tipo exportação e aquele destinado ao mercado interno. Já o Quadro 4 apresenta a caracterização do açúcar segundo a Legislação (Resolução nº 12 da CNNPA, 1978) para o índice de cor ICUMSA e o teor de sacarose dos quatros tipos previstos de açúcar refinado.

Quadro 3 - Especificação técnica industrial para o parâmetro cor e polarização do açúcar tipo exportação e o açúcar para o mercado interno

Açúcar para exportação	Índice de cor ICUMSA	Polarização
	Máximo em UI	Mínimo em ° S
Refinado	45	99,8
Cristal 100	100	99,8
Cristal 150	150	99,8
Cristal 200	200	99,7
Cristal granel	760	99,5
Cristal Granel VHP*	800 -1 000	99,2
Cristal Granel VVHP**	500	99,6
Açúcar mercado interno		
Tipo 1	100	99,7
Tipo 2	150	99,7
Tipo 3	200	99,6
Tipo 4	Acima de 200	Abaixo de 99,6

* VHP (Very High Polarization)

** VVHP (Very Very High Polarization)

Fonte: Copersucar (2004).

Quadro 4 - Índice de cor ICUMSA e teor de sacarose para o açúcar refinado

Tipo de Açúcar refinado	Índice de cor ICUMSA	Teor de sacarose
	Máximo em UI	Mínimo em % (p/p)
Amorfo de primeira	80	99,0 %
Amorfo de segunda	120	98,5 %
Granulado	45	99,8 %
Superior, Extra ou Especial	80	99,0 %

Fonte : Anvisa (2004).

A cor está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessar certo material. Esta redução se dá por absorção de parte da radiação eletromagnética, devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente partículas em estado coloidal orgânico e inorgânico.

Os produtores de açúcar buscam fornecer ao mercado produtos acabados de melhor qualidade, isso implica em produtos com cores mais baixas, menor teor de cinzas e de resíduos não açúcares. Para tal, a qualidade do caldo de cana é imprescindível. Um caldo mais claro e livre de impurezas resultará em maior eficiência na recuperação industrial nas seções de cozimento, centrifugação, secagem e conseqüentemente melhor qualidade final do açúcar.

Os materiais que conferem cor aos açúcares podem ser originados de corantes da cana ou mesmo de precursores contidos no caldo extraído, que se manifestam durante o processo. Quanto ao aumento da cor no caldo durante seu processamento, podem-se citar algumas causas: o elemento ferro presente no caldo, apesar da pouca quantidade, é capaz de reagir com as substâncias polifenólicas como as leucoantocianidinas, proantocianidinas e antocianidinas, produzindo estruturas coloridas de cor entre marrom e preto, solúveis em meio ácido. Estes flavonóides são também considerados como componentes dos taninos. Por ação de ácidos orgânicos e aquecimento as leucoantocianidinas podem dar origem a antocianidinas, as quais sofrem profundas mudanças em sua cor em diferentes valores de pH. As hidroxilas fenólicas do caldo podem sofrer oxidações enzimáticas, formando melaninas, que são pigmentos escuros. A formação de produtos escuros também é atribuída à reação entre açúcares redutores e aminoácidos, reação que culmina na formação de pigmentos denominados melanoidinas, reação esta conhecida por reação de Maillard. A cor escura do açúcar pode ser oriunda de processos de caramelização, onde o açúcar é pirolizado em diversos produtos de degradação de elevada massa molar e escuro. Estes pigmentos são formados principalmente na evapocristalização, pois acima de 127 °C, a sacarose começa a se caramelizar. Ainda, os açúcares redutores em meio ácido são estáveis, ao passo que em meio alcalino, pH maior que sete, decompõem-se com certa facilidade, dando origem a compostos orgânicos de características escuras e coloridas (BOBBIO e BOBBIO, 1992; ARAÚJO, 1999; BOVI e SERRA, 2001; STUPIELLO, 2002).

As impurezas vegetais provêm da própria planta da cana-de-açúcar e são constituídas de folhas secas e verdes, cartuchos, palmitos, chupões, e quando levadas até às usinas incorporam ao caldo maior quantidade de cor,

açúcares redutores e cinzas, reduzem o °Brix, Pol e a Pureza do caldo (BOVI e SERRA, 1999).

A utilização de novos processos e materiais que visam substituir ou melhorar as tecnologias existentes de clarificação tem avançado significativamente nos últimos anos. Sistemas alternativos surgiram com o uso de produtos auxiliares como os taninos, produtos sintéticos formulados com fosfatos e polímeros. Mas, sem dúvida, foram os polieletrólitos que alcançaram grande desempenho entre todos os auxiliares de processos. Seu uso tornou possível evitar perdas de sacarose e o desenvolvimento de cor no caldo em função do grande tempo de retenção do caldo, uma vez que se reduziu de três horas para uma hora o tempo de decantação das impurezas.

Em substituição aos auxiliares orgânicos sintéticos de clarificação, a indústria açucareira vem utilizando derivado do tanino, matéria-prima extraída da casca da acácia negra, árvore abundante no Rio Grande do Sul, tradicionalmente empregado para interromper o processo de putrefação do couro nas unidades de curtume. Trata-se do Biosugar, nome comercial de um produto pioneiro no mercado mundial. Biosugar é um polímero orgânico catiônico, de origem essencialmente vegetal, que atua como floculante em função de sua interação com outros compostos orgânicos presentes no caldo de cana, reduzindo a cor e a turbidez do mesmo (SETA, 2004).

A adição de auxiliares de processos seguido de sistemas de ultrafiltração que produz 90 % de permeado e um máximo de 10 % de retido tem sido muito utilizada pelas indústrias açucareiras. Na ultrafiltração, o diâmetro do poro da membrana é o fator que influencia na remoção de partículas, macromoléculas como os polissacarídeos, dextranas, amidos, gomas, ceras e corantes. Donavan, citado por CHOU e FERNANDES (2002) concluiu que os corantes de elevada massa molar e que poderiam ser separados por membranas são os responsáveis pelo aumento de cor nos cristais de açúcar. O Quadro 5 mostra a remoção de cor, turbidez e polissacarídeos como uma função do diâmetro de corte da membrana. A porcentagem de remoção aumenta com a diminuição do diâmetro do poro da membrana.

Outro fator que influencia na cor do açúcar é a dimensão do seu cristal. Aumentando a área superficial do cristal aumenta a sua cor, pois cerca de (15

a 30) % da sua coloração total encontra-se na superfície externa. Assim, quanto menor o cristal mais claro e brilhante será o açúcar (CHOU e FERNANDES, 2002).

Quadro 5 - Percentual de remoção de cor, turbidez e polissacarídeos em função do diâmetro do poro da membrana

Massa molar (g/mol)	Turbidez	Cor	Polissacarídeos
10×10^3	99,5	89,0	90,8
35×10^3	100,0	85,3	84,0
75×10^3	88,5	60,8	81,0

Fonte: Chou e Fernandes (2002).

3.5. Clarificação

A clarificação para a retirada de impurezas dissolvidas é uma técnica há bastante tempo utilizada, principalmente no tratamento da água. Têm-se relatos de que na Índia eram usadas nozes moídas; no Egito, utilizava-se farinha de fava e de amendoim; na China, o alume, um sulfato duplo de alumínio e potássio. Em 1853, na Inglaterra, J. Simpson fez as primeiras tentativas de coagulação em grande escala com sulfato de alumínio. A primeira patente registrada foi em 1885, por Isaiah Hyatt, nas Instalações do Departamento de Água Potável das cidades de Somerville e Ravidan, em Nova Jersey, USA (BATALHA, 1977).

No entanto, somente a partir do início do século XX que o conhecimento dos fatores que regem a clarificação da água foi realmente estabelecido e difundido, como resultado do trabalho de um grande número de pesquisadores independentes.

Uma grande variedade de substâncias é encontrada em águas poluídas, responsáveis pela sua turbidez e cor característica. Estas substâncias são impurezas e podem ser divididas em: sólidos dissolvidos na sua forma ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos e matérias em suspensões, tais como microrganismos (bactérias, algas e fungos). A maioria das impurezas apresenta cargas negativas na camada superficial, repelindo-se

umas às outras, mantendo-se em suspensão estável por longos períodos de tempo. O material insolúvel presente na água, quando não agitada, sedimenta-se com relativa facilidade. Já as partículas finamente divididas permanecem suspensas no meio por forças de repulsão e pelo seu tamanho diminuto, o que inviabilizaria sua remoção somente por processo de sedimentação. Em geral, tais impurezas são retiradas no processo de coagulação seguidas pelas operações de floculação, sedimentação e filtração (SANTOS FILHO, 1976).

3.5.1. Dispersões coloidais

As partículas presentes numa dispersão coloidal são denominadas de colóides. A fase dispersa é constituída pelas partículas e a fase de dispersão constituída pelo meio em que se distribuem as partículas. É importante destacar que nas regiões de separação (interface) entre a fase dispersa e meio de dispersão ocorrem certos fenômenos de superfícies característicos, tais como efeitos de adsorção e de dupla camada elétrica. Esses fenômenos de superfície, ou interfaciais, associados a sistemas coloidais são a base para o maior entendimento de processos de separação por coagulação, floculação e sedimentação (SHAW, 1975).

Para PRIESING (1962), a estabilidade de um material coloidal procede da predominância de forças associadas à interface sólido/líquido. Uma força natural de atração existe entre duas massas quaisquer, força de Van der Waals, que tem origem na interação de dipolos elétricos atômicos e moleculares. O movimento aleatório de colóides, movimento Browniano, causado pelo bombardeamento de moléculas de água, tende a aumentar essa força física de atração, agregando as partículas.

As partículas individuais são mantidas separadas por forças de repulsão eletrostáticas ou da dupla camada elétrica. A força da dupla camada elétrica tem sua origem na superfície das partículas sólidas, onde ocorre adsorção ou dessorção de íons entre a partícula sólida e a solução circundante. Partículas com mesma carga superficial repelem-se. Uma analogia é a força repulsiva que existe entre os polos iguais de duas barras magnéticas. Assim, uma suspensão coloidal permanece dispersa indefinidamente quando as forças de repulsão excedem às de atração (PRIESING, 1962).

As forças interfaciais que promovem a estabilidade de uma dispersão coloidal se devem principalmente à presença de uma carga superficial na interface entre colóide e líquido e à hidratação de camadas superficiais do colóide, conhecida como camada de solvatação.

3.5.2. Mecanismos de coagulação e floculação

A coagulação química tem por objetivo prover os mecanismos necessários à desestabilização das partículas coloidais a fim de que possam aproximar-se umas das outras e agregarem-se, formando flocos com dimensões e densidades tais que lhes proporcionem condições para sua separação física por sedimentação (SANTOS FILHO, 1976).

As partículas dispersas no meio possuem propriedades elétricas que influenciam fortemente o seu comportamento. As cargas localizadas na superfície, denominadas de cargas primárias, formadas devido à dissociação dos grupos polares, são responsáveis por um campo eletrostático que é fator determinante da estabilidade. Muitas superfícies sólidas contêm grupos funcionais ionizáveis e a carga da partícula torna-se dependente do grau de ionização desses grupos e, conseqüentemente do pH do líquido circundante (LICSKO, 1993; REBHUM e LURIE, 1993).

Uma partícula sólida quando em um meio líquido pode possuir uma carga elétrica. Quando não há agitação térmica, esta carga seria neutralizada por íons de carga oposta, os contra-íons. Estes, dotados de movimento Browniano, tenderão a difundir-se no meio líquido dispersante, formando uma primeira camada relativamente fixa à superfície da partícula, a qual se desloca sempre com ela, diminuindo progressivamente a sua concentração conforme o afastamento da partícula. Os íons de mesma carga do sólido são repelidos, mas a agitação tende a redistribuí-los. Forma-se, assim, uma dupla camada composta por uma camada estacionária aderida à partícula e uma outra camada de espessura maior, que se difunde no resto do líquido e contém ânions e cátions, com predominância dos íons de carga oposta à da partícula (MATIJEVIC, 1973; SHAW, 1975).

As substâncias coagulantes são utilizadas para reduzir as forças eletrostáticas de repulsão que mantêm separadas as partículas em suspensão

e as coloidais. Dessa forma, eliminam-se forças que impedem a aproximação entre partículas presentes, criando-se assim, condições para que haja aglutinação das mesmas, facilitando sua posterior remoção.

O mecanismo de varredura também pode atuar na coagulação de partículas. Neste mecanismo, conforme a quantidade de coagulante metálico, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes no meio, poderá ocorrer a formação de precipitados de hidróxidos metálicos. Os flocos formados aprisionam o material particulado, provocando seu arraste pelo meio líquido e sua posterior remoção (DI BERNARDO, 1993 citado por PAVANELLI, 2001).

O mecanismo de ponte é descrito pela adsorção de espécies químicas coagulantes à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero e formação de pontes partícula-polímero-partícula (KIRCHMER, 1992 citado por MENDES, 1989).

A floculação é um processo físico complexo que promove a aglutinação das partículas já coaguladas, facilitando o choque entre as mesmas, devido à agitação lenta imposta ao escoamento da água. Os contatos provocados permitem que os flocos aumentem de tamanho e densidade tornando-os mais fáceis de sedimentarem. O mecanismo de floculação depende do gradiente de velocidade usado, do número, tamanho e concentração das partículas e do tempo de floculação (SANTOS FILHO, 1976; BURCHAD, 1979).

A sedimentação é o fenômeno físico em que as partículas suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica, devido à ação da gravidade.

De acordo com GLASSTONE (1962), YAO et al. (1971) e SANTOS FILHO (1976), o tamanho e a característica eletromagnética da partícula são os fundamentos básicos para a utilização do processo de coagulação e floculação. O tamanho diminuto das partículas contribui para que a matéria mantenha-se em suspensão ou dissolvida. A sedimentação das partículas em suspensão obedece à lei de Stokes, dada pela equação 1, que apesar de simples, serve para ilustrar o mecanismo de floculação e sedimentação das partículas suspensas:

$$V = \frac{D_p^2 g (r_p - r_L)}{18h} \quad (1)$$

em que V é a velocidade de sedimentação das partículas (m/s); g a aceleração da gravidade (m/s^2); D_p o diâmetro da partícula suspensa (m); r_p a densidade da partícula (kg/m^3); r_L é a densidade do líquido (kg/m^3); h a viscosidade do líquido (kg/m.s).

Observa-se que a velocidade de sedimentação é proporcional ao diâmetro das partículas em suspensão elevado ao quadrado. Desta forma, é de fundamental importância que o raio das partículas seja aumentado para que a matéria em suspensão sedimente o mais rápido possível (GLASSTONE, 1962 e SANTOS FILHO, 1976).

O processo de sedimentação é o mais utilizado em estações de tratamento de água para a separação de partículas sólidas da fase líquida. Porém, em certos tipos de água com características diferenciadas, principalmente em relação ao conteúdo de partículas de baixa massa específica, em que os flocos apresentam velocidade de sedimentação muito baixa, aproximadamente 10^{-8} m/s, a aplicação da técnica de flotação tem se apresentado como uma eficiente alternativa (RAMIREZ e DAVIS, 1999).

A Flotação por Ar Dissolvido, conhecida por FAD, consiste na separação das fases através de microbolhas geradas pela descompressão de soluções saturadas com ar através de uma válvula de constrição. O arraste dessas bolhas que ascendem à superfície da fase líquida aumenta o empuxo das partículas floculadas e dispersas no meio, sendo arrastadas junto com as bolhas de ar. Tais partículas, quando atingem a superfície são removidas por métodos adequados (ZABEL, 1985).

3.5.3. Uso de polieletrólitos em processos de clarificação

Os polieletrólitos, em sua maioria, são polímeros originados de proteínas e polissacarídeos de natureza sintética e encontram-se disponíveis numa ampla variedade de nomes comerciais. São compostos de elevada massa molar, com cadeias ramificadas ou lineares, solúveis em água e responsáveis

pela desestabilização ou mesmo intensificação da floculação dos constituintes de um corpo aquoso (SANTOS FILHO, 1976).

O polieletrólito é constituído de uma combinação química de grande número de moléculas, idênticas ou não. Esse floculante polimérico contém certos grupos funcionais ao longo de sua cadeia, os quais podem ser ionizáveis. Quando os grupos funcionais se dissociam, as moléculas tornam-se carregadas positiva ou negativamente e são então, referidos como polieletrólitos catiônicos e aniônicos, respectivamente. Entretanto, alguns polieletrólitos não se ionizam em solução aquosa, não apresentam carga efetiva e são denominados de polieletrólitos não iônicos, ou ainda, podem dissociar-se e conferir tanto carga positiva como negativa, chamados de polieletrólitos anfóteros (SANTOS FILHO, 1976).

A massa molar dos polieletrólitos utilizados em processos de clarificação é geralmente elevada e pode variar de (10^4 a 10^7) g/mol, sendo aqueles de massa molar maior os mais adequados para uma sedimentação rápida dos flocos. Os polímeros de maior massa molar são formados por cadeias muito longas, e por isso, são capazes de estabelecer ligações entre as diminutas partículas dispersas, facilitando a sua aglutinação e transformando-as em flocos grandes e densos, que se sedimentam rapidamente (KITCHENER, 1972; WALKER e GRANT, 1996).

A carga do polieletrólito é de fundamental importância para neutralizar as cargas da matéria em suspensão ou dissolvida. Esse mecanismo é conhecido como mecanismo da malha eletrostática, em que polieletrólitos iônicos, levando uma carga oposta à do material suspenso são adsorvidos completamente na superfície da partícula, reduzindo a energia potencial de repulsão entre colóides adjacentes (WALKER e GRANT, 1996).

