

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DA CANA DE AÇÚCAR UTILIZANDO BENTONITA

J. B. SILVA¹, L.N. GONÇALVES¹, A.C. C. RIBEIRO¹ e S. ARVELOS¹

¹ Centro Universitário de Patos de Minas, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jordana.academico@gmail.com

RESUMO – A cana de açúcar é a principal matéria prima para produção de açúcar e o Brasil é o maior produtor mundial. O caldo da cana após a extração, contém compostos denominado não-açúcares que dão cor ao caldo, tornando importante a clarificação. A clarificação mais usual é feita pela sulfitação que deixa como resíduo o enxofre que é prejudicial ao ser humano e ao meio ambiente. O presente trabalho propôs um estudo alternativo para a clarificação do caldo, com a adição de bentonita que é um composto abundante e de baixo valor de mercado. Um planejamento composto central (PCC), juntamente com a metodologia da superfície de resposta, foi empregado neste trabalho para encontrar o ótimo global para o processo, tendo como variáveis o tempo de contato, o pH e a temperatura, tendo como variável de resposta a cor. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura afeta negativamente no processo de clarificação, o que pode ser explicado pelo fenômeno de adsorção ser exotérmico. Quanto ao o tempo de contato, quanto maior o tempo, melhor foi a clarificação, uma vez que haverá maior probabilidade do choque entre os sítios ativos e os adsorvatos. O pH ácido foi ideal para a clarificação do caldo de cana com bentonita, o que provavelmente ocorre devido à otimização da atração de compostos fenólicos.

1. INTRODUÇÃO

A cana de açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta de origem asiática, conhecida e domesticada por populações tribais a mais de sete mil anos (PÁDUA, 2013). Desde que foi trazida ao Brasil, a cana de açúcar vem influenciando na economia nacional, sendo o país de maior produção, seguido da Índia e Austrália (VIERIA, 2007).

O açúcar é produzido seguindo as seguintes etapas: após a colheita mecanizada ou manual da cana de açúcar, a mesma segue para a pesagem e coleta de amostras para definir a qualidade da safra. A seguir é extraído o caldo, através do esmagamento da cana tradicionalmente feito em moendas. O caldo extraído é clarificado, visando à eliminação do maior número de substâncias interferentes ao processo, como amido, fibras, ceras, proteínas, pigmentos e outros (HAMERSKI, 2009; SARTORI, 2014).

É feita a clarificação do caldo para obter menor coloração e turbidez possível e que conserve a quantidade de sacarose presente anteriormente na cana, para produção do açúcar branco (cristal). Dentre todas as etapas de processo, sem dúvida, a etapa de clarificação é uma

das mais importantes, uma vez que os compostos fenólicos, flavonoides e outros interferentes extraídos com o caldo podem influenciar na cor final do produto (CLARKE; LEGENDRE, 1999). Tradicionalmente a clarificação do caldo da cana é feito pela sulfitação, essa técnica utilizada, é pouco eficiente, pois deixa como resíduo o enxofre e vários sais derivados, prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente. Novos processos estão sendo estudados na produção de açúcar, para eliminar a técnica de clarificação por sulfitação (ARAUJO, 2007; HAMERSKI, 2009; ARMOA, 2012; LIMA, 2012).

A bentonita é um mineral constituído essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas. As mesmas caracterizam-se por apresentar: partículas muito finas; elevada carga superficial; alta capacidade de troca catiônica; elevada área superficial e inchamento quando em presença de água (SILVA, 2011). Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o uso de bentonitas como agente clarificante do caldo de cana de açúcar. Para isso, lançou-se mão da metodologia da superfície de resposta que é uma técnica estatística utilizada para análise e modelagem de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização desta resposta.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Um volume suficiente de caldo de cana foi adquirido em um mercado local visando a sua clarificação. Um planejamento composto central (PCC), juntamente com a metodologia da superfície de resposta, foi empregado para reduzir o número de experimentos. O planejamento em três níveis envolveu relacionar a influência da temperatura (T), do pH e do tempo de contato (t); tendo como variável de resposta a cor, contudo, turbidez e Brix foram analisados em cada experimento com o intuito de verificar se materiais indesejáveis estão sendo adicionados ao caldo, e se houve perda significativa de sacarose. O método para análise de cor utilizado foi o ICUMSA, que se baseia em medidas de transmitância e Brix, conforme descrito em Sartori e Aguiar (2015). Para o planejamento experimental, as adimensionalizações para cada variável se dão conforme as equações de codificação apresentadas na Tabela 1, utilizando o α de ortogonalidade igual a 1,414.

