



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



OTIMIZAÇÃO DA COR DO AÇÚCAR UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS E O SOFTWARE GAMS

A.T. SANTOS¹, R.O. FARIAS¹ e J.I. SOLETTI¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: alefts.eq@gmail.com

RESUMO –Na indústria brasileira existe a dificuldade na produção de açúcar com baixa coloração, principalmente devido ao uso da variedade de cana-de-açúcar RB 92579. A mistura de caldos com diferentes propriedades pode ser aplicada em indústrias para se utilizar caldos que tenham uma cor escura de modo que o aumento de cor proveniente de uma variedade possa ser compensado pela adição de um caldo com uma cor menor. Nesse trabalho foram utilizados os softwares Statistica e GAMS (General Algebraic Modeling System) para a modelagem das misturas e sua otimização, respectivamente, a fim de aumentar a lucratividade e competitividade de indústrias de açúcar. Para a modelagem das misturas foi utilizado o planejamento centroide-simplex em duplicata com triplicata no ponto central. Os dados foram ajustados por modelos lineares ou quadráticos, de acordo com a análise de variância (ANOVA) e testes F. Na otimização, a função objetivo foi a minimização do custo com o uso de diferentes variedades de cana-de-açúcar. Os parâmetros estudados foram cor ICUMSA, pH e brix. As restrições ao problema foram buscadas na literatura. No trabalho observou-se um comportamento linear das variáveis cor ICUMSA e pH, onde todos os termos do modelo foram significativos. Foi observado um comportamento quadrático para o brix da mistura, onde um dos termos quadráticos não foi significativo. O estudo de caso realizado demonstra a aplicabilidade dessa metodologia para a otimização de misturas de caldos para a produção de açúcar.

1. INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros de qualidade mais importantes na indústria açucareira é a cor, sendo sua remoção de suma importância para a comercialização de açúcar, o que geralmente necessita de procedimentos de alto custo, não importando o método de clarificação aplicado. A cor é resultante da mistura de diversos compostos que formam uma mistura heterogênea complexa e sua remoção é feita principalmente pelo processo de clarificação do caldo. Este processo de purificação tem como objetivo um caldo mais claro, límpido e brilhante, sendo realizado principalmente através da sulfitação, técnica que envolve a adição de dióxido de enxofre gasoso e cal. Outros processos têm sido estudados como alternativas para este método, tais como: carbonatação, uso de elétrons acelerados e ozonização (Corrêa, 2016; Jansen, 2009).



Havendo na indústria mais de uma variedade de cana-de-açúcar disponível para a moagem, pode-se otimizar a produção para que misturas de variedades com alto teor de cor possam ser compensadas pelo uso de uma variedade com uma menor cor. Assim, o caldo resultante da mistura tende a ficar com uma melhor qualidade, sendo reduzido o consumo de químicos na clarificação e obtida uma melhor cor no açúcar final. A fim de analisar os efeitos de mistura, foi estudado por Schlumbach *et al.* (2017) a produção de açúcar a partir de mistura de caldos de cana e beterraba, variando a porcentagem do caldo proveniente da beterraba de 20% até o caldo somente de beterraba (100%). Foram formulados dois modelos para analisar a cor do açúcar a partir da mistura dos caldos: um que assumiu que os colorantes da beterraba e da cana se comportam completamente independentemente e o outro que assumiu a combinação linear de fatores de conversão para cor.

Parâmetros também importantes para a avaliação da qualidade da cana-de-açúcar são o pH e o brix de seu caldo. O pH varia geralmente de 4,8 a 5,5, sendo essa acidez removida industrialmente nos processos convencionais de clarificação através da adição de álcalis como o leite de cal, que forma compostos insolúveis, retirados em posteriores processos de decantação e filtração. Já o brix é uma medida essencial para indústrias sucroalcooleiras, em que mede a porcentagem de sólidos solúveis (em massa) em uma solução contendo principalmente sacarose através de um aparelho denominado refratômetro (Ribeiro *et al.* 1999).

A técnica de planejamento experimental de misturas consiste na obtenção de um modelo para descrever como as propriedades de interesse variam em função da composição da mistura. Faz-se um planejamento experimental especificando as composições das misturas a serem estudadas, há o ajuste do modelo avaliado aos resultados experimentais e comparação com modelos alternativos. O número de pontos experimentais a serem testados depende não só do número de componentes da mistura, mas também do grau do polinômio que se deseja ajustar à superfície de resposta. Para a combinação de número de fatores e grau do polinômio a ser ajustado, tem-se como alternativa um método específico denominado {q,m} - Simplex-lattice. Alternativamente, há também o planejamento simplex-centróide que considera além dos pontos nos vértices do espaço Simplex, os pontos centroides de menor dimensão contidos mesmo (arestas, faces, etc.) (Nunes, 1998).