Os polieletrólitos são muitas vezes utilizados como coagulantes primários em substituição aos coagulantes metálicos à base de alumínio e ferro. Em geral, são mais eficazes quando usados como auxiliares de coagulação. No último caso, não há ocorrência da desestabilização de partículas e sim uma complementação da floculação e a alteração das características do floco, como tamanho, densidade e filtrabilidade. Os polieletrólitos comerciais mais utilizados são as poliacrilamidas aniônicas,

poliacrilamidas catiônicas, ácido poliacrílico e polivinilálcool (AGUILAR et al., 2002).

Países como a França, Alemanha, Estados Unidos e Japão têm adotado regulamentos proibindo o uso de auxiliares de coagulação na purificação da água. O agravamento dos danos ambientais pela excessiva utilização de polímeros orgânicos sintéticos tem apontado para modificações crescentes nas estruturas convencionais de tratamento de água para que num futuro bem próximo o uso constante de materiais de cunho natural seja uma realidade.

Atualmente existem muitas substâncias naturais usadas como polieletrólitos, tais como amido, goma guar, tanino, polímero quitinoso etc. Uma das vantagens de uso desses materiais é a ausência de toxicidade, especialmente quando usados no tratamento de água ou em produtos alimentícios.

3.5.4. Teste de coagulação e floculação

Embora significativos progressos tenham sido feitos na aplicação de coagulantes e seus auxiliares para o tratamento de água potável e águas residuárias, ainda é necessário proceder a testes de coagulação e floculação com o objetivo de determinar os parâmetros do processo e a eficiência no uso destes agentes químicos.

A maior dificuldade encontrada nos sistemas de decantação é o controle da coagulação, floculação e sedimentação das partículas coloidais. A eficiência do processo é dependente da natureza das substâncias que conferem cor e turbidez, tipo e dosagem do coagulante, pH da água, sequência de adição química dos coagulantes e auxiliares de coagulação, intensidade da velocidade e tempo de duração da agitação rápida, gradientes de velocidades aplicados no estágio de floculação, tempo de retenção no sistema, entre outros (SANTOS FILHO, 1976).

Na simulação das condições de coagulação e floculação é utilizado o teste de laboratório conhecido como teste de jarro. O equipamento utilizado para o teste é conhecido como Teste de Jarros ou Jar-Test, que consiste de um conjunto de agitadores ou pás acionados por um motor elétrico, sobre os quais se colocam cubas de volume que variam entre (500 a 2 000) mL. A

velocidade de rotação dos agitadores é variável, pois durante o teste utiliza-se uma velocidade rápida na adição do coagulante e uma velocidade lenta durante a fase de floculação. É desejável que o equipamento possua uma fonte de luz abaixo ou acima das cubas e suporte de tubos dosadores coincidentes com a posição de cada cuba para facilitar a adição de produtos químicos.

3.6. Polímeros quitinosos

Em 1811, o cientista francês Henri Braconnot isolou quitina a partir de fungos. Em 1823, Odier encontrou quitina na carapaça de insetos, e em 1859, Rouget descobriu que a quitina poderia ser tratada com soluções concentradas de hidróxido de potássio em aquecimento. O resultado desse experimento originou a quitina modificada, que é solúvel em soluções diluídas de ácidos orgânicos. Em 1894, Hoppe-Suler denominou a quitina modificada de quitosana (CRAVEIRO, 1999).

No início do século XX, as pesquisas se intensificaram em novas descobertas sobre a quitina e quitosana, tais como: métodos de extração e produção em larga escala a partir da carapaça de crustáceos; preparo da quitosana e seus derivados; fabricação de filmes e emulsões a base de quitosana; identificação de quitina em um grande número de fungos, artrópodos e bactérias (THARANATHAN e KITTUR, 2003).

A Ásia, desde 1960, predominantemente o Japão, vem se destacando em pesquisas sobre as propriedades físicas e reações químicas da quitina e quitosana. O uso de biopolímeros como a quitosana em áreas médicas, alimentares, agricultura e farmacêutica é a promessa de um futuro com extensas aplicações comerciais. Quitina é muito abundante na natureza e a suas propriedades químicas de modificação são fatores de grande interesse e aplicação em novas pesquisas.

3.6.1. Quitina e quitosana

A quitina é um biopolímero natural encontrado na natureza e tem como principais fontes o exoesqueleto de crustáceos, como o siri, camarão, lagosta e caranguejo, sendo também encontrada em insetos, moluscos e na parede

celular de fungos. A quitina, uma n-acetilglicosamina, é formada por encadeamento linear insolúvel de 2 000 a 3 000 moléculas com uma estrutura química muito similar à celulose, sendo o segundo composto orgânico mais abundante na face da terra (THARANATHAN e KITTUR, 2003).

Quimicamente, a quitina é um polissacarídeo com grupos acetil laterais. Quando estes grupos laterais são modificados por n-desacetilação, a quitina torna-se quitosana. A mudança nos grupos iônicos confere a quitosana propriedades únicas. Enquanto a quitina é inerte e insolúvel, a quitosana é reativa e solúvel em ácidos orgânicos fracos (SUGIMOTO, 1998).

A quitosana é um polissacarídeo formado por unidades básicas de dois monossacarídeos: n-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina. A quitosana é o produto da desacetilação da quitina, onde ocorre a substituição do agrupamento acetil (COCH_3) por um amino (NH_2). A massa molar da quitosana varia de (10^5 a 10^6) g/mol, é solúvel em sistema aquoso de pH menor ou igual a 6,0 e apresenta acima de 70 % de unidades de D-glucosamina (MUZZARELLI, 1983).

As preparações comerciais de quitina contêm aproximadamente (70 - 90) % de unidades de n-acetil-D-glucosamina e (10 - 30) % de D-glucosamina. A quitosana comercial contêm aproximadamente (75 - 95) % de unidades de D-glucosamina e (5 - 25) % de unidades n-acetil-D-glucosaminas (THARANATHAN e KITTUR, 2003).

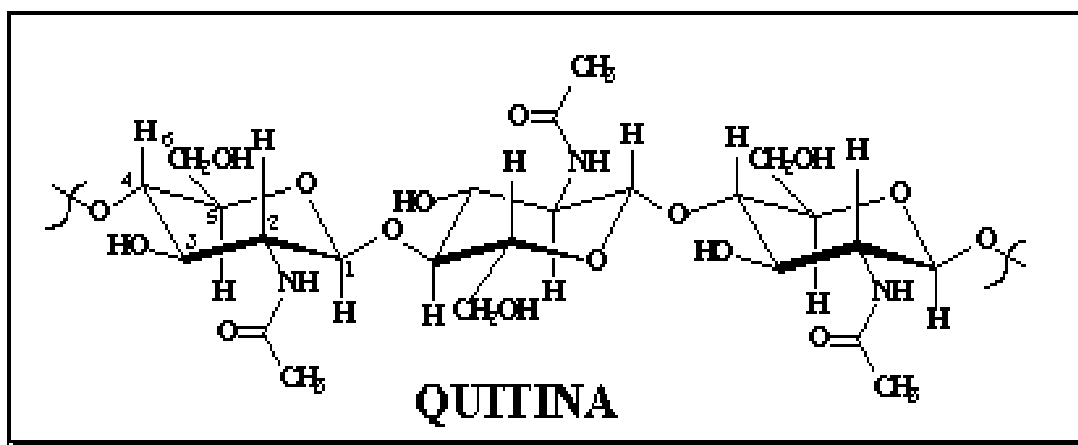


Figura 6 - Estrutura molecular da quitina.

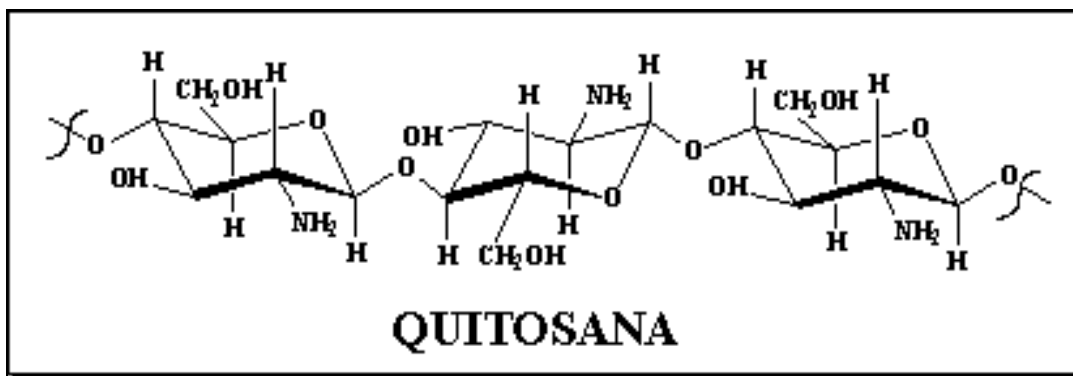


Figura 7 - Estrutura molecular da quitosana

3.6.2. Produção de quitina e quitosana

A quitina é biologicamente sintetizada em um total de aproximadamente um bilhão de toneladas anuais, sendo biodegradada sem acúmulo na natureza. A estimativa mundial para a produção industrial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é de 50 mil toneladas por ano. Somente a produção de crustáceos é capaz de fornecer matéria-prima para produção de aproximadamente 15 mil toneladas de quitina todo ano. Já no Brasil, não existem dados sobre a produção de carapaças de crustáceos como resíduo da indústria pesqueira (ALIMENTOS FUNCIONAIS, 2003).

O processamento da quitina a partir das cascas residuais de crustáceos consiste na separação de proteínas, carbonatos e cloretos de cálcio, os quais fornecem dureza à estrutura da quitina. As cascas dos crustáceos são trituradas e misturadas com uma solução diluída de hidróxido de sódio para dissolver a proteína. O material residual é tratado com solução diluída de ácido clorídrico a 10 % em volume para dissolver os sais de cálcio (HIRANO et al., 1999).

A quitosana é preparada por n-desacetilação de quitina em meio alcalino. A quitina é colocada em uma solução de concentração 0,5 g/mL em hidróxido de sódio e aquecida a 110 °C durante uma hora. Após este período é realizada uma filtração em papel de filtro para a retirada do hidróxido de sódio, seguida de uma lavagem com água destilada. A quitina, transformada em quitosana, é então liofilizada até a textura de um pó fino (HIRANO et al., 1999).

3.6.3. Propriedades e aplicações da quitosana

A quitosana é insolúvel em água, ácidos concentrados, álcalis, álcool e acetona, sendo solúvel em soluções de ácidos orgânicos, quando o pH da solução é menor do que seis. Dispersões insolúveis de quitina dissolvem-se rapidamente com a adição de ácidos compatíveis, tais como o acético, nítrico e cítrico. Soluções acidificadas de quitosana permanecem imiscíveis em solventes orgânicos. Alguns ácidos inorgânicos diluídos, tais como ácido nítrico, perclórico ou fósforo podem ser utilizados para a preparação de soluções de quitosana somente com a agitação e aquecimento. Quitosana é insolúvel em ácido sulfúrico a qualquer concentração e temperatura. Quando em pH ácido, a quitosana apresenta alta densidade de carga, praticamente uma carga positiva para cada unidade de glucosamina. Cerca de metade dos grupos amino presentes na molécula estão como base livre em pH 6,1 e, nesta região, os polissacarídeos começam a se precipitarem na forma de gel (RAVINDRA et al., 1998; CRAVEIRO, 1999).

O grau de desacetilação afeta a solubilidade da quitosana. Amostras de quitina com 50 % de desacetilação são solúveis em água. Este aumento de solubilidade pode ser atribuído ao acréscimo da propriedade hidrofílica devido ao maior número de grupos aminos (KNORR, 1984).

Filmes de quitosana podem ser preparados pela extrusão de uma solução viscosa de quitosana em banho a 70 °C, contendo hidróxido de sódio e ésteres de ácido sulfúrico. Após a lavagem e secagem, dos filmes de quitosana, esses se apresentam lustrosos, flexíveis e resistentes, sendo utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica. Por exemplo, os filmes são empregados na preservação e conservação de frutas e verduras frescas através da formação de um invólucro que protege o alimento (KNORR, 1984).

A quitosana apresenta grupos aminos livres ao longo da sua cadeia que adquirem carga positiva na presença de soluções ácidas diluídas, conferindo propriedades surpreendentes a quitosana, das quais se destaca a capacidade de ligação. Muitos materiais que possuem cargas negativas tais como as proteínas, ácidos nucléicos, ácidos graxos e outros, podem estabelecer interações com a quitosana carregada positivamente. Esta importante

propriedade é aplicada em áreas farmacêuticas, alimentícia, saúde e clarificação da água.

Em 1983, a quitosana foi aprovada pelo Food and Drug Administration (FDA) para uso como aditivo alimentar e para a utilização em purificação de água potável aprovada pela Environmental Protection Agency (EPA) até uma concentração máxima de 10 mg/L. Vale ressaltar que em 1986 a quitosana recebeu sua aprovação como alimento em publicação da Association of American Feed Control Officials Incorporated (AAFCO), e em 20 de março de 1990 foi incluída no Codex Alimentarius Inventory of Processing Aids (IPA) (KNORR, 1984; MUZZARELLI, 1996).

A quitosana tem se mostrado como um excelente floculante devido ao grande número de grupos NH_3^+ que podem interagir com colóides carregados negativamente. Esta é capaz de aderir facilmente a polímeros naturais como cabelo e pele, constituídos por proteínas e mucopolissacarídeos com cargas negativas. Assim, a capacidade bioadesiva da quitosana é uma das várias características que a torna atraente para a utilização em cosméticos. Médicos japoneses já vêm se beneficiando da capacidade regenerativa da quitosana em tecidos epiteliais, em razão das suas propriedades bactericida, fungicida, ativadora do sistema imunológico e cicatrizante, pois repara e normaliza a condição do tecido epitelial (MUZZARELLI, 1996).

Na área médica a quitosana tem sido muito utilizada para inibir a absorção de gorduras pelo organismo. O mecanismo pelo qual a quitosana atua na adsorção dessa gordura ainda não está totalmente compreendido. Mas certo número de observações sugerem a ocorrência de adsorção por neutralização de cargas e ao entrelaçamento das gorduras feito pelo mecanismo de ponte. As cargas positivas da quitosana atraem os ânions dos ácidos graxos e ácidos biliares carregados negativamente. Forma-se um complexo não digerível pelo organismo, que é então excretado juntamente com as fezes (KOIDE, 1998; CRAVEIRO, 1999; STEPHEN, 2003).

Na agricultura a quitosana é usada na proteção de sementes pois possui propriedade bactericida e fungicida, além de reter umidade e nutriente. A quitosana potencializa a germinação de sementes e funciona como um agente de encapsulamento para a liberação lenta de nutrientes e adubos.

A Indústria de alimentos vem cada vez mais se interessando por agentes coagulantes de origem natural e suas diversas aplicações, como na clarificação de bebidas. Quitosana pode associar-se com glicose, proteínas e carotenóides, removendo esses componentes do meio, permitindo que os subprodutos coagulados e recuperados de resíduos de processamento de alimentos possam ser usados para a alimentação (SOUZA, 1995).

Em áreas industriais, grandes volumes de água processada contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos são despejados em estações de tratamento de água e esgoto. Apesar do tratamento recebido, micropoluentes orgânicos tais como hidrocarbonetos organoclorados persistem fixados em sedimentos ou ficam em suspensão por longos períodos, em razão da sua resistência à degradação física, química e biológica. Os métodos tradicionais de purificação de água têm se mostrados ineficientes para a remoção desses contaminantes. Entretanto, o processo de adsorção pode ser uma excelente opção para remover poluentes orgânicos do meio. Vários estudos foram realizados através da captura por adsorção de pesticidas utilizando algumas resinas sintéticas, biopolímeros derivados da celulose e carvão ativo. Com base no mesmo princípio de separação muitas unidades industriais de purificação de água já estão utilizando a quitosana para remover óleos, graxas, metais pesados como o cobre, chumbo, mercúrio, urânio, e finas partículas de matérias que causam turvação em águas correntes de rejeitos industriais (SHAHIDI et al., 1999).

3.7. Planejamento de experimentos

A dificuldade de escolher um bom planejamento para o ajuste de um modelo de qualquer ordem tem sido interpretada como escolher o planejamento que permita estimar os coeficientes com variância mínima.

A estatística, ao contrário do que se pensa, não deve ser usada apenas para tratar e analisar dados dos experimentos, mas deve ser utilizada para planejar e otimizar condições, além de analisar dados obtidos. Dessa forma, o planejamento de experimentos vem sendo utilizado como uma ferramenta de grande valia nos mais diversos setores científicos, com a finalidade de diminuir custos e tempo para a otimização de processos.

Devido à inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas para a obtenção das respostas desejadas de variáveis escolhidas. A técnica mais utilizada é o planejamento estatístico fatorial, em especial o planejamento composto central.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, em que variáveis de interesse que realmente apresentem influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos, diminuindo o custo e tempo de execução das pesquisas (CONAGIM et al., 1997).

No planejamento composto central é comum codificar os níveis das variáveis. Geralmente, assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam valores de -1, 0 e 1, respectivamente para os valores inferior, intermediário e superior.

O uso de fatores codificados, ao invés dos fatores naturais, facilita a construção dos planejamentos experimentais. A codificação remove as unidades de medida dos fatores do experimento e facilita quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis e das suas interações no sistema em estudo.

Como ferramenta auxiliar no planejamento de experimentos têm-se utilizado a metodologia de superfície de resposta que é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Esta metodologia é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que devem ser repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido nos laboratórios e dependências do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa.