Tabela 1 – Variáveis independentes e suas faixas experimentais.

Variáveis	Codificação	Níveis				
		- α	-1	0	1	α
T [K] (X_1)	$X_1 = (T - 318) / 20$	289,7	298	318	338	346,28
pH [-] (X_2)	$X_2 = (pH - 7) / 2$	4,2	5	7	9	9,8
t (min) (X_3)	$X_3 = (\text{tempo} - 30) / 15$	8,8	15	30	45	51,2

A adição de bentonita se deu através de uma suspensão. Foi utilizada a técnica indicada por Blade e Boulton (1988) para clarificação de vinhos. Esta consiste em adicionar-se 2,5 g de bentonita (pesada em uma balança digital modelo GEHAKA® BG-1000), seca à 105°C por 4h previamente, em 50 mL de água destilada (60-80°C). Preparada esta solução, a mesma descansou por um período de 12h. A mistura então foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água destilada na temperatura citada anteriormente. Logo, a concentração final da suspensão atingiu a 25 g/L. A quantidade desta suspensão que foi

adicionada ao volume de caldo a ser clarificado corresponde ao 3% (massa/massa) indicado por Laksameethanasan *et al.* (2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas diversas condições experimentais adotadas no PCC. Quanto às respostas, a cor foi adimensionalizada dividindo-se os valores pelo maior valor de cor da tabela. A variável “clarificação” foi definida como a diferença de 1 para este valor.

Tabela 2 – Resultados obtidos no Planejamento Composto Centro (PCC) para $\alpha=1,414$

Exp.	Variáveis não-codificadas			Respostas			
	Temperatura [K]	pH [-]	Tempo de contato (min)	Absorbância [-]	Cor ICUMSA [cm ² /g]	Cor ICUMSA adimensionalizada [-]	Clarificação [-]
1	298	5	15	0,164	2864,38	0,38	0,619
2	338	5	15	0,262	4576,02	0,61	0,392
3	298	9	15	0,376	6567,11	0,87	0,128
4	338	9	15	0,429	7492,80	1,00	0,005
5	298	5	45	0,033	576,37	0,08	0,923
6	338	5	45	0,139	2427,74	0,32	0,677
7	298	9	45	0,278	4855,47	0,65	0,355
8	338	9	45	0,381	6654,44	0,88	0,116
9	289,7	7	30	0,179	3126,36	0,42	0,585
10	346,28	7	30	0,355	6200,33	0,82	0,176
11	318	4,2	30	0,06	1047,94	0,14	0,861
12	318	9,8	30	0,431	7527,73	1,00	0,000
13	318	7	8,8	0,344	6008,21	0,80	0,202
14	318	7	51,2	0,132	2305,48	0,31	0,694
15	318	7	30	0,222	3877,39	0,52	0,485
16	318	7	30	0,212	3702,73	0,49	0,508
17	318	7	30	0,225	3929,79	0,52	0,478
18	318	7	30	0,229	3999,65	0,53	0,469

Analisando os resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que houve uma grande variação na cor ICUMSA nas diferentes condições experimentais apresentadas. A cor variou entre 576,37 e 7527,73. Vale ressaltar que a cor ICUMSA do caldo *in natura* (diluído em água com proporção de solução adsorvente) estava em 15033. Esta grande diferença mostra a grande

sensibilidade da cor ICUMSA às condições de clarificação aplicadas. Vale ressaltar que os experimentos realizados adequaram o caldo à cor ICUMSA desejada, uma vez que a sulfitação provê um caldo com ICUMSA média de 9729 (ARAUJO, 2007)

A variação ampla dos parâmetros experimentais possibilitou encontrar resultados importantes. Por exemplo, para a temperatura, comparando os experimentos (1 e 2, ou 3 e 4, ou 5 e 6 ou 7 e 8 ou 9 e 10, nota-se que mantendo-se pH e tempo de contato constantes, o aumento da temperatura desfavorece a remoção da cor. Tal constatação corrobora com o fato de que processos de adsorção física são exotérmicos, ou seja, são desfavorecidos pela ação da temperatura. Além disso, caramelos são formados por aquecimento de açúcares (ARAUJO *et al.*, 2009).

Para o pH, comparando-se os pares de experimentos (1,3), (2,4), (5,7), (6,8) e (11,12), nota-se que o aumento do pH diminui a remoção de cor. A clarificação à pHs baixos mostra-se como um processo favorável, uma vez que a glicose, frutose e sacarose degradam-se em condições de alcalidade e temperatura elevadas gerando compostos coloridos. Além disso, proteínas e compostos fenólicos são melhor adsorvidos em pH ácido (FARINE *et al.*, 2000; LAKSAMEETHANASAN *et al.* (2012). Segundo Lima (2012), quanto maior a concentração de fenólicos, maior será a cor ICUMSA.

Comparando os pares de experimentos (1,5), (2,6), (3,7), (4, 8), (13,14), o aumento do tempo de contato diminuiu a cor do caldo. Dado que um processo de atração interfacial entre os compostos que causam cor no caldo demanda uma cinética de adsorção, nota-se que, nos tempos avaliados, provavelmente o aumento do tempo de contato possibilitou o encontro entre adsorvente e adsorvatos na solução.

Para análise dos resultados, bem como a otimização das condições da clarificação, faz-se necessário quantificar a influência de cada variável independente na variável resposta, bem com a influência de suas interações e de seus termos quadráticos. Para isso, os dados foram estudados por meio da análise estatística conforme a Tabela 2. A regressão múltipla no *software* Statistica, fez com que fosse obtida equação uma equação empírica:

$$C = 0,4577 - 0,1177 X_1 - 0,2689 X_2 + 0,1353 X_3 - 0,04718 X_1^2 \quad (1)$$

em que, (C) representa a clarificação. Esta equação permite correlacionar a remoção de cor com as variáveis independentes estudadas. A equação empírica apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0,96, indicando que 96% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por ela. Com base neste valor, e sabendo-se que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, observa-se que a equação é estatisticamente adequada. Os valores dos coeficientes obtidos para cada variável apresentam as tendências dos experimentos realizados. Para as variáveis temperatura (X_1) e pH (X_2) foram obtidos coeficiente negativos, mostrando que elas afetam negativamente a remoção da cor (quanto maiores, menos efetiva é a clarificação). Para a variável tempo de contato (X_3), o coeficiente é positivo, indicando que quanto maior o tempo de contato, melhor é a clarificação. Ainda através desta equação é possível afirmar que o pH é a variável que mais afeta a resposta, uma vez que o módulo do coeficiente obtido (0,2689) é maior que os demais (0,1177 e 0,1353).

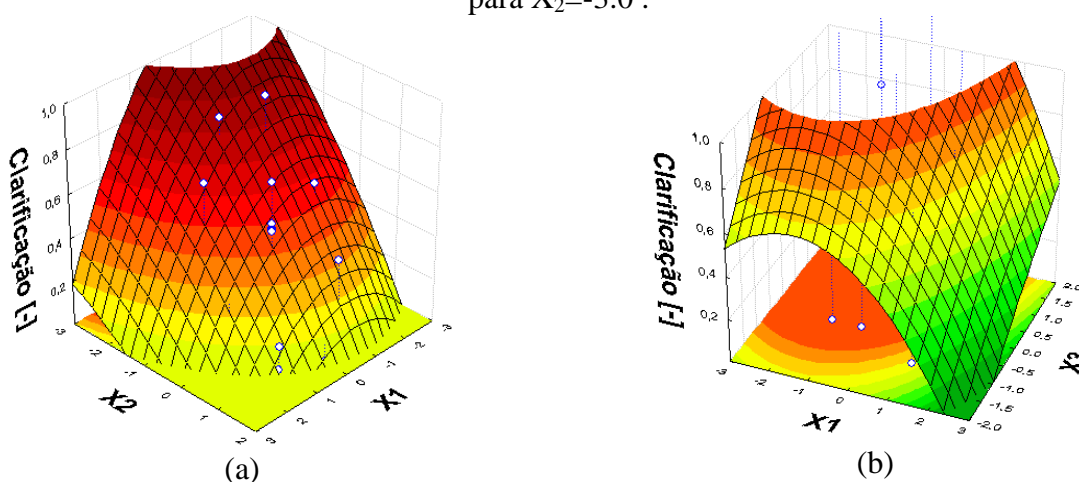
A Tabela 3 apresenta detalhes sobre a regressão, confirmando-se a adequabilidade do modelo, uma vez que os desvios padrões dos parâmetros são bem menores que a ordem de grandeza dos mesmos. Como apenas o termo quadrático $X_1.X_1$ foi significativo, não foi possível realizar uma análise canônica pois a matriz dos parâmetro cruzado é singular. Sendo assim, o ponto de ótimo foi determinado graficamente.

