



COMPARAÇÃO ENTRE O DESEMPENHO DO EXTRATO DE TANINO DE ACÁCIA NEGRA E O DA QUITOSANA COMO AUXILIAR DE CLARIFICAÇÃO DE CALDO DE CANA

R. B. DA SILVA¹, I. R. LEITE¹, M. M. LUIZE¹ e R. D. BARBOSA²

¹ Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos
E-mail para contato: inacioramosleite@yahoo.com.br

RESUMO – A clarificação do caldo de cana é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de açúcar com efeitos sobre a qualidade e rendimento do produto final. Atualmente, na indústria brasileira, está consolidada a utilização de ácido fosfórico e do gás anidrido sulfuroso, este último, contudo, sempre foi muito questionado por questões ambientais e por causar reações adversas à saúde em pessoas sensíveis aos sulfitos. Por essas razões, novos agentes de clarificação vêm sendo estudados como possíveis opções. Neste contexto, este trabalho se propôs a investigar o desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra e da quitosana, dois compostos naturais, na clarificação de caldo voltada para fabricação de açúcar. Os resultados obtidos mostraram que tanto o tanino como a quitosana foram capazes de diminuir a cor e a turbidez do caldo tratado, apresentando resultados melhores do que os observados nos tratamentos convencionais realizados neste estudo. A atuação do tanino como auxiliar de clarificação resultou em maior remoção de cor (34%) quando comparada com a remoção observada nos tratamentos realizados com a quitosana (4,5%). Por outro lado, obteve-se maior remoção de turbidez utilizando-se a quitosana (99,92%) do que o tanino (93,3%).

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo, representando cerca de 20% do açúcar produzido e 40% do açúcar exportado, conforme dados da FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019). Na fabricação deste produto, o processo de clarificação do caldo de cana é uma das etapas mais importantes, posto que uma boa clarificação surte efeitos altamente benéficos na qualidade e rendimento do produto final. Grande parte dos processos de fabricação de açúcar em operação no Brasil, principalmente aqueles voltados à produção de açúcar branco, realizam a clarificação por meio de processos de separação auxiliados por insumos químicos alcalinos, oxidantes e agentes floclulantes, os quais são fundamentais para a obtenção de um açúcar de qualidade (Rein, 2007). Na prática, está consolidada na indústria brasileira a utilização de ácido fosfórico e do gás anidrido sulfuroso como auxiliares do processo de clarificação (Albuquerque, 2011). Caldos com alto teor de P_2O_5 clarificam com mais facilidade, pois sua presença precipita parte dos coloides e das matérias corantes presentes no meio (Baikow, 1982; Marques; Marques; Tasso Júnior,



2001). O anidrido sulfuroso, por sua vez, quando absorvido pelo caldo, atua como um forte agente redutor sobre substâncias corantes do caldo, reduzindo sua cor. Além disso, o SO_2 inibe a formação de compostos coloridos e aumenta a velocidade de sedimentação nos decantadores (Rodríguez, 2009).

Além dos insumos químicos normalmente utilizados pela indústria açucareira no Brasil, outros agentes vêm sendo estudados e apresentados como possíveis opções. Peróxido de hidrogênio, aluminatos de sódio, ozônio, dióxido de carbono, dentre tantos outros compostos vem sendo testados em laboratório e industrialmente (Albuquerque, 2011; Hamerski; Aquino; Ndiaye, 2011; Madho; Davis, 2008). No entanto, pouco se evoluiu, considerando que o setor açucareiro, em sua grande maioria, encontra-se refém do tradicional processo de sulfitação do caldo para fabricação de açúcar branco (Albuquerque, 2011) que sempre foi muito questionado por causar reações adversas à saúde em pessoas sensíveis aos sulfitos (Favero; Ribeiro; Aquino, 2011).

Nos últimos anos muitos trabalhos relacionados a processos utilizando taninos e quitosana como auxiliar de coagulação e floculação têm sido publicados, ainda que nenhum aplicado ao caldo ou xarope de cana-de-açúcar. Taninos são compostos naturais, com habilidade de se combinar com proteínas, alcaloides e outros polímeros, sendo muito utilizados na indústria coureira, no tratamento de água e efluentes, entre tantas outras aplicações. Seu bom desempenho como auxiliar de coagulação e floculação em diferentes áreas tem chamado a atenção. A quitosana pode ser obtida por meio de desacetilação da quitina por meio de álcalis. Este polímero desperta elevado interesse econômico, visto que a quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza. Em decorrência disso, uma série de trabalhos tem sido realizado empregando a quitosana como adsorvente para remoção de metais, corantes e fenóis de efluentes industriais (Juang *et al.*, 1997; Rhee *et al.*, 1998; Kimura *et al.*, 1999). Uma outra aplicação para este polímero é atuar como polieletrólito catiônico na coagulação da matéria coloidal de água potável (Huang; Chen, 1996 *apud* Spinelli, 2001).

Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo avaliar o extrato de tanino de Acácia Negra e a quitosana, dois compostos naturais, como agentes auxiliares de clarificação do caldo de cana. Este estudo avaliou os resultados obtidos na aplicação destes insumos em diferentes dosagens através de experimentos de bancada, e seus desempenhos foram comparados a fim de se determinar o que apresentou melhor resultado quanto a remoção de cor e turbidez do caldo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matéria-Prima e Auxiliares de Clarificação

Caldo de cana: Os ensaios de clarificação foram realizados com caldo extraído em modelo do tipo engenho (Engenho B12 Alto Inox, fabricado por Botini®). A cana, previamente limpa, foi moída com casca, e o caldo obtido foi resfriado e utilizado no dia seguinte. Foram utilizados dois lotes de caldo, sendo um deles para a clarificação com extrato de tanino, e o outro para a clarificação com a quitosana.



Agentes clarificantes: Utilizou-se ácido fosfórico com 85% de pureza analítica (Synth, Diadema, SP) no preparo de solução aquosa de ácido fosfórico 10% (v/v). O leite de cal utilizado na etapa de caleagem foi preparado a partir de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de pureza analítica (Synth, Diadema, SP) e água deionizada, na concentração de 86 g/L (7 °Baumé). Utilizou-se o floculante Flonex 9076 SI, fornecido pela Skills Química (Guarulhos, SP), preparado a 0,5 g/L com tempo de hidratação de 150 minutos. O extrato de tanino de Acácia Negra utilizado foi fornecido pela Tanac (Montenegro, RS) e preparado a 50 g/L com 60 minutos de leve agitação. A solução de quitosana foi preparada a uma concentração de 10 g/L em solução de ácido acético 5% (v/v), com tempo de agitação de 5 horas para diluição completa.

2.2. Procedimento para Clarificação e Análises

Ensaio de clarificação de caldo: Ajustou-se o teor de sólidos solúveis do caldo para 16,5 °Brix, valor médio apresentado nos processos de fabricação de açúcar (Rein, 2007). Em seguida, realizou-se a fosfatação dosando-se 100 ppm de P_2O_5 . Logo após, nos ensaios utilizando-se o extrato de tanino, foram adotadas as dosagens de 0, 300, 400 e 500 ppm, valores selecionados com base em resultados obtidos em trabalhos anteriores (Leite, 2019). Os caldos tratados com quitosana receberam as dosagens de 0, 300, 450 e 600 ppm, estabelecidas em ensaios preliminares. Para a caleagem, adicionou-se leite de cal até atingir o pH 7,3. Aqueceu-se o caldo até a ebulição, por meio de resistência elétrica, sob agitação, mantido nesta temperatura por 2 minutos. Em um béquer, foi adicionada, previamente, a dosagem de 3 ppm de floculante e, em seguida, 1.000 mL de caldo em ebulição foram transferidos para este recipiente tomando o cuidado de adicioná-lo pelas paredes do mesmo, evitando-se a aeração. Após a floculação, o conteúdo do béquer foi transferido para uma proveta tomando os mesmos cuidados para evitar a aeração. Após 20 minutos, o sobrenadante foi retirado para ser analisado quanto a cor e turbidez conforme metodologia proposta pelo Manual de Controle Químico da Fabricação de Açúcar do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC, 2011). Estes métodos analíticos, por sua vez, baseiam-se nas metodologias recomendadas pela ICUMSA – International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade do caldo clarificado obtido nos ensaios de clarificação com extrato de tanino e quitosana foi avaliada com base na cor e turbidez (Tabela 1). O caldo bruto utilizado na clarificação com extrato de tanino apresentou 15.010 UI de cor e 129,6 NTU de turbidez, enquanto o caldo empregado na clarificação com a quitosana apresentou cor de 19.960 UI e turbidez de 518 NTU.

O extrato de tanino como auxiliar de clarificação proporcionou redução na cor para valores entre 9870 e 10.136 UI, com remoção de 32,3 a 34%, enquanto o caldo tratado sem tanino (0 ppm), apresentou 23,8% de cor removida. Para a turbidez, observou-se queda para valores entre 8,7 e 14,5 NTU, o que representa remoção de 88,8 a 93,3%. O resultados mostraram que o aumento da dosagem de tanino aumentou a remoção de turbidez até a dosagem de 400 ppm. A utilização da quitosana como auxiliar de clarificação proporcionou redução na cor para valores entre 19.061 e 19.261 UI, com remoção de 3,5 a 4,5%. Para a



turbidez, observou-se queda para valores entre 0,43 e 1,75 NTU, o que representa remoção de 99,66 a 99,92%. Com base nos resultados, nota-se que a aplicação do extrato de tanino como auxiliar de clarificação se mostrou mais efetiva na remoção de cor, enquanto a quitosana apresentou resultados melhores quanto ao percentual de remoção de turbidez.

Tabela 1 – Resultados para cor e turbidez obtidos nos ensaios de clarificação.