4.1. Matéria-prima

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*. L) utilizada para a obtenção do caldo de cana foi cultivada no campus da Universidade Federal de Viçosa. A variedade da cana-de-açúcar utilizada foi a RB739735 que apresenta maturação entre média e tardia e elevado teor de sacarose. Normalmente a planta não manifesta florescimento, adapta-se a diferentes tipos de solo com melhor produção naqueles de textura leve e apresenta boa retenção de água. É tolerante às pragas, resistente à ferrugem e ao carvão (SILVA, 2003).

4.2. Agente coagulante e floculante

A quitosana utilizada como agente clarificante foi produzida pela Polymar Indústria, Comércio, Importação e Exportação Ltda, Fortaleza-CE.

Durante os testes experimentais utilizou-se solução aquosa de quitosana em concentração de 5 g/L e ácido acético a 1 % em volume. A solução foi preparada dispersando-se 5 g de quitosana em pó em 500 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 10 mL de ácido acético glacial e o volume da solução foi completado para 1 000 mL, com posterior agitação até dissolução completa do polímero. Sem agitação, a quitosana leva 24 horas para dissolver. Com agitação, o tempo necessário para sua completa dissolução foi de uma hora. A solução foi armazenada em frasco âmbar e ao abrigo da luz.

A adição de ácido acético à solução é necessária para promover a solubilização da quitosana e a protonação dos grupos aminos da cadeia polimérica.

4.3. Extração do caldo de cana

O caldo foi extraído da cana-de-açúcar recém colhida. A colheita da cana foi realizada pela manhã e a extração do caldo feita logo em seguida ao recebimento da mesma na unidade de extração. A cana foi cortada e picada no próprio canavial e ao recebê-la foi submetida à aspersão de água para a retirada de terra aderida à sua superfície.

Utilizou-se um equipamento próprio para extração do caldo, conhecido por moenda, marca Nogueira, com motor de indução Modelo B9K204D6 da General Eletric, um rolo desfibrador e um outro rolo para extração do caldo. O caldo foi coado em dessorador para a remoção de impurezas grosseiras como os bagacilhos.

A quantidade de caldo extraída variou conforme a necessidade de cada teste experimental.

4.4. Unidade experimental

Foram realizados na unidade experimental ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em escala de laboratório, utilizando-se equipamento para teste de jarro, Jar-Test, modelo JTC, fabricado pela Milan Equipamentos Científicos, conforme mostrado na Figura 8.



Figura 8 - Representação do equipamento usado para ensaio de coagulação, floculação e sedimentação (Jar-Test).

Os parâmetros operacionais a serem adotados para a simulação da etapa de coagulação foram determinados pela operação de mistura rápida do polímero no caldo, caracterizada principalmente pela velocidade de mistura rápida (VMR) em rpm, e o tempo de mistura rápida (TMR), em minutos.

As condições de floculação, por sua vez foram determinadas pela velocidade de rotação lenta (VRL) e pelo tempo de rotação lenta (TRL). Para a etapa de sedimentação o principal parâmetro avaliado foi o tempo de sedimentação (TS), em minutos.

Por não existirem trabalhos similares na literatura com o uso da quitosana em caldo de cana, exigiu-se a realização de testes preliminares. Antes da definição dos valores dos parâmetros de mistura rápida, floculação e sedimentação foram realizadas ensaios para o conhecimento da faixa de cada valor a ser utilizado nos ensaios de laboratório. O efeito de cada valor foi visualmente avaliado pela formação de flocos e sedimentação de impurezas.

Com base nos valores encontrados na etapa preliminar, foram adotados na dispersão do polímero uma VMR igual a 100 rpm e um TMR igual a 3 minutos. Para a VRL foram adotados valores que variaram de (15 a 75) rpm, TRL de (2 a 10) minutos e TS de (30 a 150) minutos.

4.5. Planejamento e delineamento experimental

Na definição do planejamento composto central foi empregado o fatorial fracionado 2^{5-1}_V de resolução cinco, estrela rotacionado com repetição no ponto central para cinco variáveis independentes (BARROS NETO et al., 2003). A Tabela 1 apresenta as variáveis e os níveis do planejamento experimental.

A metodologia de otimização sugere a variação de todos os fatores ao mesmo tempo. É uma avaliação simultânea da influência dos fatores selecionados sobre a redução de turbidez e medida de cor do caldo de cana. As variáveis independentes investigadas foram: pH ($X_1 = \text{pH}$); Concentração do Polímero ($X_2 = \text{CP}$), em mg/L; Tempo de Sedimentação ($X_3 = \text{TS}$), em minutos; Velocidade de Rotação Lenta ($X_4 = \text{VRL}$), em rpm, e o Tempo de Rotação Lenta ($X_5 = \text{TRL}$), em minutos. As variáveis dependentes foram a redução de turbidez (Y_1), em porcentagem (%), e a medida de cor (Y_2) do caldo de cana, em absorbância.

Para a determinação das estimativas de cada parâmetro um modelo matemático é proposto em função dos fatores significativos. Dessa forma estabelece as melhores condições na clarificação do caldo de cana, avaliando os efeitos principais e as interações entre os fatores. O modelo matemático completo proposto é dado pela equação 2:

$$Y = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} X_i X_j + e \quad (2)$$

em que Y é a redução de turbidez e medida de cor, b_0 é a constante de regressão, b_i o coeficiente de regressão, X_i as variáveis independentes e e a estimativa do erro aleatório.

A análise dos dados foi realizada utilizando o programa de estatística Minitab Inc, USA, versão 14, 2004.

Na otimização do processo de clarificação foi empregada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para avaliar a influência das cinco variáveis selecionadas sobre a reposta. A região ótima da superfície foi obtida empregando-se o caminho de máxima inclinação. Portanto, as condições

ótimas de cada variável no processo foram obtidas pela otimização numérica e por análise de superfície de resposta (BOX e HUNTER, 1978; BARROS NETO et al., 2003).

Tabela 1 - Variáveis e respectivos níveis no planejamento fatorial composto central estrela rotacionado

Variáveis	Níveis das Variáveis Codificadas				
	-2	-1	0	+1	+2
X ₁ (pH)	4,3	5,0	5,7	6,4	7,1
X ₂ (CP em mg/L)	100	200	300	400	500
X ₃ (TS em min)	30	60	90	120	150
X ₄ (VRL em rpm)	15	30	45	60	75
X ₅ (TRL em min)	2	4	6	8	10

4.6. Procedimento experimental

As seqüências do procedimento prático foram realizadas de maneira idêntica para os 30 testes definidos no planejamento experimental, com duas repetições. Os testes foram conduzidos em temperatura do caldo de cana de $(17,7 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

A cana lavada foi submetida à extração do caldo em uma moenda e esse foi coado em dessorador e transferido para a cuba de 1 000 mL do Jar-Test. Antes de iniciar a corrida dos testes de coagulação e floculação foram retiradas amostras de caldo em quantidades suficientes para procedimento de análises físico-químicas (medida de pH, turbidez, Pol, °Brix, Pureza, cor e açúcares redutores). Em seguida, posicionou-se a cuba contendo o caldo no equipamento de Jar-Test e foi adicionada a quantidade definida de quitosana para cada ensaio. O sistema de agitação da paleta foi acionado e durante a etapa de mistura (velocidade de 100 rpm por um tempo de 3 minutos) usada na dispersão instantânea da quitosana, realizou-se a correção do pH do meio. O pH foi corrigido quase que simultaneamente à adição da quitosana. O controle do pH foi feito com potenciômetro e a correção do pH para o valor desejado de cada teste feita com solução de ácido clorídrico (HCl a 10 N) ou hidróxido de

sódio (NaOH a 10 N). Decorrido esta etapa, realizou-se a mudança de velocidade da paleta do Jar-Test para uma rotação mais lenta, onde ocorreu de forma gradual a formação dos flocos durante o tempo em que o caldo permaneceu sob leve agitação. Após esta agitação lenta, o agitador foi desligado, a cuba retirada do equipamento e transferida para a bancada do laboratório, onde permaneceu em repouso por tempo definido para cada teste. Ao término do tempo de sedimentação para cada teste coletaram-se amostras do caldo clarificado em quantidades suficientes para proceder todas as análises físico-químicas.

4.7. Fabricação de açúcar do tipo mascavo

Na fabricação do açúcar foi utilizado caldo de cana clarificado em condições testes do planejamento fatorial fracionado no ponto central: pH igual a 5,7, concentração do polímero igual a 300 mg/L, velocidade de rotação lenta de 45 rpm, tempo de rotação lenta de 6 minutos e tempo de sedimentação de 90 minutos.

O caldo clarificado em cuba do Jar-Test foi coletado e transferido para tacho aberto de concentração a vapor. Foram concentrados 15 litros de caldo até atingir o ponto de cristalização da massa e no final foram obtidos 2,5 kg de açúcar. Depois de resfriado, moído e peneirado, o açúcar foi acondicionado em embalagem de vidro e armazenado em local adequado.

4.8. Açúcares para análise de cor

Para a análise de cor foram utilizadas amostras de sacarose PA, açúcar refinado, açúcar cristal, açúcar de confeitiro, açúcar mascavo orgânico, açúcar mascavo orgânico claro e dourado, açúcar demerara. As amostras de açúcar foram adquiridas no mercado local da cidade de Viçosa. Optou-se por não mencionar a marca dos açúcares comerciais, uma vez que, ao realizar o teste de índice de cor ICUMSA, o objetivo não foi verificar a conformidade do produto de cada fabricante com as especificações da Legislação e sim obter um valor de referência do índice de cor do açúcar entre as diferentes amostras.

Fabricou-se açúcar mascavo do caldo de cana não clarificado e espumado, caldo não clarificado e não espumado e caldo clarificado com polímero quitosana nas condições do teste no ponto central. O açúcar mascavo foi fabricado a partir do caldo da cana-de-açúcar RB739735.

4.9. Análises físico-químicas

Todas as análises foram realizadas em caldo bruto, antes da adição do polímero e em caldo clarificado, depois de adicionado o polímero, com exceção da medida de cor em absorbância, feita apenas em caldo clarificado. Todos os aparelhos eletrônicos utilizados foram devidamente calibrados antes de cada análise com as soluções padrões que acompanham os instrumentos.

A medida de pH do caldo foi realizada por método eletrométrico utilizando Potenciômetro portátil Handylab.

A medida de turbidez realizada em Turbidímetro Politeste, modelo TB 1 000 baseou-se na comparação da intensidade de luz dispersa pela amostra sob condições definidas, com a intensidade de luz dispersa por uma suspensão padrão de referência sob as mesmas condições. Quanto mais alta a intensidade de luz dispersa, maior a turbidez. Para que não houvesse interferência na leitura das amostras por resíduos, o caldo bruto e o clarificado foram previamente filtrados. A unidade de medida de turbidez é dada em Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU).

A medida de cor foi realizada somente em caldo clarificado e previamente filtrado. O objetivo da filtração foi o de eliminar o material particulado que poderia interferir na análise de cor. Determinou-se a cor ou índice de absorbância em Espectrofotômetro UV-visível digital Micronal, modelo B342 II, em comprimento de onda a 512 nm. Não foi possível realizar leitura do índice de absorbância em caldo bruto.

O °Brix do caldo, ou seja, a porcentagem em massa de sólidos solúveis em solução foi determinada em Refratômetro portátil Instrutherm, modelo RT 30-ATC. Sobre o prisma do equipamento foram colocadas cerca de três gotas do caldo de cana e através de uma ocular observou-se a leitura em uma escala graduada.

A medida da Pol, ou seja, a concentração em peso de sacarose aparente no caldo foi determinada em equipamento Polarímetro Rotacional, modelo SP-4, segundo a metodologia descrita por LEME e BORGES (1965). Polarímetros são equipamentos em que se determina o grau de rotação que uma luz polarizada sofre ao atravessar substâncias opticamente ativas. Primeiramente, o caldo de cana foi clarificado com acetato de chumbo, tornando-se filtrável, límpido, transparente e quase incolor. Logo em seguida o caldo clarificado foi colocado em tubo polarímetro e levado para o equipamento, devidamente calibrado, efetuando-se a leitura.

A medida de Pureza aparente do caldo foi obtida pela simples divisão do valor da Pol pelo valor de °Brix.

O açúcar redutor foi determinado pelo método de Eynon Lane ou método da titulação do licor de Soxhlet. O licor foi obtido a partir da mistura, em partes iguais, de duas soluções, conhecidas como A (sulfato de cobre) e B (tartarato duplo de sódio e potássio com hidróxido de sódio). A metodologia foi descrita por LEME e BORGES (1965) e baseia-se na determinação por titulação da quantidade de cobre que foi reduzida pelos açúcares redutores presentes no caldo de cana. O ponto final da titulação foi obtido pela formação de um precipitado vermelho-alaranjado, cor de tijolo.

Na determinação da cor do açúcar utilizou-se o método GS 1-7, ICUMSA (1994) para amostras afinadas e *in natura*. O método baseia-se na absorção da luz por uma solução açucarada medida a 420 nm em Espectrofotômetro UV-visível digital Micronal, modelo B342 II. Quanto maior a absorção, maior o número que indica o seu índice de cor sua cor, em Unidades ICUMSA (UI). A metodologia do índice de cor ICUMSA foi descrita por CALDAS (1998).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos preliminares

Foram realizados testes preliminares para determinar os valores ou a faixa de valores de pH do meio e a concentração do polímero que melhor atuam na clarificação do caldo de cana. Investigou-se uma ampla faixa de pH do meio, os valores variaram de 3,0 a 8,7. Para a concentração do polímero foram avaliados valores que variaram de (50 a 1 500) mg/L. Também foi incluída nos testes preliminares a avaliação do efeito da temperatura do caldo. A faixa analisada foi de (20 a 100) °C.

Durantes os testes observou-se que para valores de pH inferiores a 4,0 não houve formação de flocos e para valores superiores a 7,5 houve formação de poucos flocos, que não sedimentaram. Concentrações do polímero inferiores a 100 mg/L não levaram à formação de flocos e superiores a 500 mg/L conduziram à formação de poucos flocos, que não sedimentaram. Nos ensaios em que não ocorreu a sedimentação, o caldo permaneceu turvo e escuro. Avaliou-se que ao aumentar a concentração de quitosana ocorreu a dispersão dos flocos já formados durante a etapa de floculação.

Na investigação do efeito da temperatura, o caldo foi aquecido a (35, 45, 60, 80 e 100) °C logo após a adição da quitosana e decorridos as etapas de agitação rápida e lenta. Foi feita também uma investigação com o caldo à temperatura ambiente ($19,3 \pm 2$) °C. Durante a decantação o caldo foi mantido em banho de água à temperatura controlada, em provetas de 2 000 mL. Observou-se que para cada temperatura de aquecimento houve uma rápida formação de flocos. Entretanto, a sedimentação dos flocos não foi eficiente se comparado ao caldo clarificado em temperatura ambiente, sem aquecimento.

Os testes foram conduzidos avaliando simultaneamente o efeito do pH,

temperatura do meio e a concentração do polímero. A avaliação da formação de flocos e sedimentação das impurezas foi realizada de forma visual.

Em alguns ensaios ocorreram flotação e sedimentação das impurezas. Este comportamento observado em relação ao deslocamento do floco formado na decantação, seja no seu acúmulo na superfície da cuba (direção ascendente) ou na parte inferior (direção descendente), provavelmente se deve à presença de partículas de baixa massa específica, que por sua vez, caracterizam velocidades de sedimentação muito baixas. Floco com densidade menor encontra condição favorável para se deslocar em relação ao líquido e se acumular na superfície ou simplesmente permanecer disperso no meio.

Foram investigados durante a realização dos testes experimentais possíveis fatores que poderiam influenciar no deslocamento do floco durante o processo de clarificação. Fatores tais como o pH, a concentração do polímero, o tempo de sedimentação, a velocidade e o tempo de rotação lenta foram mantidos fixos, ou seja, sem alteração em seus níveis, apenas variando os fatores de interesse como a temperatura do caldo após a adição da quitosana e a variedade da matéria-prima cana-de-açúcar. Foram analisadas três variedades de cana-de-açúcar (RB739735, RB855536 e SP801816) e quatro temperaturas de aquecimento para o caldo de cana: (25, 50, 75 e 100) °C. Foi feita também uma investigação com o caldo à temperatura ambiente ($20,4 \pm 2$) °C. Para as condições experimentais dos fatores foi adotado o nível do teste no ponto central do planejamento fatorial (pH = 5,7, CP = 300 mg/L, VRL = 45 rpm, TRL = 6 min e TS = 90 min).

Tanto para a avaliação visual referente à decantação e/ou flotação dos flocos como para as medidas de turbidez, constatou-se que a maior influência na clarificação foi atribuída à variação do caldo de cana em cada extração, considerando a mesma variedade de cana. O comportamento do floco formado em relação à decantação e/ou flotação não foi influenciado pelas variedades de cana-de-açúcar. Para a mesma variedade de cana-de-açúcar observou-se tanto a flotação como a decantação das impurezas. Este comportamento se deu de forma aleatória nos ensaios experimentais.

A temperatura não mostrou influência no comportamento do floco em relação à decantação e/ou flotação. Com o aquecimento do caldo ocorre uma formação mais rápida dos flocos, mas a clarificação é menos eficiente quando

comparada ao caldo clarificado e mantido sem aquecimento. Os resultados não foram tabulados.