Tabela 3 – Análise estatística da regressão

Parâmetro	Parâmetro	Desvio padrão do parâmetro	Significância (com intervalo de confiança de 95%)
Independente	0,4577	0,018556	0,000000
X_1	-0,1177	0,016070	0,000006
X_2	-0,2689	0,016070	0,000000
X_3	0,1353	0,016070	0,000001
X_1X_1	-0,04719	0,019685	0,032252

A Figura 2(a) mostra a superfície de resposta para a variação da clarificação em função da temperatura (X_1) e do pH (X_2) e para o tempo de contato (X_3) no nível central (30 minutos). Na Figura 2, o gráfico foi cortado de forma a apresentar valores da variável clarificação de 0 até 1, que corresponde à faixa com sentido físico. Na Figura 2(a) é possível perceber que para o tempo de contato de 30 minutos há uma região acessível a pHs baixos que imprime a clarificação máxima igual à 1. Logo, foi plotada a Figura 2(b) com X_2 igual a -3 (pH=1), a qual mostra que é possível combinar os parâmetros temperatura e tempo de contato de forma a encontrar a clarificação igual a 1. Optando-se pelas menores temperaturas, de acordo com a modelagem realizada nota-se que existe um ótimo nas seguintes variáveis codificadas: $X_1 = -3$, $X_2 = -3$, $X_3 = -1,43$; o que corresponde à 258 K, 27,14 minutos de tempo de contato e pH = 1. Não foi possível realizar um experimento na região de ótimo, devido ao término do lote de caldo de cana utilizado nos experimentos.

Figura 2 - Superfície de resposta para a variável clarificação em função da (a) temperatura (X_1) e do pH (X_2) com $X_3=0$ e (b) temperatura (X_1) e do tempo de contato (X_3) para $X_2=-3,0$.



Testes adicionais ao PCC foram realizados visando avaliar a redução do Brix em cada experimento e a redução da turbidez. O caldo foi diluído com um volume equivalente a de solução de bentonita adicionada, o mesmo apresentou turbidez de 633 NTU e 12,5 de Brix. No,

ponto 5 a redução da turbidez chegou a 77% e em vários experimentos não foi detectada redução de Brix. Contudo, para conhecer a influência destas respostas sobre o planejamento, novos experimentos e nova análise estatística são necessários.

4. CONCLUSÃO

Constatou-se que a bentonita é eficiente na adsorção de impurezas do caldo de cana. Utilizando o Planejamento Composto Central encontrou-se o ótimo a temperatura de 258 K, com pH de 1 e o tempo de contato da bentonita com o caldo de cana de 27,14 minutos. Para dar continuidade do trabalho, recomenda-se fazer um estudo financeiro comparando o valor de mercado da bentonita, para testar a viabilidade econômica do processo.

5. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. A. D. de. Processo do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. *Revista Ciência e Tecnologia*, Recife, v. 1, n. 1, p.1-6, jul-dez. 2007.
- ARMOA, M. H. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por filtração tangencial em membrana compósita titânia/sílica. *Ciência & Tecnologia*. Jaboticabal, v. único, n. 1, p. 1-12, 2012.
- BLADE, W. H.; BOULTON, R. Adsorption of protein by bentonite in a model wine solution. *American Journal of Enology Viticulture*, London, v. 39, p. 193-199, 1988.
- CLARKE, M. A.; LEGENDRE, R. B. Qualidade da cana-de-açúcar: impactos no rendimento do açúcar e fatores da qualidade. *STAB*, Florianópolis, v. 17, p. 36-40, 1999.
- FARINE, S.; *et. al.* Degradation of sucrose during sugar processing I. *International Sugar Journal*, v. 102, n. 1215, p. 140-146, 2000.
- HAMERSKI, F. *Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo da cana-de-açúcar*. 2009. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, UFPR, Curitiba, 2009.
- LIMA, R. B. *Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados*. 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2012.
- PÁDUA, J. A. O amargo avanço da doçura. *Revista de História da Biblioteca Nacional*, São Paulo, Ano 8, n. 94, p. 19-21, 2014.
- SARTORI, J. A. S. *Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação por peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea*. 2014. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2014.
- SARTORI, J. A. S; AGUIAR, C. L. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio: efeito da presença de dextrana. *Brazilian Journal of Food Technology*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 4, p. 299-306, 2015.
- SILVA, T. H. C. *Bentonita*. Sumário Mineral, 2011.
- VIEIRA, M. C. A.; LIMA, J. F.; BRAGA, N. M. **Setor Sucroalcooleiro Brasileiro: Evolução e Perspectivas**, 2007.