Uma das principais ferramentas para otimização em indústrias é o software GAMS (General Algebraic Modeling System), o qual possui um sistema de modelagem de alto nível para programação matemática e otimização, facilitando a resolução do problema de se obter cores baixas na produção de açúcar. A variedade de cana RB 92579 apesar de aumentar a produtividade das usinas, tem um caldo muito escuro, o que faz com que seja dificultada a produção de açúcar com cor baixa. Com isso, este trabalho buscou fornecer uma ferramenta que pudesse ser utilizada para se otimizar o caldo utilizado para produção de um açúcar mais claro utilizando o planejamento experimental de misturas e otimização no GAMS.

2. METODOLOGIA

Para o estudo da otimização do caldo, utilizado na produção de açúcar através da utilização de diferentes variedades de cana-de-açúcar, foi feito um estudo de caso com as variedades SP791011 (1), RB863129 (2) e RB867515 (3). Foram realizadas as extrações do

caldo para cada uma das amostras e avaliados os seguintes parâmetros do caldo: cor ICUMSA, brix e pH. Foi medido o brix da amostra diluída com o pH ajustado para $7,0 \pm 0,05$ por NaOH 0,05N e logo após, foram filtradas a vácuo com pré-filtros de microfibra de vidro e membranas de nitrato de celulose para assim obter as leituras de Transmitância (%T) utilizando o espectrofotômetro. A análise de cor ICUMSA foi feita pelo método GS2/3-9 de 2005 da ICUMSA Methods Book descrito por Corrêa (2016), como mostrado na Equação 1, em que Brix representa o percentual de sólidos solúveis totais da amostra diluída, Brix_C o percentual de sólidos solúveis na amostra diluída com pH corrigido, %T a transmitância lida a 420 nm e Brix₀ é a leitura de sólidos solúveis na amostra original.

$$\text{Cor ICUMSA (420nm)} = \left[\frac{(2 - \log_{10} \%T) \cdot 1000}{\left(1 + \left(\left(\text{Brix}_0 \cdot \frac{200 + \text{Brix}_C}{5400} \right) \cdot \left(\frac{\text{Brix}_C}{\text{Brix}_0} \right) \right) \right) \cdot \frac{\text{Brix}}{100}} \right] \quad (1)$$

A cor ICUMSA, o pH e o brix foram determinados para cada caldo individualmente e logo após foram feitas misturas de cada caldo nas mesmas proporções para se estudar o comportamento das propriedades na mistura. Foram feitas misturas binárias com 10 mL de cada caldo (Caldo 1 + Caldo 2; Caldo 1 + Caldo 3; Caldo 2 + Caldo 3) e uma mistura ternária (Caldo 1 + Caldo 2 + Caldo 3). As amostras foram agitadas vigorosamente durante 30s de modo a garantir uma mistura uniforme e as análises foram feitas todas em duplicata, mas em triplicata no ponto central das misturas de dois caldos. Os dados obtidos foram ajustados por modelos lineares (ML) e quadráticos (MQ) utilizando o *Software Statistica*. A partir dos resultados de dois testes F foram escolhidos os melhores modelos para utilização na otimização.

Para a formulação do problema de otimização, foram utilizadas as restrições definidas por Nazmi *et al*, 2014 e Ribeiro *et al*, 1999, os quais consideraram o pH no intervalo de 4,8 a 5,5 e o Brix entre 7,6 e 22,2. A função objetivo utilizada foi a minimização do custo para o uso de cada uma das três variedades de cana, tendo como variável independente a fração volumétrica dos caldos na mistura (x_i). Na Equação 2 o custo_f representa o custo final da cana utilizada para produzir a mistura, custo_i o custo da cana-de-açúcar para cada variedade na mistura e x_i a porcentagem de cada variedade na mistura.

$$\text{custo}_f = \sum_{i=1}^3 \text{custo}_i x_i \quad (2)$$

Utilizando os modelos de mistura obtidos e as restrições encontradas na literatura, desenvolveu-se um algoritmo em GAMS. Foi utilizado o solver CONOPT disponível em sua biblioteca, o qual possui um método rápido de encontrar uma solução adequada para modelos com poucos graus de liberdade, para se obter os percentuais de caldo que devem ser misturados para se obter açúcar VHP (Very High Polarization) de diversas cores levando em consideração que aproximadamente 92,5% da cor do caldo da cana-de-açúcar é removida durante a produção de açúcar VHP (LOPES, 2016).