5.2. Caracterização físico-química do caldo de cana

O caldo de cana extraído apresentou variabilidade em termos de composição química devido, principalmente, às condições edafoclimáticas da região de cultivo da cana-de-açúcar. Por exemplo, cana cultivada em solo muito rico em matéria orgânica geralmente ocorre aumento no teor de açúcares redutores e na acidez do caldo. O tipo de corte também influencia na composição do caldo, uma vez que as pontas da cana-de-açúcar concentram a maior parte dos açúcares redutores.

A Tabela 2 apresenta os resultados médios da caracterização físico-química do caldo de cana bruto, ou seja, caldo de cana não clarificado.

A composição média da variedade RB739735, considerando a cana madura é de 70 % de água, 18 °Brix, Pol de 15 %, 11 % de fibra, 2 % de não açúcares e 1 % de açúcares redutores (FERNANDES, 2003).

Tabela 2 - Resultados médios das análises de caracterização físico-química do caldo de cana bruto

Parâmetro	Valores no caldo bruto
Coloração observada	Amarela esverdeada
PH	5,62 ± 0,98
°Brix (sólidos solúveis)	20,1 ± 0,59
Pol (% de sacarose em peso)	18,09 ± 0,89
Pureza (%)	89,87 ± 2,57
Açúcares redutores (glicose em g/100 mL)	0,631 ± 0,25
Turbidez (NTU)	926,1 ± 80,26
Temperatura (°C)	17,7 ± 2,19

M = Média

SD = Desvio-padrão

A Figura 9 mostra a variação do °Brix na clarificação do caldo de cana com o polímero quitosana em função de cada teste. A média das variações observadas foi de -1,31. A variação é negativa uma vez que houve em todos os

testes uma redução no teor de sólidos solúveis após a clarificação, sendo esse fato devido à formação de flocos entre as impurezas e o polímero, com arraste de parte das matérias solúveis do caldo de cana. Observa-se que nos testes do ponto central (17, 18, 19 e 20) as variações do °Brix foram próximas umas das outras. A menor variação ocorreu no teste um, sendo de - 0,1, em que o Brix reduziu de 19,0 °Brix para 18,9 °Brix. A maior variação foi observada no teste 24, sendo de - 2,3, em que o Brix reduziu de 20,4 °Brix para 18,1 °Brix. Porém, esta variação negativa não foi devida aos níveis dos fatores testados em cada ensaio. Não há uma tendência na redução do °Brix em relação aos testes, o que pode ser observado pela distribuição dos pontos dispersos no gráfico.

Observa-se na Figura 10 que a variação média da Pol no caldo de cana foi de - 0,61. A variação negativa mostra que houve redução de sacarose no caldo. Provavelmente, esta redução se deve ao arraste da sacarose pelos flocos que se decantaram e/ou flotaram e também à inversão da sacarose em açúcares redutores. Pelo comportamento do gráfico observa-se que não existe uma tendência de variação da Pol em função dos testes. As variações encontram-se bem distribuídas e independem dos níveis dos fatores testados. A menor variação foi observada no teste 1 e a maior no teste 11.

Com a redução das impurezas do caldo de cana na clarificação, ocorre aumento da pureza em sacarose. A variação média da Pureza mostrada na Figura 11 foi de 3,4. A menor variação foi observada no teste 18, com elevação da Pureza no caldo de 90,4 % para 91,1 %, sendo a maior variação observada no teste 12, de 89,4 % de Pureza para 95,1 %.

Segundo o resultado da variação de Açúcares Redutores na Figura 12, ocorreu uma pequena redução em todos os testes, com média da variação de - 0,06. A maior redução ocorreu no teste 16, de 0,95 % de açúcares redutores para 0,72 %. Uma menor redução foi observada no teste 1, de 0,81 % para 0,80 %.

Não se pode afirmar com os resultados que as variações de °Brix, Pol, Pureza e Açúcares Redutores foram devidas a um único fator, dentre os investigados, uma vez que, todos os testes foram conduzidos em níveis diferentes para cada fator de pH, concentração do polímero, tempo de sedimentação, velocidade e tempo de rotação lenta.

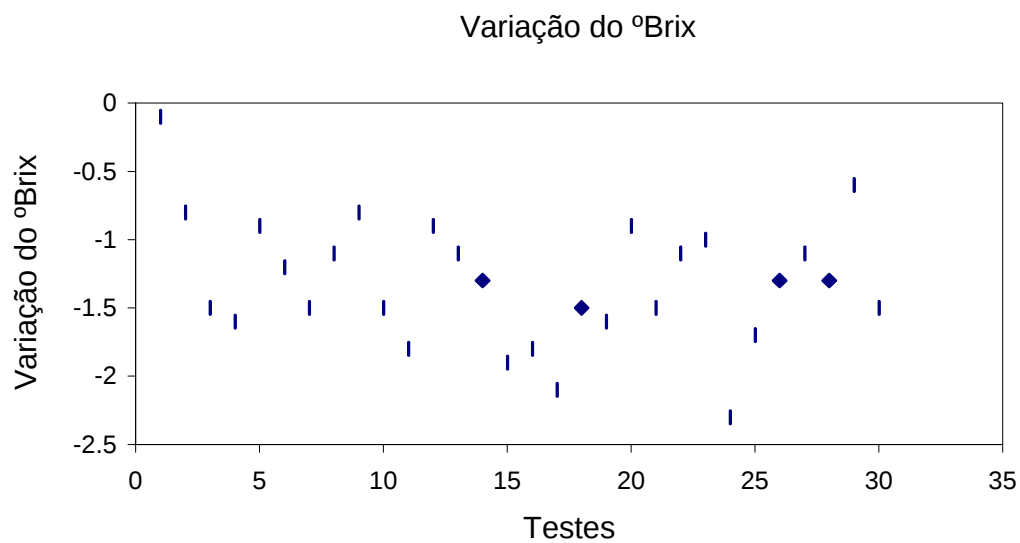


Figura 9 - Variação do °Brix no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana.

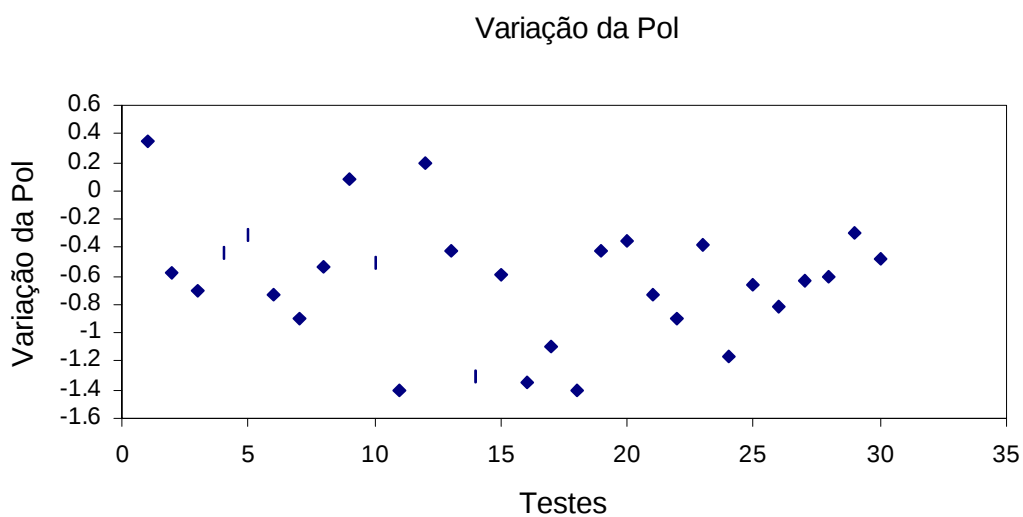


Figura 10 - Variação da Pol no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana.

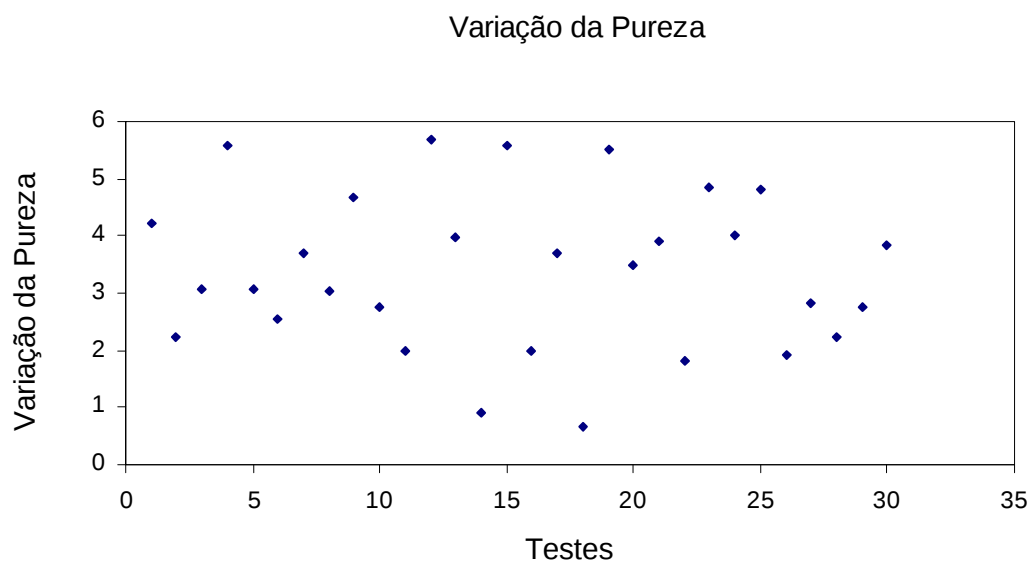


Figura 11 - Variação da Pureza no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana.

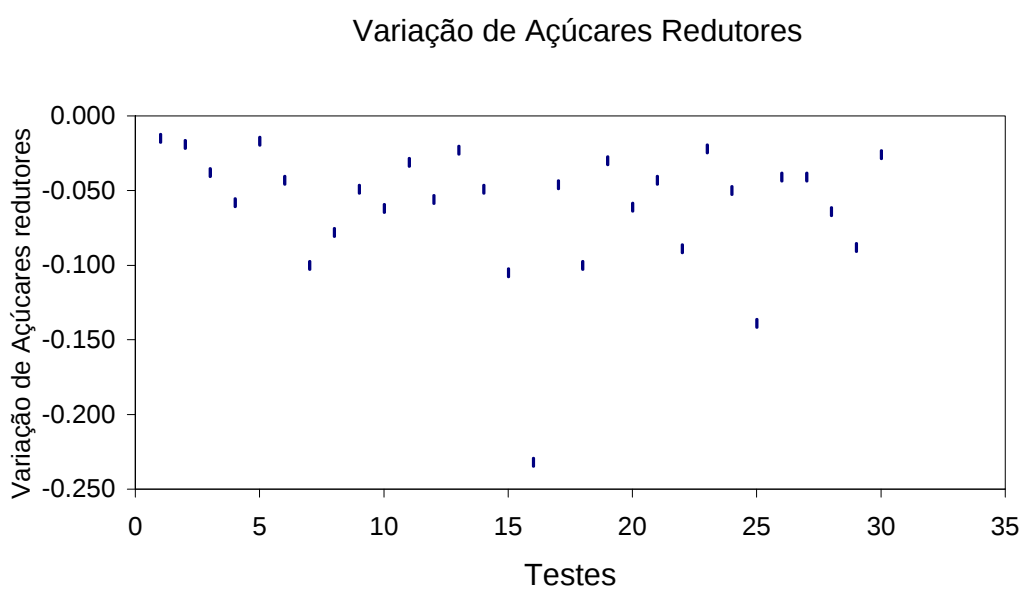


Figura 12 - Variação dos Açúcares Redutores no caldo de cana antes da clarificação e depois da clarificação com quitosana.

5.3. Redução de turbidez

A Tabela 3 apresenta os valores dos testes experimentais referentes à redução de turbidez (Y_1) e a medida de cor (Y_2) no caldo de cana para as variáveis codificadas: pH (X_1), Concentração do Polímero (X_2), Tempo de Sedimentação (X_3), Velocidade de Rotação Lenta (X_4) e o Tempo de Rotação Lenta (X_5). Segundo metodologia descrita por BARROS NETO et al. (2003), este tipo de planejamento permitiu reduzir o número de experimentos para 30, com 16 testes no fatorial fracionado, quatro testes no ponto central e dez testes no ponto axial.

O resultado da análise de variância da regressão da variável resposta redução de turbidez, apresentado na Tabela 4, indica que o modelo quadrático é significativo em nível de 10 % de probabilidade e é superior ao modelo linear. A falta de ajuste do modelo aos dados é não significativa.

Baseado na análise de variância verifica-se que os coeficientes do modelo proporcionaram coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,58. Dessa forma, observa-se que 58 % das variâncias observadas nas respostas são explicadas pelo modelo. Ao considerar o desdobramento da soma quadrática residual nas contribuições da falta de ajuste e do erro puro o valor do R^2 não deve ser comparado com 100 %. No caso, o valor do R^2 deve ser comparado à porcentagem máxima explicável das variações, que é a diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro, ou seja, 65 % (BARROS NETO et al., 2003). Dessa forma, 88 % das variações são explicadas pelo modelo da regressão e 22 % não são explicadas pelo modelo. O percentual da variância não explicada é devido ao erro do método analítico utilizado, e principalmente devido ao fato de se trabalhar com matéria-prima como a cana-de-açúcar que apresenta variação natural em termos de composição química.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial com variáveis codificadas e as respostas para a redução de turbidez (Y_1) e medida de cor (Y_2) no caldo de cana

Testes	Variáveis					Resposta ⁽¹⁾	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y_1	Y_2
1 ⁽²⁾	-1	-1	-1	-1	1	93,0	0,095
2 ⁽²⁾	1	-1	-1	-1	-1	95,4	0,075
3 ⁽²⁾	-1	1	-1	-1	-1	93,5	0,093
4 ⁽²⁾	1	1	-1	-1	1	93,4	0,095
5 ⁽²⁾	-1	-1	1	-1	-1	91,4	0,136
6 ⁽²⁾	1	-1	1	-1	1	93,2	0,097
7 ⁽²⁾	-1	1	1	-1	1	93,6	0,090
8 ⁽²⁾	1	1	1	-1	-1	97,7	0,059
9 ⁽²⁾	-1	-1	-1	1	-1	91,3	0,104
10 ⁽²⁾	1	-1	-1	1	1	95,1	0,088
11 ⁽²⁾	-1	1	-1	1	1	94,1	0,080
12 ⁽²⁾	1	1	-1	1	-1	93,5	0,092
13 ⁽²⁾	-1	-1	1	1	1	93,0	0,108
14 ⁽²⁾	1	-1	1	1	-1	96,0	0,092
15 ⁽²⁾	-1	1	1	1	-1	93,2	0,091
16 ⁽²⁾	1	1	1	1	1	94,3	0,079
17 ⁽³⁾	0	0	0	0	0	96,9	0,076
18 ⁽³⁾	0	0	0	0	0	98,1	0,068
19 ⁽³⁾	0	0	0	0	0	96,8	0,066
20 ⁽³⁾	0	0	0	0	0	97,6	0,060
21 ⁽⁴⁾	-2	0	0	0	0	92,0	0,104
22 ⁽⁴⁾	2	0	0	0	0	91,5	0,122
23 ⁽⁴⁾	0	-2	0	0	0	91,2	0,129
24 ⁽⁴⁾	0	2	0	0	0	93,9	0,094
25 ⁽⁴⁾	0	0	-2	0	0	96,0	0,077
26 ⁽⁴⁾	0	0	2	0	0	95,9	0,080
27 ⁽⁴⁾	0	0	0	-2	0	93,4	0,081
28 ⁽⁴⁾	0	0	0	2	0	98,0	0,057
29 ⁽⁴⁾	0	0	0	0	-2	97,7	0,067
30 ⁽⁴⁾	0	0	0	0	2	95,9	0,074

⁽¹⁾ Média de duas repetições

⁽²⁾ Testes utilizados para planejamento fatorial fracionado

⁽³⁾ Quatro repetições no ponto central

⁽⁴⁾ Testes utilizados para planejamento fatorial estrela rotacional

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) da variável reposta redução de turbidez

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	20	236,30	11,815	2,68	0,004 ^(*)
Linear	5	34,67	6,933	1,57	0,191
Quadrática	5	158,45	31,691	7,18	0,000 ^(*)
Interação	10	43,18	4,318	0,98	0,478
Resíduo	39	172,21	4,416		
Falta de ajuste	6	30,84	5,140	1,20	0,331
Erro puro	33	141,37	4,284		
Total	59	408,51			

^(*) significativo em nível de 10 % de probabilidade

A variabilidade da cana-de-açúcar colhida no campo é o principal fator a ser considerado nas observações experimentais. Observou-se que por não existir homogeneidade no caldo de cana extraído, em termos de composição química, os ensaios tiveram comportamentos diferenciados em relação à flotação e/ou decantação das impurezas do caldo. Em alguns tratamentos os flocos sedimentaram, acumulando-se no fundo da cuba do Jar-Test, porém, em outros houve flotação, com depósito de material na superfície do recipiente. Este comportamento ocorreu de forma aleatória, ou seja, ora os flocos flotavam, ora sedimentavam. Não foi possível o controle da variação da matéria-prima cana-de-açúcar colhida no campo.

Em geral, as indústrias açucareiras enfrentam dificuldades em relação à variabilidade da cana-de-açúcar que chega às usinas, principalmente em termos de composição química. Na tentativa de minimizar as variações decorrentes da cana-de-açúcar, novas tecnologias industriais são investigadas, muitas delas implicam em mudanças no processo de clarificação do caldo de cana. O processo de flotação do caldo tem sido uma alternativa diferenciada e eficiente que trabalha com sistema de aeração, produzindo a partir do ar atmosférico, microbolhas que se aderem aos flocos de impurezas formados durante o processo de tratamento do caldo e ajuste do pH. As impurezas ficam acumuladas na parte superior do flotador, sendo posteriormente removidas por raspadores. Um sistema de flotação eficiente permite obter um caldo clarificado de maior qualidade, resultando em açúcar mais puro e de mais baixa cor.

A Tabela 5 apresenta as estimativas de cada parâmetro do modelo de segunda ordem, além do valor de t do teste de Student e do valor da probabilidade (*P*) de cada parâmetro.

Considerando as variáveis significativas apresentadas na Tabela 5, a maximização da variável resposta redução de turbidez resultou na equação 3. O modelo quadrático é representado por:

$$Y_1 = 97,3302 + 0,5958X_1 - 1,3989X_1^2 - 1,1939X_2^2 - 0,6937X_1X_5 \quad (3)$$

em que Y_1 é a redução de turbidez em porcentagem, X_1 é o valor de pH, X_2 é a concentração do polímero e X_5 é o tempo de rotação lenta.

Tabela 5 - Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem

Parâmetro	Estimativa	Valor t	<i>P</i>
Intercepto	97,3302	135,604	0,000
X_1	0,5958	1,964	0,057 ^(*)
X_2	0,4188	1,381	0,175
X_3	0,1125	0,371	0,713
X_4	0,3521	1,161	0,253
X_5	-0,2350	-0,775	0,443
$X_1 X_1$	-1,3989	-4,862	0,000 ^(*)
$X_2 X_2$	-1,1939	-4,149	0,000 ^(*)
$X_3 X_3$	-0,3401	-1,182	0,244
$X_4 X_4$	-0,4070	-1,414	0,165
$X_5 X_5$	-0,1314	-0,457	0,651
$X_1 X_2$	-0,3956	-1,065	0,293
$X_1 X_3$	0,2750	0,740	0,464
$X_1 X_4$	-0,5750	-0,155	0,878
$X_1 X_5$	-0,6937	-1,868	0,069 ^(*)
$X_2 X_3$	0,3294	0,887	0,381
$X_2 X_4$	0,3444	-0,927	0,360
$X_2 X_5$	-0,1681	-0,453	0,653
$X_3 X_4$	0,1062	0,286	0,776
$X_3 X_5$	-0,3825	-1,030	0,310
$X_4 X_5$	0,4688	1,262	0,214

^(*) significativo em nível de 10 % de probabilidade

Derivando-se parcialmente a equação 3 do modelo quadrático, observa-se que a condição ótima para a concentração do polímero a ser utilizada na clarificação do caldo de cana é de 300 mg/L, que corresponde ao valor zero codificado. Ainda em relação ao modelo proposto, observa-se que existe uma

relação linear entre o tempo de rotação lenta e a redução de turbidez. Isto significa que a diminuição no tempo de rotação lenta proporciona aumento na redução de turbidez, sendo o valor mínimo do tempo de rotação lenta igual a 4 minutos. Em relação ao valor de pH, observa-se que para o tempo de rotação lenta igual a 4 minutos, valor codificado igual a -1, o valor ótimo do pH é de 6,0. As condições ótimas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições ótimas das variáveis codificadas e reais para a redução de turbidez

Variável	X ₁	X ₂	X ₅	Y ₁
Codificadas	0,4609	0	-1	97,6
Reais	6,0	300 mg/L	4 min	

Pelo modelo proposto na equação 3 foram traçadas as superfícies de respostas: Figuras 13, 14, 15 e 16, que mostram a influência das variáveis significativas na redução de turbidez no caldo clarificado.

A Figura 13 mostra que ocorrerá maior redução de turbidez (> 95,5 %) quando valores de pH e concentração do polímero apresentarem tendências na região do ponto central do experimento. Pela curvatura da superfície na Figura 14, observa-se a tendência de aumento na redução de turbidez quando o pH está mais próximo de zero, valor da variável codificada, sendo o valor real de 5,7, e quando a concentração do polímero é zero, valor codificado, sendo o valor real de 300 mg/L. Experimentalmente neste ponto foi observada uma redução de 98,1 % na turbidez do caldo.

Para valores de pH do caldo de cana acima do valor do pH de ionização da quitosana, ou seja, pH igual a 6,1, os grupos aminos (NH₃) da cadeia do polimérica encontram-se desprotonados. A neutralização de cargas e a formação de pontes entre o polímero e partículas do meio ocorrem devido à existência de interações eletrostáticas entre grupos carregados com cargas opostas (RAVINDRA et al., 1998).

Observa-se pelas Figuras 13 e 14, que concentrações de quitosana acima da concentração ótima dispersa os flocos coagulados e aquelas abaixo são insuficientes para promover a coagulação e a formação de flocos. Nestes casos, verifica-se baixa porcentagem de redução de turbidez.

Valores próximos de pH e concentração de quitosana foram encontrados por VOGELAAR (1996), estudando a recuperação de proteínas do soro do queijo tipo mussarela por processo de coagulação e floculação. Foi observada uma redução de turbidez de 90,5 % em soro natural, sem aquecimento, a pH igual a 6,0 e concentração de quitosana de 0,4 g/L, preparada a partir de uma solução aquosa de quitosana em concentração de 10 g/L e ácido acético a 2 % em volume.

CHATTERJEE et al. (2004) estudaram a clarificação de sucos de maçã, uva, limão e laranja utilizando a quitosana, bentonita e gelatina como agentes clarificantes. Observaram que uma concentração de 2 g/L de quitosana, proveniente de uma solução aquosa em concentração de 20 g/L, foi eficiente na clarificação do suco, sem significativas alterações nos parâmetros físico-químicos do suco. Não foram realizadas correções e medidas de pH do meio após a adição do polímero quitosana.

BOUGH (1976) testou o uso da quitosana em águas residuárias da indústria de processamento de carne. Os resultados obtidos mostraram que para pH entre 7 e 8 forneceram os menores valores de turbidez, em torno de 10 UFT (Unidade Formadora de Turbidez). Para valores de pH entre 4 e 6 os resultados foram de (85 e 30) UFT, respectivamente. A concentração do polímero variou entre (30 e 40) mg/L, o que proporcionou valores de turbidez na ordem de 6,5 UFT. Para concentrações abaixo ou acima desse valor, a turbidez tende para valores da solução original (80 UFT).

Verifica-se pelas Figuras 15 e 16 que maiores reduções de turbidez ocorrem com valores de pH e tempo de rotação lenta próximos à região central do experimento: 5,7 e 6,0 minutos, respectivamente. Foi observada uma redução de 97,6 % de turbidez nas condições ótimas do experimento: pH igual a 6,0 e tempo de rotação lenta igual a 4 minutos. Verifica-se que quanto maior o tempo em que se permanece nas condições da velocidade de mistura lenta, etapa de floculação, a ocorrência excessiva de turbulência no caldo de cana tende a destruir os flocos anteriormente formados, comprometendo a eficiência da clarificação.

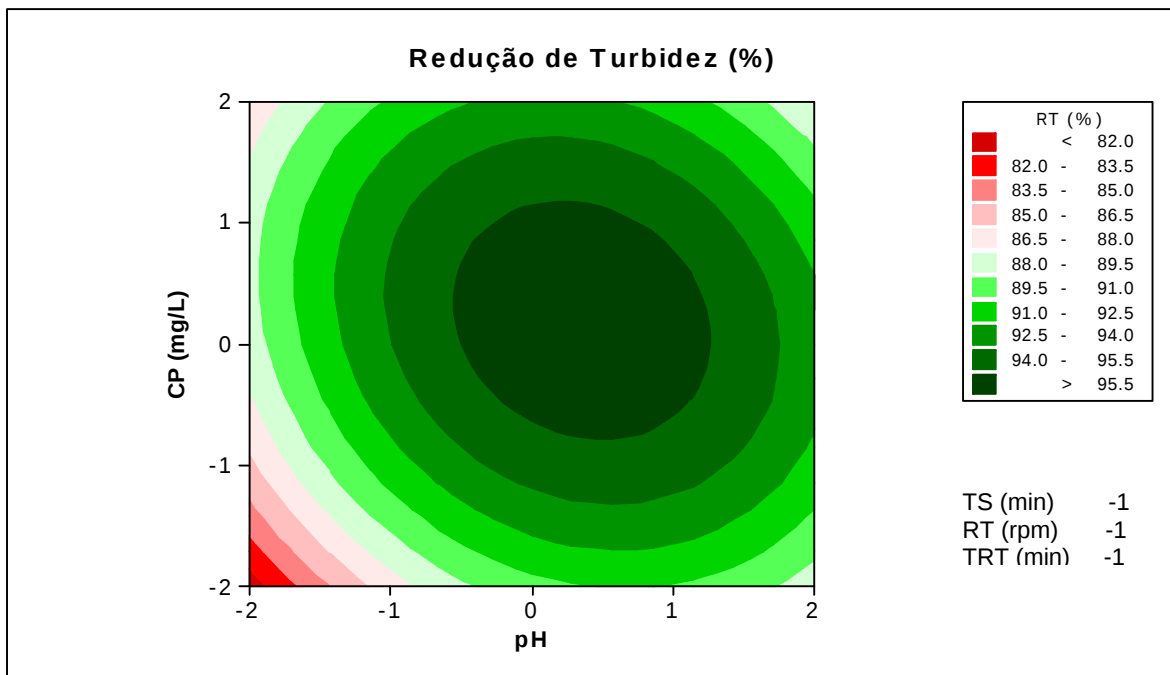


Figura 13 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre a concentração do polímero e o pH na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1.

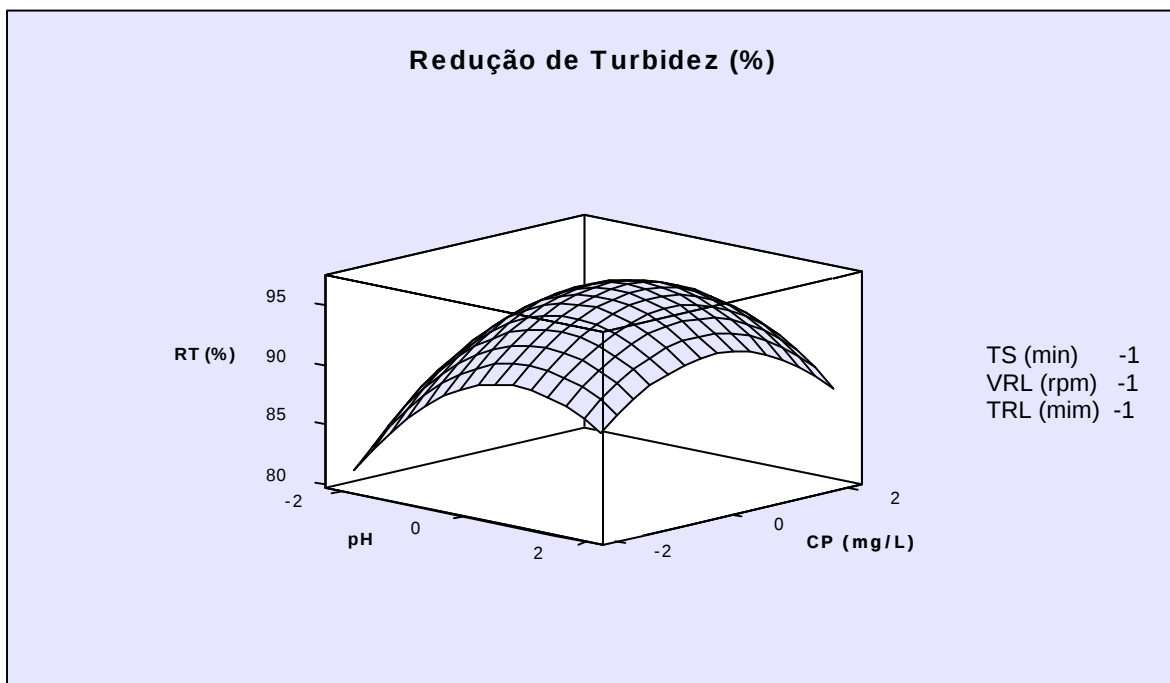


Figura 14 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e a concentração do polímero na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1.

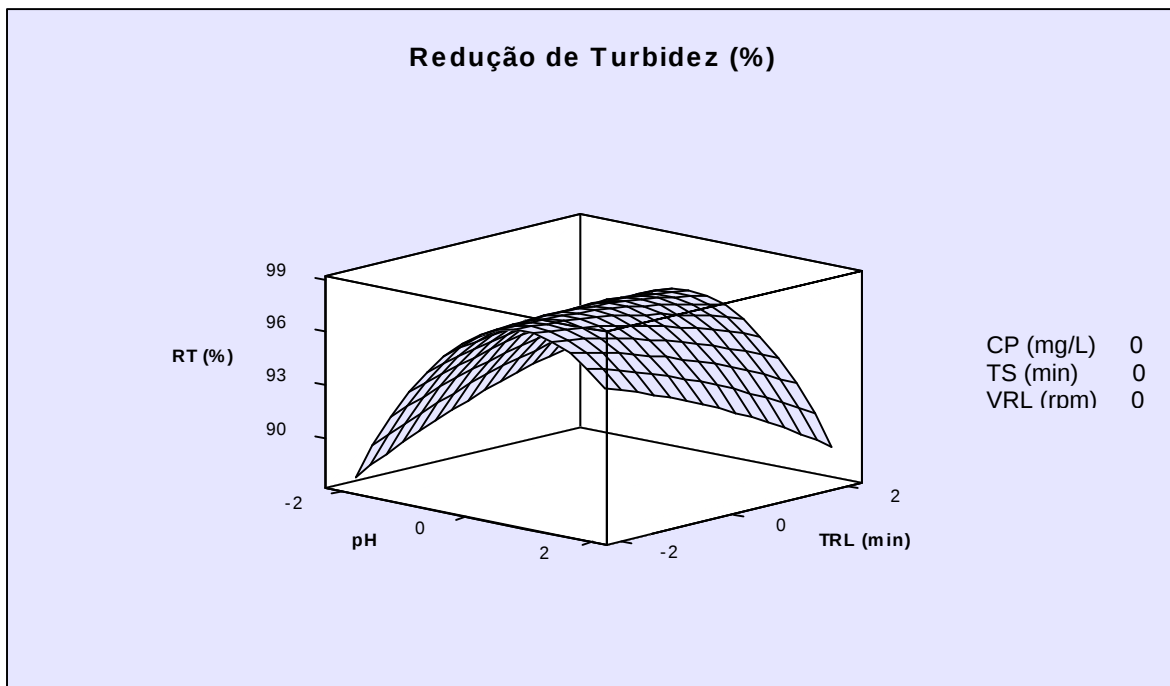


Figura 15 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e o tempo de rotação lenta na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1.

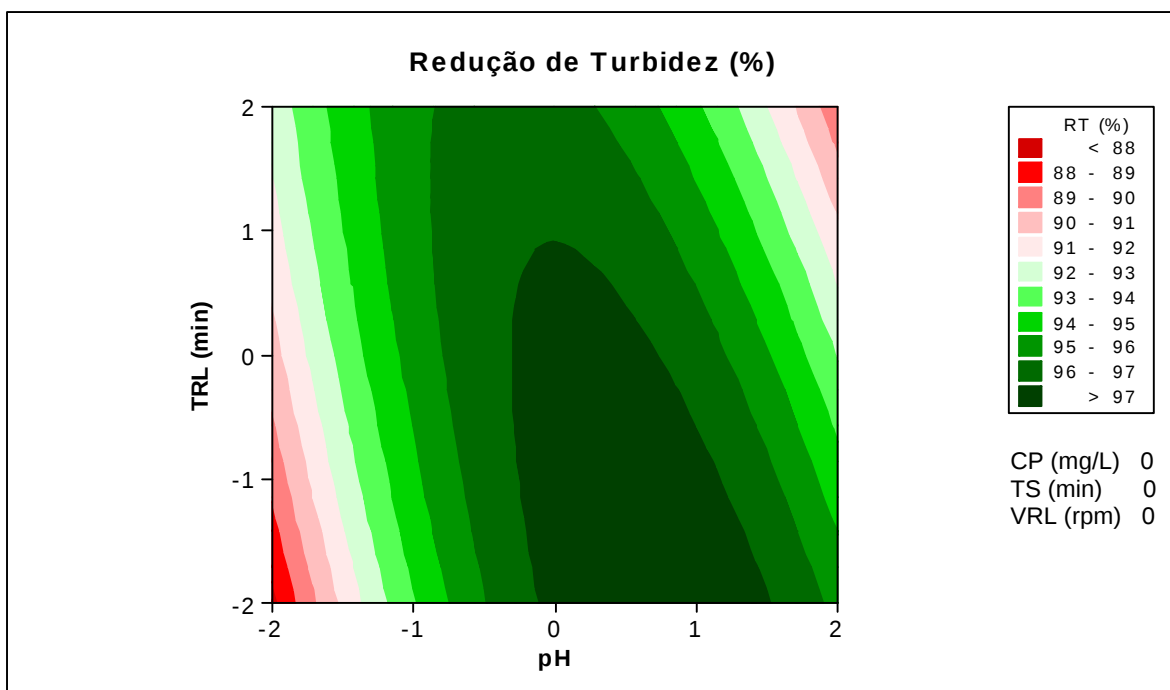


Figura 16 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre o tempo de rotação lenta e o pH na redução de turbidez; dados codificados na Tabela 1.