Tanino (ppm)	Cor (UI)	Remoção de cor (%)	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)
0	11.437	23,8	94,1	27,4
300	9.904	33,7	14,5	88,8
400	9.870	34,0	9,1	93,0
500	10.136	32,3	8,7	93,3
Quitosana (ppm)	Cor (UI)	Remoção de cor (%)	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)
0	19.960	0	11,40	97,80
300	19261	3,5	1,22	99,76
450	19.061	4,5	1,75	99,66
600	19.161	4	0,43	99,92

Os resultados obtidos no presente estudo demonstram bom desempenho do extrato de tanino na remoção de cor e turbidez quando comparados com processos de clarificação alternativos citados na literatura. Embora a utilização da quitosana tenha proporcionado menor remoção de cor, sua remoção de turbidez foi maior do que a de outros processos de clarificação, cujos resultados vem sendo publicados nos últimos anos. Hamerski, Aquino e Ndiaye (2011), realizando ensaios de clarificação de caldo por carbonatação, obtiveram seus melhores resultados de remoção de turbidez aplicando o processo de carbonatação em pH 9,0, alcançando 88,56% de remoção de turbidez. Seus melhores resultados para remoção de cor foram obtidos em pH 8,0, condição em que se removeu 66,57% da cor do caldo. Moreno, Oliveira e Barros (2012), estudando a clarificação de caldo de cana com a adição de 60 ppm de policloreto de alumínio, como agente auxiliar de clarificação, e, caleagem (com hidróxido de cálcio) realizada a 65 ° C até pH 8,0, proporcionou uma redução de 78,3% na turbidez e 46,7% na cor. Pulzatto (1995), em estudo da ação conjunta de P₂O₅ e SO₂ na clarificação de caldo de cana, observou redução de 27,9% de cor e 43,7% de turbidez clarificando caldo bruto com teor natural de 80 mg P₂O₅/L utilizando dosagem de 100 mg SO₂/L de caldo.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que o caldo clarificado com o auxílio do extrato de tanino de Acácia Negra apresentou valores de cor significativamente melhores do que os alcançados pela quitosana e por outros tratamentos citados na literatura, incluindo tratamentos convencionais. Nas condições estudadas, a quitosana apresentou maior percentual de remoção de turbidez que o extrato de tanino. Propõe-se a continuação do estudo visando avaliar outras condições de aplicação (pH, dosagem de floculante, teor de P₂O₅) para o tanino e a quitosana na clarificação de caldo de cana.



5. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F. M. Processo de fabricação do açúcar. 3. ed. Recife: Ed. Universitária da Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 447 p.
- BAIKOW, V. E. Manufacture and refining of raw cane sugar. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1982. 588 p.
- CTC. Manual de controle químico da fabricação de açúcar. Piracicaba, 2011.
- FAOSTAT. Data. FAOSTAT. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Acesso em: 27 jan. 2019.
- FAVERO, D. M.; RIBEIRO, C. S. G.; AQUINO, A. D. Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população. *Segurança Alimentar e Nutricional*, v.18, n.1, p. 11-20, 2011.
- HAMERSKI, F.; AQUINO, A. D.; NDIAYE, P. M. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação – ensaios preliminares. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v.33, n.3, p. 337-341, 2011.
- JUANG, R. S.; TSENG, R. L., WU, F. C. J. Adsorption Behavior of Reactive from Aqueous Solution on Chitosan. *Chem. Tech. Biotechnol*, v. 70, p. 391, 1997.
- KIMURA, I. Y.; GONÇALVES, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÀVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 65, p. 1-7, 1999.
- LEITE, I. R. Avaliação e otimização do desempenho do extrato de tanino de Acácia Negra na clarificação de caldo e xarope de cana para fabricação de açúcar. 2019. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2019.
- MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; TASSO JÚNIOR, L. C. Tecnologia do açúcar: Produção e Industrialização da Cana-de-Açúcar. Jaboticabal: Funesp, 2001. 170 p.
- MADHO, S.; DAVIS, S. B. Review of proven technologies available for the reduction of raw sugar colour. *Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.*, v. 81, p. 165 – 183, 2008.
- MORENO, R. M. C.; OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D. Comparison between microfiltration and addition of coagulating agents in the clarification of sugar cane juice. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v.34, n.4, p.413-419, Oct – Dec. 2012.
- PULZATTO, M. E. Ação do fósforo e enxofre na clarificação por sulfo-defecação do caldo de cana-de-açúcar. 1995. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.



REIN, P. Cane Sugar Engineering. Berlin: Bartens, 2007.

RHEE, J. S.; JUNG, M. W.; PAENG, K. J. Evaluation of Chitin and Chitosan as a Sorbent for the Preconcentration of Phenol and Chlorophenols in Water. Analytical Sciences, v. 14, p. 1089, 1998.

SPINELLI, V. A.; SENS, M. L.; FÁVERE, V. T. Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, n. 21, 2001, cidade: ABES.I-097