Para o custo de cada variedade foi considerado o preço da cana no Brasil que é calculado através do produto entre a quantidade de açúcares totais recuperáveis (ATR) presentes na amostra no período da safra 2016/2017 até o final de janeiro de 2017 para a indústria onde o estudo foi realizado (kg/ton) e o índice médio fornecido pelo Sindicato da Indústria do Açúcar e do Alcool no Estado de Alagoas (Sindaçúcar-AL) para o mesmo período (R\$/kg), onde os seguintes valores foram obtidos: R\$ 100,1133/ton para a variedade 1, R\$ 97,4500/ton para a variedade 2 e R\$ 90,4140/ton para a variedade 3.



3. RESULTADOS

3.1. Análises e Estudo das Propriedades das Misturas

Através dos métodos utilizados na obtenção das propriedades dos caldos, foram obtidos valores mostrados na Tabelas 1 em que é notado a influência da baixa coloração da variedade 1 na redução da coloração quando presente nas misturas binárias. Apesar da variedade 1 apresentar baixa coloração e alto teor de sólidos solúveis (brix) em relação as demais, o custo associado a esse caldo é maior.

Tabela 1 - Dados para os caldos por variedade, para misturas binárias (1/2+1/2) e ternária (1/3+1/3+1/3).

Variedades/Misturas	pH	Brix _{Caldo} (%)	Cor INCUMSA (U.I)
(1)	4,880 ± 0,039	23,24 ± 0,548	9752,5 ± 490,9
(2)	4,915 ± 0,029	20,065 ± 0,500	13152,5 ± 485,1
(3)	4,635 ± 0,225	22,615 ± 0,891	10428,0 ± 537,0
(1) e (2)	4,873 ± 0,064	20,720 ± 0,063	12035,6 ± 106,5
(1) e (3)	4,720 ± 0,088	22,246 ± 0,979	10583,0 ± 935,1
(2) e (3)	4,833 ± 0,045	21,080 ± 0,985	11814,6 ± 934,3
(1) , (2) e (3)	4,79 ± 0,020	21,55 ± 0,039	11073,5 ± 196,0

Através da implementação dos dados no *Software Statistica*, foram obtidos o primeiro teste F (MQ_R/MQ_r), o valor de F tabelado para o modelo num intervalo de confiança de 95%, o coeficiente de determinação (R^2), o grau de liberdade do modelo (ν_R) e o grau de liberdade dos resíduos do modelo (ν_r), os quais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 2 - Teste F para o modelo

Propriedade	Modelo	MQ_R/MQ_r	ν_R	ν_r	$F_{R,r} (95\%)$	R^2
Cor	ML	74,40	2	14	3,74	0,914
	MQ	2,42	3	11	3,59	0,948
Brix	ML	38,14	2	14	3,74	0,845
	MQ	6,10	3	11	3,59	0,942
pH	ML	14,95	2	14	3,74	0,681
	MQ	1,00	3	11	3,59	0,749

Pode-se observar na Tabela 2 que nesse primeiro teste, o modelo linear é o único significativo para a cor e o pH enquanto que para o brix ambos os modelos são significativos, visto um maior valor de F. Observa-se também coeficientes de determinação altos para os modelos de cor e brix e baixos para os modelos de pH. Já no segundo teste F, mostrado na Tabela 3, pode-se observar que ambos os modelos para a cor apresentam falta de ajuste ($F_2 > F_{faj,ep}$). Para o brix, o modelo quadrático se ajustou melhor e para o pH ambos os modelos se apresentaram bem ajustados. Assim, foi escolhido o modelo linear para representar a coloração da mistura por possuir um alto valor de F no primeiro teste e um menor valor de F no segundo teste, o modelo quadrático para o brix e o modelo linear para representar o pH da mistura por apresentarem valores de F significativos em ambos os testes.



Tabela 3 - Teste F para falta de ajuste

Propriedade	Modelo	MQ_{faj}/MQ_{ep}	v_{faj}	v_{ep}	$F_{faj,ep} (95\%)$	R^2
Cor	ML	4,65	4	10	3,48	0,914
	MQ	7,25	1	10	4,96	0,948
Brix	ML	6,17	4	10	3,48	0,845
	MQ	3,02	1	10	4,96	0,942
pH	ML	0,72	4	10	3,48	0,681
	MQ	0,11	1	10	4,96	0,749

Na Tabela 4 é observado que todos os coeficientes para os modelos de cor e pH foram significativos (p-value < 0,05). Para o modelo quadrático, que representa o brix da mistura o coeficiente da interação entre os caldos 2 e 3, apresentou p-value igual 0,53, sendo então não-significativo (p-value > 0,05). Esse termo não significativo não foi considerado na Equação 5 utilizada para representar o brix da mistura. Os modelos para as misturas utilizados são descritos pelas Equações 3, 4 e 5.