5.4. Medida de cor

A Tabela 7 mostra o resultado da análise de variância da regressão da variável resposta medida de cor em absorbância do caldo de cana. Observa-se que o modelo quadrático é significativo em nível de 10 % de probabilidade e é superior ao modelo linear, sendo a falta de ajuste do modelo aos dados não significativa.

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) da variável resposta redução de cor

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	20	0,020080	0,001004	1,71	0,074 ^(*)
Linear	5	0,003819	0,000764	1,30	0,282
Quadrática	5	0,011625	0,002325	3,97	0,005 ^(*)
Interação	10	0,004636	0,000464	0,79	0,637
Resíduo	39	0,022846	0,000586		
Falta de ajuste	6	0,001988	0,000331	0,52	0,786
Erro puro	33	0,020858	0,000632		
Total	59	0,042925			

^(*) significativo em nível de 10 % de probabilidade

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo é de 0,47. Considerando a análise de variância de redução de turbidez para a medida de cor, o valor do R^2 , da mesma forma, não deve ser comparado a 100 %, pois ocorre o desdobramento da soma quadrática residual nas contribuições da falta de ajuste e do erro puro. Assim, o valor do R^2 deve ser comparado à porcentagem máxima explicável das variações das respostas, que é a diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro, ou seja, 51 %. Portanto, 92 % das variações são explicadas pelo modelo da regressão e 8 % não são explicadas pelo modelo. O percentual da variância não explicada é devido ao erro do método analítico utilizado, principalmente pelo fato de se trabalhar com matéria-prima como a cana-de-açúcar, a qual apresenta variação natural em termos de composição química.

Na Tabela 8 estão apresentadas as estimativas de cada parâmetro do modelo de segunda ordem, além do valor de t do teste de Student e do valor da probabilidade (*P*) de cada parâmetro.

Quanto às estimativas dos parâmetros quadráticos, verifica-se que tanto o fator pH (X_1) como a concentração do polímero (X_2) foram significativos e com valores positivos. Isso quer dizer que valores extremos de pH e concentração do polímero proporcionam aumento na medida de cor do caldo de cana, em absorbância.

Tabela 8 - Estimativa dos parâmetros do modelo de segunda ordem

Parâmetro	Estimativa	Valor t	<i>P</i>
Intercepto	0,067733	8,193	0,000
X_1	-0,003500	-1,002	0,323
X_2	-0,007708	-2,207	0,033 ^(*)
X_3	0,001500	0,429	0,670
X_4	-0,002375	-0,680	0,510
X_5	0,000083	0,024	0,981
$X_1 X_1$	0,011075	3,342	0,002 ^(*)
$X_2 X_2$	0,010638	3,210	0,003 ^(*)
$X_3 X_3$	0,002388	0,720	0,476
$X_4 X_4$	0,000013	0,004	0,997
$X_5 X_5$	0,000388	0,117	0,908
$X_1 X_2$	0,003875	0,906	0,371
$X_1 X_3$	-0,004813	-1,125	0,268
$X_1 X_4$	0,003500	0,818	0,418
$X_1 X_5$	0,005813	1,359	0,182
$X_2 X_3$	-0,007063	-1,651	0,107
$X_2 X_4$	0,001000	0,234	0,816
$X_2 X_5$	0,001813	0,424	0,674
$X_3 X_4$	-0,001063	-0,248	0,805
$X_3 X_5$	0,000125	0,029	0,977
$X_4 X_5$	0,002312	-0,540	0,592

^(*) significativo em nível de 10 % de probabilidade

Considerando as variáveis significativas apresentadas na Tabela 8, a minimização da variável resposta medida de cor resultou na equação 4. O modelo quadrático é representado por:

$$Y_2 = 0,067733 - 0,007708X_2 + 0,011075X_1^2 + 0,010638X_2^2 \quad (4)$$

em que Y_2 é a medida de cor em valor absoluto de absorvância, X_1 é o valor de pH e X_2 é a concentração do polímero.

Pela derivada parcial da equação do modelo quadrático determina-se que a condição ótima da concentração do polímero é de 337 mg/L, correspondente ao valor codificado 0,367. Em relação ao valor do pH, observa-se que a variável codificada é zero e a variável real do pH é 5,7, como mostrado na Tabela 9.

Considerando o modelo proposto, foram traçadas as superfícies de respostas. As Figuras 17 e 18 mostram a dependência das variáveis significativas na medida de cor do caldo de cana, em absorvância.

Tabela 9 - Condições ótimas das variáveis codificadas e reais para a medida de cor

Variável	X_1	X_2	Y_2
Codificadas	0	0,367	0,066
Reais	5,7	337 mg/L	

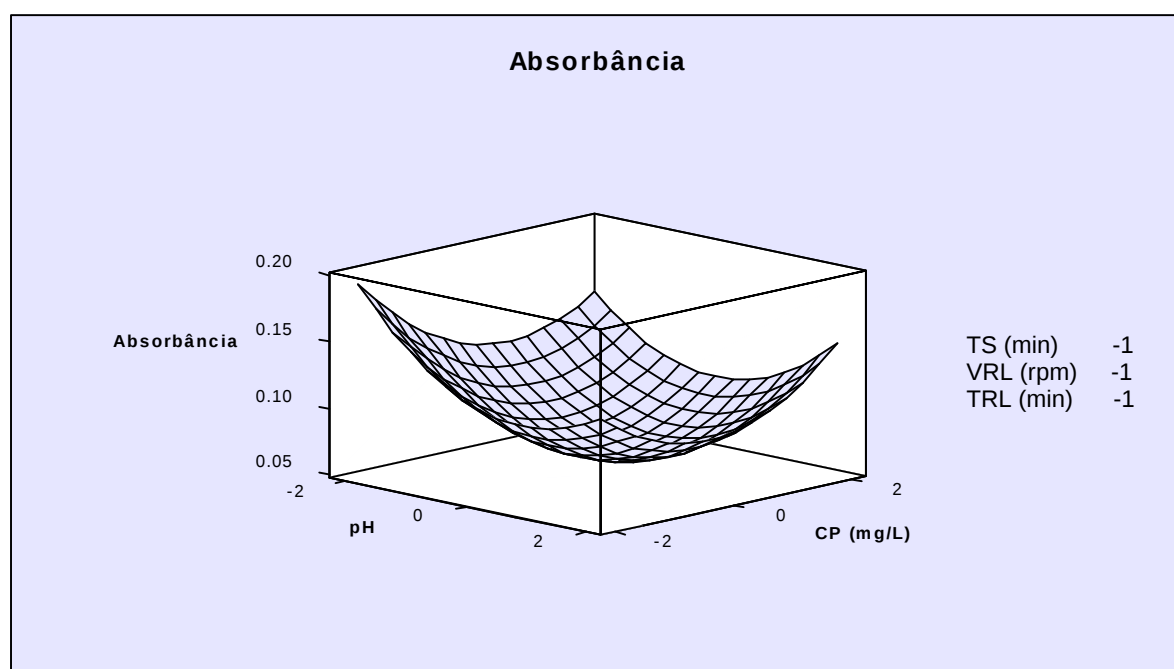


Figura 17 - Superfície de resposta mostrando a dependência do pH e a concentração do polímero na medida de cor em absorvância; dados codificados na Tabela 1.

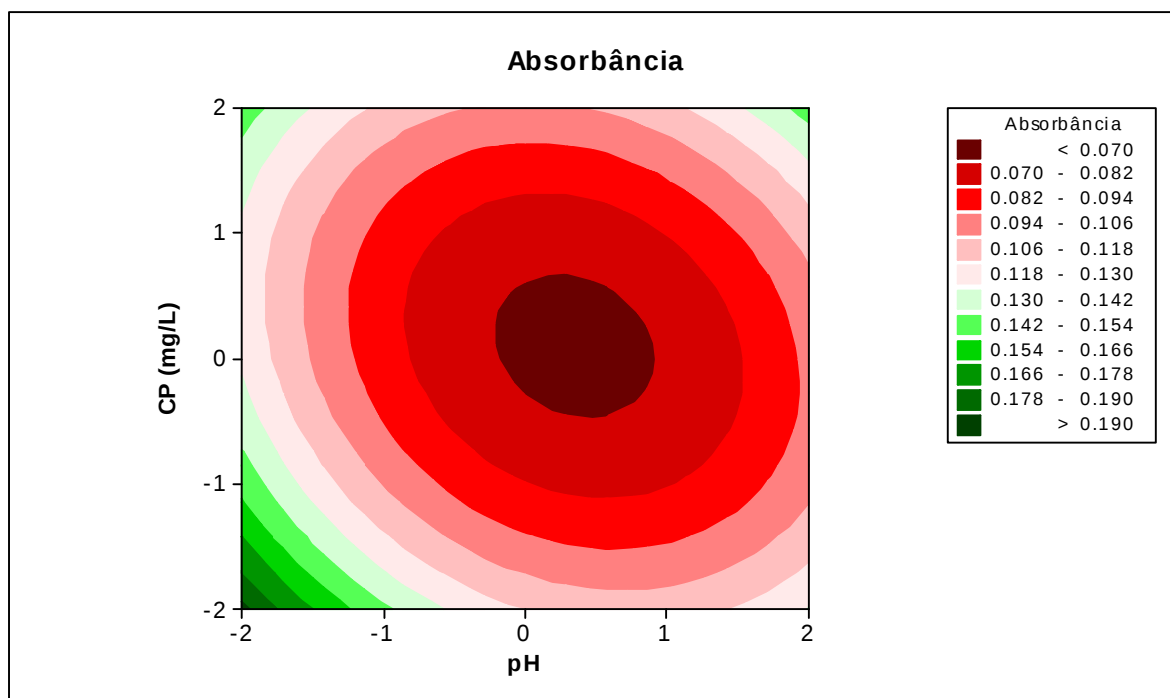


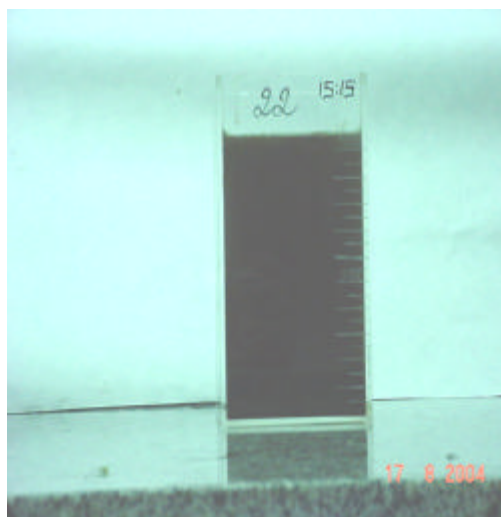
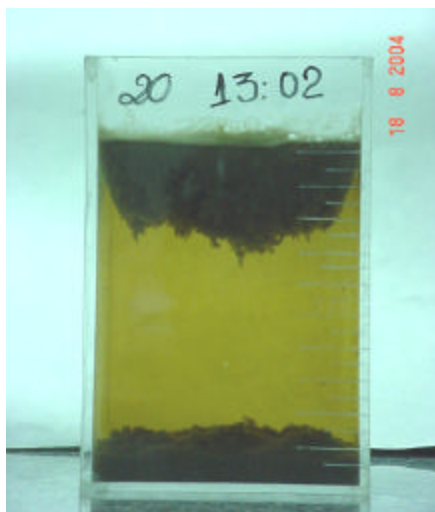
Figura 18 - Projeção da superfície de resposta em gráfico área entre o pH e a concentração do polímero na medida de cor em absorbância; dados codificados na Tabela 1.

De acordo com a Figura 18, ocorrerá menor medida de cor em absorbância ($< 0,070$) quando valores de pH e concentração do polímero apresentarem tendências na região do ponto central do experimento. Pela curvatura da superfície na Figura 17, observa-se a tendência de menor índice de cor quando o pH está mais próximo de zero, valor da variável codificada, sendo o valor real de 5,7 e quando a concentração do polímero estiver mais próxima de zero, valor codificado, sendo o valor real de 300 mg/L. Experimentalmente, neste ponto foi observada uma medida de cor de 0,044, em absorbância.

A Figura 19 mostra a comparação de (a) caldo em cuba do Jar-Test com eficiente clarificação, referente ao teste 20 do ponto central, com 97,6 % de redução de turbidez e uma medida de cor de 0,060, em absorbância e (b), caldo com clarificação menos eficiente, correspondendo ao teste 22, com 91,5 % de redução de turbidez e uma medida de cor de 0,122, em absorbância.

Nota-se pela Tabela 3 que a diferença entre os tratamentos está na condição do valor de correção do pH do caldo de cana após a adição da

quitosana. Para os testes 20 e 22, o ajuste do pH foi para 5,7 e 7,1, respectivamente. No teste 22 ocorreu uma clarificação menos eficiente, se comparado ao teste 20. Entretanto, observou-se um índice elevado de redução de turbidez e uma baixa medida de cor no caldo clarificado no teste 22.



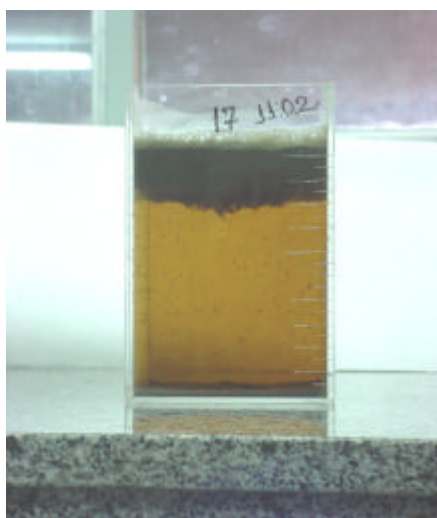
(a) (b)
Figura 19 - Caldo em cubas do Jar-Test: (a) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 20 (b) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 22.

A Figura 20 mostra uma comparação visual do caldo clarificado com quitosana entre os testes 17 (a) e 23 (b). De acordo com a Tabela 3, a diferença entre as condições dos dois testes está na concentração do polímero quitosana adicionado ao caldo de cana. Para o teste 17 do ponto central, utilizou-se uma concentração de quitosana de 300 mg/L, enquanto que para o teste 23 a concentração do polímero foi de 100 mg/L.

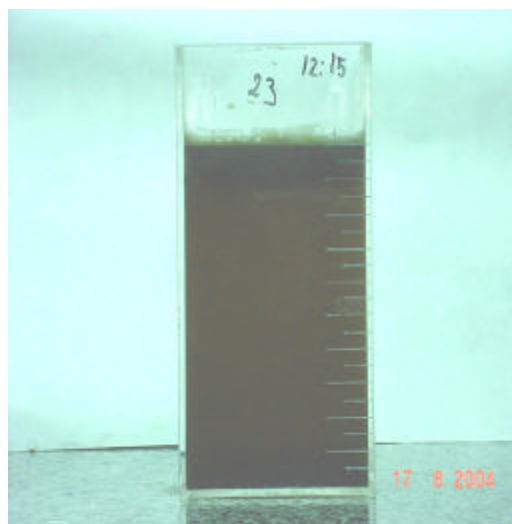
No teste 17 obteve-se uma redução de turbidez de 96,9 % e uma medida de cor de 0,076, em absorbância. Já para o ensaio 23, os resultados encontrados foram de 91,2 % de redução de turbidez e medida de cor de 0,129, em absorbância. Verifica-se que em concentrações mais baixas de quitosana a clarificação é menos eficiente. Em baixas concentrações do polímero é certo que existirá no meio quantidades menores de grupos aminos (NH_3^+) para neutralizar as cargas negativas de certas partículas. Assim, a

clarificação não se torna tão eficiente quando comparada àquela em que a concentração do polímero é adequada.

KIMURA et al. (1999) empregaram microesferas reticuladas de quitosana na adsorção de corantes reativos em água residuária da indústria têxtil. Investigou-se o mecanismo cinético através da velocidade de adsorção do corante nos poros da microesfera em função do pH. Foram utilizadas 100 mg de microesferas de quitosana na temperatura de $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ e uma concentração fixa de 70 mg/L dos corantes Azul 2, Preto 5 e Laranja 16. No intervalo de pH entre 2 e 6 ocorreu adsorção dos corantes, pois em meio ácido os grupos aminos do polímero estão protonados na forma de cátions e atribui-se a adsorção às interações iônicas entre os grupos SO_3^- dos corantes e do NH_3^+ quitosana. Em meio alcalino, com pH maior do que 10, foi observado a redução da adsorção dos corantes.



(a)



(b)

Figura 20 - Caldo em cubas do Jar-Test: (a) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 17 (b) caldo clarificado com quitosana nas condições do teste 23.

5.5. Medida do índice de cor ICUMSA

A Tabela 10 mostra os resultados de análise do índice de cor ICUMSA para sacarose PA (amostra 2), açúcares comerciais (amostra 3 a 10), açúcar tipo mascavo clarificado com o polímero quitosana (amostra 1), açúcar tipo mascavo sem clarificação com caldo espumado (amostra 11) e sem clarificação com caldo não espumado (amostra 12). Observou-se que quanto mais claro visualmente o açúcar analisado, menor foi o seu índice de cor ICUMSA. À medida que este índice aumenta, o açúcar adquire uma coloração mais escura. Os menores índices de cor observados foram para a sacarose PA (43 UI), açúcar refinado (46 UI) e açúcar de confeitiro (54 UI). O maior índice de cor foi para o açúcar mascavo tradicional (34 194 UI) e para o mascavo orgânico (17 561 UI). Ao comparar o açúcar mascavo sem clarificação com caldo espumado, cor (6 759 UI) e o açúcar mascavo sem clarificação com caldo não espumado, cor (8 104 UI), observou-se que a limpeza do caldo durante a sua concentração no tacho tornou o açúcar mais claro e com menor índice de cor. Para o açúcar mascavo fabricado a partir do caldo clarificado com a quitosana, o índice de cor foi de 3 359 UI, sendo superior ao índice do açúcar mascavo orgânico claro (1 349 UI) e ao açúcar demerara (2 856 UI), mas inferior ao índice do açúcar mascavo orgânico dourado (9 037 UI).

O índice de cor ICUMSA, estabelecido internacionalmente, representa o valor numérico da cor de uma solução de açúcar, medido pelo método da Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análises de Açúcar (método ICUMSA). Porém, este método não é muito conhecido pelas indústrias açucareiras, que na maioria das vezes utilizam métodos de análises físico-químicas internos, baseados em referências de livros técnicos nacionais. A falta de uma padronização para o método de análise de cor de açúcar muitas vezes dificulta o julgamento de resultados.

Tabela 10 - Resultado da análise do índice de cor ICUMSA para as amostras de açúcares

Tipo de Açúcar	Amostra	Índice de Cor ICUMSA (UI)
Açúcar mascavo clarificado com Sacarose PA	1	3 3591
Açúcar refinado	2	43
Açúcar cristal	3	46
Açúcar de confeitiro	4	367
Açúcar mascavo orgânico claro	5	54
Açúcar mascavo orgânico dourado	6	1 349
Açúcar mascavo	7	9 037
Açúcar demerara	8	34 194
Açúcar mascavo orgânico	9	2 856
Açúcar mascavo sem clarificação	10	17 561
com caldo espumado	11	6 759
Açúcar mascavo sem clarificação com caldo não espumado	12	8 104

Um processo de clarificação eficiente do caldo de cana implica na obtenção de um caldo claro e mais límpido, ou seja, caldo sem partículas suspensas e com menor coloração, se comparado ao caldo bruto, não clarificado. O açúcar fabricado a partir deste caldo é um açúcar de melhor qualidade e que apresenta menor índice de cor, maior teor de sacarose, menor resíduo de impureza etc. Uma das características de qualidade do açúcar é a sua cor, que pode variar um de branco brilhante em açúcar refinado, por exemplo, até colorações mais escuras, como o castanho escuro no açúcar mascavo. Açúcares mais escuros possuem uma película de mel que envolve os cristais, conferindo-lhes maior cor e sabor. Um dos fatores que influencia na decisão de compra é a cor do produto. A cor é uma característica visual através da qual o consumidor pode optar por um açúcar mais branco. O açúcar bruto quando utilizado na fabricação de alimentos altera a cor, o gosto e o aroma do produto ao qual for adicionado, devido à coloração mais escura, característica destes açúcares.

A Figura 21 mostra a comparação visual entre: (a) açúcar mascavo tradicional, amostra 8 e (b) açúcar do tipo mascavo clarificado com o polímero

quitosana, amostra 1. Percebe-se visualmente que o açúcar clarificado com a quitosana possui uma coloração mais clara do que o açúcar mascavo tradicional, o que pode ser também verificado pelo menor índice de cor ICUMSA obtido para a amostra 1 na análise de cor.



(a)

(b)

Figura 21 - Comparação visual entre: (a) açúcar mascavo tradicional, amostra 8 e (b) açúcar do tipo mascavo clarificado com o polímero quitosana, amostra 1

6. CONCLUSÕES

1) A quitosana é um polímero eficiente na redução de turbidez e cor do caldo de cana;

2) Pelo modelo quadrático as variáveis significativas foram pH, concentração do polímero e tempo de rotação lenta para a resposta redução de turbidez. Os valores encontrados foram pH igual a 6,0, concentração do polímero de 300 mg/L e tempo de rotação lenta de 4 minutos. Considerando a resposta medida de cor, as variáveis significativas foram pH igual a 5,7 e concentração do polímero igual a 337 mg/L;

3) Na otimização das respostas pelo modelo quadrático observou-se uma redução de 97,6 % de turbidez e medida de cor de 0,066 do caldo de cana. Verificou-se que os maiores valores de redução de turbidez e os menores índices de cor foram obtidos com testes próximos à região central do experimento;

4) Através da clarificação do caldo de cana com quitosana obteve-se um caldo límpido e claro. A partir deste caldo clarificado foi possível fabricar açúcar mascavo de qualidade quando comparado com outros tipos de açúcares disponíveis no mercado. O índice de cor ICUMSA para o açúcar clarificado com a quitosana foi de 3 359 UI;

5) Embora a quitosana tenha tido ação floculante e coagulante nos testes laboratoriais, é necessário avaliar em condições industriais, onde a variação da qualidade da matéria-prima, processo de extração e a clarificação podem alterar sobremaneira as características físico-químicas do caldo de cana, influenciando na produção final do açúcar;

6) A variação natural da matéria-prima cana-de-açúcar em termos de composição química foi o fator de maior influência no processo de clarificação

do caldo de cana, contribuindo em grande parte para o erro aleatório experimental;

7) Segundo as observações experimentais seria válido investigar o processo de flotação em uma instalação de floculação-flotação (flotateste) para possivelmente aumentar a eficiência no processo de clarificação do caldo de cana.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M. I.; SÁEZ, J.; LORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUNO, J. F. Nutrient removal and sludge production in the coagulation process. **Water Research**, v. 36, p. 2910-2919, 2002.

ALIMENTOS FUNCIONAIS, Disponível em: <http://www.alimentosfuncionais.com>, Acesso em: novembro de 2003.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>, Acesso em: novembro de 2004.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2. ed. Viçosa: UFV, Imprensa Universitária, 1999, 416p.

BARROS NETO, B.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed., Campinas - SP: Editora da UNICAMP, 2003, 401p.

BATALHA, B. L. **Controle de qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo - SP: CETESB, 1977, 198p.

BAYNA, C. A cana na pequena indústria. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro - RJ, v. 80, n. 6, p. 10-20, 1978.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1992, 143p.

BOUGH, W. A. Chitosan: a polymer from seafood waste for use in treatment of food processing wastes an activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 11, n. 1, p. 13-16, 1976.

BOVI, R.; SERRA, G. E. Impurezas fibrosas da cana-de-açúcar e parâmetros tecnológicos do caldo extraído. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 885-896, 1999.

BOVI, R.; SERRA, G. E. Folhas verdes, folhas secas, fibra do colmo e a clarificação do caldo de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 457-463, 2001.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. **Statistic for experiments**. NEW York: John Wiley and Sons, 1978.

BURCHAD, T. J. **Princípios de tratamentos de águas industriais**. São Paulo: Drew Produtos Químicos, 1979, 331p.

CALDAS, C. **Manual de análises selecionadas para indústrias sucroalcooleiras**. Maceió: Sindicato da Indústria do Açúcar e do Alcool no Estado de Alagoas, 1998, 424p.

CASAGRANDE, A. A. **Tópicos de morfologia e fisiologia da cana-de-açúcar**. Jabuticabal: FUNEP, 1991, 180p.

CESAR, M. 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**, v. 5, n. 5, p. 32-38, 1987.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K. Clarification of fruit juice with chitosan. **Process Biochemistry**, p. 1-4, 2004.

CHAVES, J. B. P. **Como produzir rapadura, melado e açúcar mascavo**. CPT-Centro de Produções Tecnológicas, Viçosa, 1998, 120p.

CHOU, C. C.; FERNANDES, M. Açúcar branco e refinado produzido direto em usinas. In: **Congresso Nacional da Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil - STAB, 8**, Pernambuco, Anais, p. 674-681, 2002.

CONAGIN, A.; NAGAI, V.; IGUE, T. **Delineamentos Experimentais para as áreas tecnológicas-II**. Boletim Científico, n.38. Campinas. Instituto Agrônomo, p. 1-13, 1997.

COPERSUCAR- Cooperativa e Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.copersucar.com.br>, Acesso em: setembro de 2004.

CRAVEIRO, A. A. **Quitosana a fibra do futuro**. Fortaleza: PADETEC – Parque de Desenvolvimento Tecnológico, 1999, 124p.

DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de tecnologia e engenharia de açúcar de cana**. Departamento de Tecnologia Rural-ESALQ, Piracicaba - SP, v.1, 1977, 363p.

DELGADO, A. A.; DELGADO, A. P. **Produção do açúcar mascavo, rapadura e melado**. Piracicaba - SP, 1999, 150p.

FERNANDES, A. C.; Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar. 2ª. ed. STAB, 2003, 240p.

GLASSTONE, S. **Elementos de química física**. 2.ed. Buenos Aires. Editora Médico-Quirúrgica, 1962, 905p.

HIRANO, S; NAKAHIRA, T.; NAKAGAWA, M.; KIM, S. K. The preparation and applications of functional fibres from crab shell chitin. **Journal of Biotechnology**, v. 70, p. 373-377, 1999.

KIMURA, I. Y. et al. Efeito do pH e tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 51-56, 1999.

KITCHENER, J. A. Principles of action of Polymeric flocculants. **British Polymer Journal, Essex**, v. 4, p. 217-229, 1972.

KNORR, D. Use of chitinous polymers in food- A challenge for food research e development. **Food Technology**, v. 38, p. 85-95, 1984.

KOIDE, S. S. Chitin-Chitosan: properties, benefits and risks. **Nutrition Research**, v. 18, n. 6, p. 1091-1092, 1998.

LEME, J.; BORGES, J. M. **Açúcar de Cana**. Imprensa Universitária - Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, Viçosa, 1965, 328p.

LICSKO, I. Dissolved organics removal by solid-liquid phase separation (adsorption and coagulation). **Water Science and Technology**, v. 27, p. 245-248, 1993.

MATIJEVIC, E. Colloid stability and complex chemistry. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 43, n. 2, p. 217-245, 1973.

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretária de Produção, Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>, Acesso em: novembro de 2004.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. São Carlos: 1989, 144 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitin and its derivatives: new trends of applied research. **Carbohydrate Polymers**, v. 3, p. 53-75, 1983.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitosan-based dietary foods. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 309-316, 1996.

PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Fundação Cargil, Campinas - SP, v. 1, 1987, 431p.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos: 2001, 233 p, Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel: STAB, 1989, 245p.

PRIESING, C. P. A theory of coagulation useful for desing. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 54, n.8, p. 38-45, 1962.

RAVINDRA, R. et al. Solubility parameter of chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p.121-127, 1998.

REBHUM, M.; LURIE, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation. **Water Science and Technology**, v. 27, p. 1-20, 1993.

RAMIREZ, J.; DAVIS, R. H. Water treatment by microflotation and backpulsed microfiltration. **Canadian Chemical News**, p. 19-20, 1999.

SANTOS FILHO, D. F. **Tecnologia do tratamento de água para a indústria**. Rio de Janeiro: Almeida Neves, 1976, 251p.

SETA- Sociedade Extrativa de Tanino da Acácia. Disponível em: <http://www.setaonline.com.br>, Acesso em: dezembro de 2004.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; JEON, Y. J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science and Technology**, v.10, p.37-51, 1999.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975, 185p.

SILVA, F. C. et al. **Pequenas indústrias rurais de cana-de-açúcar: melaço, rapadura e açúcar mascavo**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003, 155p.

SUGIMOTO, M. Preparation and characterization of water-soluble chitosan derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 45-59, 1998.

SOUZA, A. B. **Recuperação de sub-produtos da manipueira por coagulação e floculação com quitosana**. Curitiba: 1995, 96p., Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.

STEPHEN, B. M. D. A quitosana é um “ímã de gordura”? Disponível em: <http://www.geocities.com/quackwatch/quitosana.html> Acesso em: 2003.

STUPIELLO, J. P. Efeitos do não açucares. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, v. 20, n. 3, p. 10-12, 2002.

THARANATHAN, R. N.; KITTUR, F. S. Chitin-the undisputed biomolecule of great potential. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 43, n.1, p.61-87, 2003.

UNICA- União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, Disponível em: <http://www.unica.com.br>, Acesso em: novembro de 2004.

VASCONCELOS, J. N. Derivados da cana-de-açúcar. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, v. 20, n. 3, p. 16-18, 2002.

VOGELAAR, R. C. B. **Recuperação de proteínas do soro do queijo tipo mussarela por coagulação e floculação com quitosana**. Curitiba: 1996, 96p., Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.

WALKER, H. W.; GRANT, S. B. Factors influencing the flocculation of colloidal particles by a model anionic polyelectrolyte. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 119, p. 229-239, 1996.

YAO, K. M.; HABIBIAN, M. T.; O'MELIA, C. R. Water and waste water filtration: concepts and applications. **Environmental Science Technology**, v. 5, p. 1105-1112, 1971.

ZABEL, T. The advantages of dissolved-air flotation for water treatment: management and operations. **Journal AWWA**, p. 10-23, 1985.

APÊNCIDE

APÊNDICE

Tabela 1A - Resultados originais para a clarificação do caldo de cana tratado com o polímero quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30) com as variáveis codificadas. Os valores representam duas repetições e a média para a redução de turbidez em porcentagem

Testes	pH	CP	TS	VRL	TRL	Rep 1	Rep 2	Média
1	-1	-1	-1	-1	1	90,3	95,7	93,0
2	1	-1	-1	-1	-1	94,6	96,2	95,4
3	-1	1	-1	-1	-1	92,3	94,7	93,5
4	1	1	-1	-1	1	91,1	95,7	93,4
5	-1	-1	1	-1	-1	90,1	92,8	91,4
6	1	-1	1	-1	1	91,0	95,4	93,2
7	-1	1	1	-1	1	92,3	94,9	93,6
8	1	1	1	-1	-1	98,6	96,8	97,7
9	-1	-1	-1	1	-1	90,4	92,2	91,3
10	1	-1	-1	1	1	95,9	94,3	95,1
11	-1	1	-1	1	1	96,2	92,1	94,1
12	1	1	-1	1	-1	95,5	91,6	93,5
13	-1	-1	1	1	1	95,2	90,9	93,0
14	1	-1	1	1	-1	93,6	98,4	96,0
15	-1	1	1	1	-1	91,9	94,4	93,2
16	1	1	1	1	1	95,4	93,1	94,3
17	0	0	0	0	0	97,9	95,9	96,9
18	0	0	0	0	0	98,2	98,0	98,1
19	0	0	0	0	0	98,4	95,2	96,8
20	0	0	0	0	0	98,3	96,8	97,6
21	-2	0	0	0	0	92,0	92,0	92,0
22	2	0	0	0	0	93,5	89,4	91,5
23	0	-2	0	0	0	90,3	92,2	91,2
24	0	2	0	0	0	90,7	97,0	93,9
25	0	0	-2	0	0	95,5	96,5	96,0
26	0	0	2	0	0	96,5	95,3	95,9
27	0	0	0	-2	0	91,6	95,2	93,4
28	0	0	0	2	0	98,0	98,0	98,0
29	0	0	0	0	-2	97,6	97,7	97,7
30	0	0	0	0	2	95,5	96,4	95,9

Tabela 2A - Resultados originais para a clarificação do caldo de cana tratado com o polímero quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30) com as variáveis reais. Os valores representam duas repetições e a média para a redução de turbidez em porcentagem

Testes	pH	CP(mg/L)	TS(min)	VRL(rpm)	TRL(min)	Rep 1	Rep 2	Média
1	5,0	200,0	60,0	30,0	8,0	90,3	95,7	93,0
2	6,4	200,0	60,0	30,0	4,0	94,6	96,2	95,4
3	5,0	400,0	60,0	30,0	4,0	92,3	94,7	93,5
4	6,4	400,0	60,0	30,0	8,0	91,1	95,7	93,4
5	5,0	200,0	120,0	30,0	4,0	90,1	92,8	91,4
6	6,4	200,0	120,0	30,0	8,0	91,0	95,4	93,2
7	5,0	400,0	120,0	30,0	8,0	92,3	94,9	93,6
8	6,4	400,0	120,0	30,0	4,0	98,6	96,8	97,7
9	5,0	200,0	60,0	60,0	4,0	90,4	92,2	91,3
10	6,4	200,0	60,0	60,0	8,0	95,9	94,3	95,1
11	5,0	400,0	60,0	60,0	8,0	96,2	92,1	94,1
12	6,4	400,0	60,0	60,0	4,0	95,5	91,6	93,5
13	5,0	200,0	120,0	60,0	8,0	95,2	90,9	93,0
14	6,4	200,0	120,0	60,0	4,0	93,6	98,4	96,0
15	5,0	400,0	120,0	60,0	4,0	91,9	94,4	93,2
16	6,4	400,0	120,0	60,0	8,0	95,4	93,1	94,3
17	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	97,9	95,9	96,9
18	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	98,2	98,0	98,1
19	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	98,4	95,2	96,8
20	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	98,3	96,8	97,6
21	4,3	300,0	90,0	45,0	6,0	92,0	92,0	92,0
22	7,1	300,0	90,0	45,0	6,0	93,5	89,4	91,5
23	5,7	100,0	90,0	45,0	6,0	90,3	92,2	91,2
24	5,7	500,0	90,0	45,0	6,0	90,7	97,0	93,9
25	5,7	300,0	30,0	45,0	6,0	95,5	96,5	96,0
26	5,7	300,0	150,0	90,0	6,0	96,5	95,3	95,9
27	5,7	300,0	90,0	90,0	6,0	91,6	95,2	93,4
28	5,7	300,0	90,0	90,0	6,0	98,0	98,0	98,0
29	5,7	300,0	90,0	90,0	2,0	97,6	97,7	97,7
30	5,7	300,0	90,0	90,0	10,0	95,5	96,4	95,9

Tabela 3A - Resultados originais para a clarificação do caldo de cana tratado com o polímero quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30) com as variáveis codificadas. Os valores representam duas repetições e a média para a medida de cor, em absorbância a 512nm

Testes	pH	CP	TS	VRL	TRL	Rep 1	Rep 2	Média
1	-1	-1	-1	-1	1	0,113	0,076	0,095
2	1	-1	-1	-1	-1	0,083	0,067	0,075
3	-1	1	-1	-1	-1	0,101	0,085	0,093
4	1	1	-1	-1	1	0,100	0,090	0,095
5	-1	-1	1	-1	-1	0,130	0,142	0,136
6	1	-1	1	-1	1	0,107	0,086	0,097
7	-1	1	1	-1	1	0,102	0,077	0,090
8	1	1	1	-1	-1	0,058	0,059	0,059
9	-1	-1	-1	1	-1	0,092	0,115	0,104
10	1	-1	-1	1	1	0,067	0,108	0,088
11	-1	1	-1	1	1	0,064	0,095	0,080
12	1	1	-1	1	-1	0,089	0,094	0,092
13	-1	-1	1	1	1	0,075	0,140	0,108
14	1	-1	1	1	-1	0,120	0,063	0,092
15	-1	1	1	1	-1	0,102	0,079	0,091
16	1	1	1	1	1	0,065	0,092	0,079
17	0	0	0	0	0	0,069	0,082	0,076
18	0	0	0	0	0	0,068	0,067	0,068
19	0	0	0	0	0	0,044	0,088	0,066
20	0	0	0	0	0	0,050	0,070	0,060
21	-2	0	0	0	0	0,118	0,090	0,104
22	2	0	0	0	0	0,065	0,179	0,122
23	0	-2	0	0	0	0,118	0,139	0,129
24	0	2	0	0	0	0,130	0,058	0,094
25	0	0	-2	0	0	0,081	0,072	0,077
26	0	0	2	0	0	0,056	0,104	0,080
27	0	0	0	-2	0	0,092	0,070	0,081
28	0	0	0	2	0	0,060	0,053	0,057
29	0	0	0	0	-2	0,084	0,050	0,067
30	0	0	0	0	2	0,079	0,068	0,074

Tabela 4A - Resultados originais para a clarificação do caldo de cana tratado com o polímero quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30) com as variáveis reais. Os valores representam duas repetições e a média para a medida de cor, em absorbância a 512nm

Testes	pH	CP(mg/L)	TS(min)	VRL(rpm)	TRL(min)	Rep 1	Rep 2	Média
1	5,0	200,0	60,0	30,0	8,0	0,113	0,076	0,095
2	6,4	200,0	60,0	30,0	4,0	0,083	0,067	0,075
3	5,0	400,0	60,0	30,0	4,0	0,101	0,085	0,093
4	6,4	400,0	60,0	30,0	8,0	0,100	0,090	0,095
5	5,0	200,0	120,0	30,0	4,0	0,130	0,142	0,136
6	6,4	200,0	120,0	30,0	8,0	0,107	0,086	0,097
7	5,0	400,0	120,0	30,0	8,0	0,102	0,077	0,090
8	6,4	400,0	120,0	30,0	4,0	0,058	0,059	0,059
9	5,0	200,0	60,0	60,0	4,0	0,092	0,115	0,104
10	6,4	200,0	60,0	60,0	8,0	0,067	0,108	0,088
11	5,0	400,0	60,0	60,0	8,0	0,064	0,095	0,080
12	6,4	400,0	60,0	60,0	4,0	0,089	0,094	0,092
13	5,0	200,0	120,0	60,0	8,0	0,075	0,140	0,108
14	6,4	200,0	120,0	60,0	4,0	0,120	0,063	0,092
15	5,0	400,0	120,0	60,0	4,0	0,102	0,079	0,091
16	6,4	400,0	120,0	60,0	8,0	0,065	0,092	0,079
17	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	0,069	0,082	0,076
18	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	0,068	0,067	0,068
19	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	0,044	0,088	0,066
20	5,7	300,0	90,0	45,0	6,0	0,050	0,070	0,060
21	4,3	300,0	90,0	45,0	6,0	0,118	0,090	0,104
22	7,1	300,0	90,0	45,0	6,0	0,065	0,179	0,122
23	5,7	100,0	90,0	45,0	6,0	0,118	0,139	0,129
24	5,7	500,0	90,0	45,0	6,0	0,130	0,058	0,094
25	5,7	300,0	30,0	45,0	6,0	0,081	0,072	0,077
26	5,7	300,0	150,0	90,0	6,0	0,056	0,104	0,080
27	5,7	300,0	90,0	90,0	6,0	0,092	0,070	0,081
28	5,7	300,0	90,0	90,0	6,0	0,060	0,053	0,057
29	5,7	300,0	90,0	90,0	2,0	0,084	0,050	0,067
30	5,7	300,0	90,0	90,0	10,0	0,079	0,068	0,074

Tabela 5A - Resultados originais de duas repetições e a média dos valores °Brix inicial do caldo bruto e °Brix final do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_v (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30)

Testes	°Brix inicial			°Brix final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	18,0	20,0	19,0	18,5	19,2	18,9
2	19,4	19,8	19,6	18,5	19,0	18,8
3	20,3	20,6	20,5	19,0	19,0	19,0
4	20,3	20,4	20,4	18,7	18,8	18,8
5	20,0	20,2	20,1	19,1	19,2	19,2
6	20,0	20,2	20,1	18,8	19,0	18,9
7	19,0	20,2	19,6	17,8	18,4	18,1
8	20,2	20,4	20,3	19,1	19,2	19,2
9	20,2	20,2	20,2	19,3	19,4	19,4
10	20,8	19,4	20,1	19,0	18,2	18,6
11	20,5	20,6	20,6	18,6	19,0	18,8
12	20,0	20,4	20,2	19,2	19,4	19,3
13	19,8	21,0	20,4	19,1	19,4	19,3
14	20,0	20,6	20,3	18,7	19,2	19,0
15	20,2	20,6	20,3	18,5	18,2	18,4
16	19,8	20,2	20,0	18,1	18,2	18,2
17	21,0	19,8	20,4	18,4	18,2	18,3
18	20,0	20,2	20,1	18,4	18,8	18,6
19	20,4	21,2	20,8	19,2	19,2	19,2
20	19,0	20,0	19,5	18,4	18,8	18,6
21	20,2	20,2	20,2	18,6	18,8	18,7
22	18,3	19,8	19,1	17,7	18,2	18,0
23	20,3	21,0	20,7	19,2	20,2	19,7
24	20,8	20,0	20,4	18,3	17,8	18,1
25	20,0	20,0	20,0	18,3	18,2	18,3
26	20,6	20,4	20,5	19,2	19,2	19,2
27	20,0	21,0	20,5	19,2	19,6	19,4
28	20,3	20,6	20,5	19,3	19,0	19,2
29	19,2	20,0	19,6	18,7	19,2	19,0
30	20,2	19,4	19,8	18,5	18,0	18,3

Tabela 6A - Resultados originais de duas repetições e a média dos valores de pH inicial do caldo bruto e o pH final do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30)

Testes	pH inicial			pH final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	5,57	5,40	5,49	5,11	5,06	5,09
2	5,60	5,54	5,57	6,39	6,38	6,39
3	5,67	5,63	5,65	5,03	5,04	5,04
4	5,70	5,78	5,74	6,49	6,29	6,39
5	5,66	5,54	5,60	5,13	5,01	5,02
6	5,65	5,54	5,60	6,36	6,36	6,36
7	5,62	5,54	5,58	5,00	5,03	5,02
8	5,50	5,50	5,50	6,34	6,44	6,39
9	5,51	5,63	5,57	5,05	5,08	5,07
10	5,73	5,81	5,77	6,35	6,43	6,39
11	5,74	5,70	5,72	5,06	5,08	5,07
12	5,85	5,63	5,74	6,30	6,27	6,29
13	5,50	5,55	5,53	5,10	5,09	5,10
14	5,82	5,60	5,71	6,28	6,30	6,29
15	5,83	5,57	5,75	5,00	5,06	5,03
16	5,5	5,65	5,58	6,27	6,15	6,21
17	5,63	5,64	5,64	5,79	5,87	5,83
18	5,62	5,56	5,59	5,77	5,75	5,76
19	5,60	5,70	5,65	5,75	5,72	5,74
20	5,70	5,69	5,70	5,71	5,74	5,73
21	5,45	5,62	5,54	4,34	4,40	4,37
22	5,80	5,61	5,71	6,93	6,91	6,92
23	5,71	5,51	5,61	5,55	5,82	5,69
24	5,54	5,61	5,58	5,71	5,73	5,72
25	5,71	5,64	5,68	5,75	5,77	5,76
26	5,60	5,69	5,65	5,67	5,81	5,74
27	5,45	5,58	5,52	5,62	5,75	5,69
28	5,68	5,65	5,67	5,67	5,74	5,71
29	5,56	5,57	5,57	5,66	5,78	5,72
30	5,64	5,58	5,61	5,74	5,76	5,75

Tabela 7A - Resultados originais de duas repetições e a média da Pol aparente inicial do caldo bruto e a Pol aparente final do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30). Pol dada em % de sacarose aparente em peso

Testes	Pol inicial			Pol final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	14,64	18,05	16,35	14,95	18,44	16,70
2	17,21	18,21	17,71	16,59	17,67	17,13
3	17,28	19,10	18,19	17,28	17,67	17,48
4	17,59	17,59	17,59	17,28	17,04	17,16
5	17,98	17,98	17,98	17,67	17,67	17,67
6	17,59	18,36	17,98	16,82	17,67	17,25
7	16,51	17,59	17,05	15,47	16,82	16,15
8	18,51	18,98	18,75	18,37	18,06	18,22
9	18,36	18,36	18,36	18,44	18,44	18,44
10	18,43	17,53	17,98	18,13	16,82	17,48
11	18,36	19,10	18,73	16,97	17,67	17,32
12	17,67	18,44	18,06	18,06	18,44	18,25
13	17,90	19,05	18,48	17,67	18,44	18,06
14	17,98	19,67	18,83	16,59	18,44	17,52
15	17,59	18,75	18,17	17,43	17,73	17,58
16	18,05	17,98	18,02	16,36	16,97	16,67
17	19,05	16,82	17,94	17,98	15,72	16,85
18	17,59	18,76	18,18	15,87	17,67	16,77
19	18,36	19,81	19,09	18,44	18,90	18,67
20	15,81	18,76	17,29	16,2	17,67	16,94
21	18,36	18,36	18,36	17,59	17,67	17,63
22	16,20	18,36	17,28	15,47	17,28	16,38
23	18,05	19,49	18,77	17,28	19,49	18,39
24	18,82	17,98	18,40	17,82	16,66	17,24
25	17,59	17,54	17,57	16,85	16,97	16,91
26	18,59	18,36	18,48	17,67	17,67	17,67
27	18,36	19,10	18,73	17,51	18,67	18,09
28	18,36	18,98	18,67	18,44	17,67	18,06
29	17,04	18,36	17,70	17,12	17,67	17,40
30	18,36	17,67	18,02	17,67	17,40	17,54

Tabela 8A - Resultados originais de duas repetições e a média da Pureza aparente inicial do caldo bruto e a Pureza aparente final do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30). Pureza aparente dada em porcentagem

Testes	Pureza inicial			Pureza final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	81,33	90,25	85,79	83,99	96,04	90,02
2	88,71	91,97	90,34	92,17	93,00	92,59
3	85,12	92,72	88,92	90,95	93,00	91,98
4	86,65	86,23	86,44	93,41	90,64	92,03
5	89,90	89,01	89,46	93,00	92,03	92,52
6	87,95	90,89	89,42	90,92	93,00	91,96
7	86,89	87,08	86,99	89,94	91,41	90,68
8	91,63	93,04	92,34	96,68	94,06	95,37
9	90,89	90,89	90,89	96,04	95,05	95,55
10	88,61	89,85	89,23	91,57	92,42	92,00
11	89,56	92,72	91,14	93,24	93,00	93,12
12	88,35	90,39	89,37	95,05	95,05	95,05
13	90,40	90,71	90,56	93,99	95,05	94,52
14	89,90	95,49	92,70	91,15	96,04	93,60
15	87,08	91,91	89,50	92,71	97,42	95,07
16	91,16	89,01	90,09	90,89	93,24	92,07
17	90,71	84,95	87,83	96,67	86,37	91,52
18	87,95	92,87	90,41	88,17	93,99	91,08
19	90,00	93,44	91,72	96,04	98,44	97,24
20	83,21	93,80	88,51	90,00	93,99	92,00
21	90,89	90,89	90,89	95,60	93,99	94,80
22	88,52	92,73	90,63	89,94	94,95	92,45
23	88,92	92,81	90,87	94,95	96,49	95,72
24	90,48	89,90	90,19	94,79	93,60	94,20
25	87,95	87,70	87,83	92,08	93,24	92,66
26	90,24	90,00	90,12	92,03	92,03	92,03
27	91,80	90,95	91,38	93,14	95,26	94,20
28	90,44	92,14	91,29	94,08	93,00	93,54
29	88,75	91,80	90,28	94,07	92,03	93,05
30	90,89	91,08	90,99	93,00	96,67	94,84

Tabela 9A - Resultados originais de duas repetições e a média dos Açúcares redutores inicial do caldo bruto e os Açúcares redutores do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30). Açúcares redutores (glicose em g/100 mL)

Testes	Açúcares redutores inicial			Açúcares redutores final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	1,101	0,521	0,811	1,089	0,503	0,796
2	0,476	0,426	0,451	0,456	0,408	0,432
3	0,426	0,352	0,389	0,392	0,310	0,351
4	0,471	0,601	0,536	0,392	0,563	0,478
5	0,754	0,544	0,649	0,726	0,538	0,632
6	0,710	0,768	0,739	0,685	0,707	0,696
7	1,089	0,681	0,885	0,942	0,628	0,785
8	0,891	0,377	0,634	0,784	0,327	0,556
9	0,797	0,503	0,650	0,742	0,460	0,601
10	0,356	0,715	0,536	0,306	0,641	0,474
11	0,450	0,551	0,501	0,410	0,530	0,470
12	0,576	0,279	0,428	0,480	0,264	0,372
13	0,563	0,441	0,502	0,544	0,413	0,479
14	0,980	0,350	0,665	0,916	0,316	0,616
15	0,942	0,395	0,669	0,748	0,380	0,564
16	1,307	0,594	0,951	0,867	0,570	0,719
17	0,245	1,101	0,673	0,233	1,021	0,627
18	1,153	0,551	0,852	0,990	0,513	0,752
19	0,671	0,348	0,510	0,653	0,306	0,480
20	1,021	0,445	0,733	0,933	0,410	0,672
21	0,676	0,672	0,674	0,653	0,609	0,631
22	0,980	0,641	0,811	0,831	0,613	0,722
23	0,400	0,344	0,372	0,384	0,316	0,350
24	0,530	0,594	0,562	0,454	0,570	0,512
25	0,980	0,803	0,892	0,784	0,721	0,753
26	0,563	0,891	0,727	0,534	0,838	0,686
27	0,613	0,250	0,432	0,541	0,241	0,391
28	0,478	0,357	0,418	0,377	0,331	0,354
29	0,907	0,672	0,790	0,817	0,587	0,702
30	0,436	0,560	0,498	0,408	0,536	0,472

Tabela 10A - Resultados originais de duas repetições e a média da medida de turbidez inicial do caldo bruto e a turbidez final do caldo clarificado com quitosana do planejamento de experimento utilizando o fatorial fracionado 2^{5-1}_V (testes 1 a 16) e ponto central (testes 17 a 20) acrescido do fatorial estrela rotacional (testes 20 a 30). Turbidez dada em NTU

Testes	Turbidez inicial			Turbidez final		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1	727,0	1028,0	878,0	70,3	44,1	57,2
2	916,0	1000,0	958,0	49,6	37,8	43,7
3	954,0	1005,0	980,0	73,5	53,4	63,5
4	896,0	950,0	923,0	79,6	40,7	60,2
5	794,0	895,0	845,0	78,6	64,6	71,6
6	880,0	987,0	934,0	79,0	45,8	62,4
7	893,0	1000,0	947,0	68,9	51,3	60,1
8	1049,0	883,0	966,0	15,0	28,1	21,6
9	856,0	1000,0	928,0	82,6	78,0	80,3
10	1000,0	904,0	952,0	41,1	51,3	46,2
11	902,0	804,0	853,0	34,7	63,4	49,1
12	866,0	1010,0	938,0	39,4	84,9	62,2
13	1038,0	1021,0	1030,0	50,0	93,0	71,5
14	967,0	952,0	960,0	62,3	15,7	39,0
15	850,0	880,0	865,0	68,5	49,6	59,1
16	1004,0	952,0	978,0	46,2	65,5	55,9
17	833,0	915,0	874,0	17,6	37,9	27,8
18	818,0	925,0	872,0	14,6	18,9	16,8
19	987,0	938,0	963,0	15,4	44,9	30,2
20	1000,0	951,0	976,0	17,2	30,2	23,7
21	1003,0	1000,0	1002,0	80,6	79,6	80,1
22	862,0	820,0	841,0	55,9	87,0	71,5
23	833,0	834,0	834,0	81,0	65,1	73,1
24	865,0	916,0	891,0	80,4	27,3	53,9
25	879,0	1059,0	969,0	39,4	36,7	38,1
26	1024,0	842,0	933,0	35,9	39,2	37,6
27	1000,0	1045,0	1023,0	83,9	50,0	67,0
28	865,0	1023,0	944,0	17,2	20,7	19,0
29	783,0	997,0	890,0	18,7	22,9	20,8
30	852,0	832,0	842,0	38,6	29,9	34,3