Tabela 4 – Coeficientes dos modelos escolhidos e de determinação dos modelos

Propriedade	Modelo		x_1	x_2	x_3	$x_1 \cdot x_2$	$x_1 \cdot x_3$	$x_2 \cdot x_3$	R^2
Cor	ML	Coeficiente	10128,98	13273,45	10499,90	-	-	-	0,970
		P-value	0,00	0,00	0,00	-	-	-	
pH	ML	Coeficiente	4,84	4,93	4,64	-	-	-	0,681
		P-value	0,00	0,00	0,00	-	-	-	
Brix	MQ	Coeficiente	23,21	20,03	22,58	-3,26	-2,26	-0,57	0,940
		P-value	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,53	

$$Cor_{mistura} = 10128,98x_1 + 13273,45x_2 + 10499,9x_3 \quad (3)$$

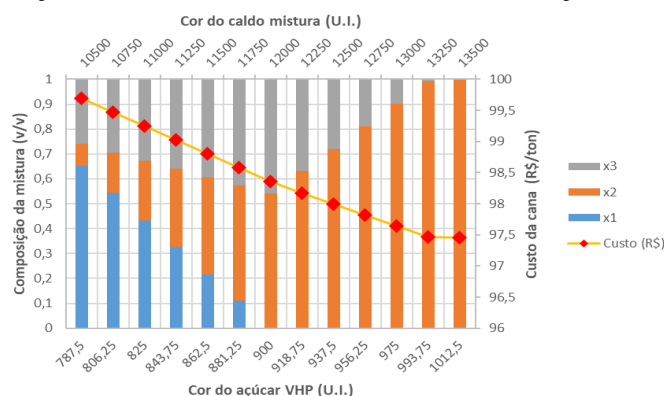
$$pH_{mistura} = 4,84x_1 + 4,93x_2 + 4,64x_3 \quad (4)$$

$$Brix_{mistura} = 23,21x_1 + 20,03x_2 + 22,58x_3 - 3,26x_1x_2 - 2,26x_1x_3 \quad (5)$$

3.3. Otimização e Estudo de Caso

Os resultados das otimizações realizadas especificando diferentes colorações de açúcar no fim do processo para obtenção da composição da mistura com as restrições definidas anteriormente, minimizando os custos associados, são mostrados na Figura 1. Nela pode ser observado o aumento progressivo da composição do caldo proveniente da variedade 2 com o aumento da cor final do açúcar, o que já era esperado pois o mesmo é o caldo proveniente da cana de maior coloração e consequente menor custo.

Figura 1 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar





Pode ser observado também que o caldo 1 é utilizado para a obtenção de açúcares com uma menor cor. Observa-se também que o caldo 3 é o segundo mais barato, assim sua utilização é aumentada quando a utilização majoritária do caldo 2 já não é suficiente para obter caldos com cores mais baixas. Para obtenção de caldos com cores ainda menores a utilização do caldo 3 é diminuída devido a sua contribuição para a diminuição do pH.

4. CONCLUSÃO

O uso do planejamento de misturas juntamente com o GAMS se mostrou como uma interessante alternativa para a otimização da mistura de caldos provenientes de diferentes variedades de cana-de-açúcar. Através dos dois testes F, observou-se um comportamento linear do pH e cor ICUMSA. Para o brix observou-se um comportamento quadrático, sendo o termo de interação entre os caldos 2 e 3 não-significativo. Com isso, a partir da disponibilidade na indústria dos dados de remoção da cor ICUMSA do caldo até a produção do açúcar e o preço de cada variedade de cana-de-açúcar, é possível prever as composições ótimas que podem ser utilizadas para a produção do açúcar de uma determinada cor minimizando o custo da matéria prima utilizada.

5. REFERÊNCIAS

- CORRÊA, N. T. Cinética da redução de cor ICUMSA em caldo de cana-de-açúcar por ozonização em reator RPA/CSTR para produção sulfur-free de açúcar branco. Dissertação (Mestrado em Ciências): Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.
- JANSEN, T. M. Raw sugar quality from a refiner's perspective. Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists, v. 31, p. 512–520, 2009.
- LOPES, A. B. O. Desenvolvimento de estratégias no monitoramento da cor do açúcar utilizando máquinas de aprendizado baseadas em ferramentas de sistemas inteligentes e estatística, Maceió, 2016.
- NUNES, D. B. Rotinas para a otimização experimental de misturas: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- RIBEIRO, C. A. F.; BLUMER, S. A. G.; HORI, J. Fundamentos de tecnologia sucroalcooleira: tecnologia do açúcar. Piracicaba, 1999.
- SCHLUMBACH, K.; PAUTOV, A.; FLOTTER, E. Crystallization and analysis of beet and cane sugar blends. Journal of Food Engineering, v. 196, p. 159–169, 2017.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida.