

## Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação

ARAÚJO, Frederico A. Dantas de  
Químico Industrial; Fone: (081) 3462 5715; e-mail: bicarbonatacao@yahoo.com.br

### Resumo

O processo do tratamento do caldo de cana-de-açúcar pelo método tradicional da sulfitação, destinado à fabricação do açúcar branco, polui o meio ambiente devido à grande toxicidade do enxofre e seus derivados. O objetivo deste trabalho foi propor um processo de clarificação do caldo de cana mais econômico e menos poluente que proporcione melhores condições operacionais na produção de açúcar branco com controle químico mais simples. O novo processo é fundamentado pela grande solubilidade do bicarbonato de cálcio que envolve intrinsecamente as partículas sólidas insolúveis que estão em suspensão e podem ser decantadas quando o bicarbonato de cálcio é decomposto em carbonato de cálcio insolúvel pelo aquecimento do caldo a uma temperatura máxima de 105 °C. A clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação apresenta várias vantagens quando comparado com o método tradicional da sulfitação: menor custo operacional, pH médio do caldo decantado igual a 6,9, que proporciona baixa viscosidade, ótima velocidade de decantação, maior limpidez e redução da cor do caldo clarificado, menor corrosão nas tubulações, maior facilidade de remoção das incrustações, menor teor de cinzas no açúcar e maior rendimento de cristalização da sacarose.

**Palavras-chave:** toxicidade, enxofre, poluente, sulfitação, bicarbonatação.

**Clarification of sugar cane broth by the method of bicarbonatation**

### Abstract

The treatment of the sugar cane broth by the traditional method which uses sulfite for the obtention of white sugar crystals is harmful for the environment due the high toxicity of the sulphur and its derivatives. The aim of this work was to propose the process of the clarification of the sugar cane broth once it is more economic, less harmful and also provides a better operational condition in the production of white sugar with a simple chemical control. The new process is based on the great solubility of the calcium bicarbonate that intrinsically involves the insoluble solid particles that are suspended and can be decanted when the bicarbonate is decomposed in insoluble calcium carbonate by the heating of the broth in a maximum temperature of 105 °C. The clarification of the broth sugar cane by the bicarbonatation shows a lot of advantages over the traditional method like minor operational costs, a medium pH broth decanted around 6.9 that promotes low viscosity, optimum decantation velocity, less turbidity and reduction in the color of the clarified broth, less corrosion of the tubing, higher removal of incrustation, less leached ashes text in the sugar and a better yield in sucrose crystallization.

**Key-words:** toxicity, sulphur, pollutant, sulfite, bicarbonatation.

### Introdução

O açúcar é conhecido desde a antiguidade. A cana-de-açúcar não era cultivada no campo em grande escala para fins comerciais. Foi, cultivada durante vários séculos somente para o consumo próprio.

O manufaturamento e fabricação de açúcar em escala industrial foi desenvolvido pela primeira vez no Egito, tendo início no século IX. Foi considerado o produto de maior importância comercial para o consumo interno e exportação do país. Após o reconhecimento do valor comercial do açúcar, vários países do continente Africano e da América Central desenvolveram tecnologia, tornando-se Cuba a região de maior produção de açúcar do mundo. No Brasil, a cana-de-açúcar foi trazida da Ilha da Madeira para São Vicente, Espírito Santo, Ilhéus na Bahia, Itamaracá em Pernambuco.

O processo de produção do açúcar é composto das etapas: o plantio e a colheita da cana, a extração e o peneiramento do caldo para a separação do bagacilho, a clarificação do caldo para a remoção da maioria das substâncias que proporcionam a cor do caldo, a evaporação da água do caldo, transformando-o em xarope, a concentração do xarope ou cozinhamento a vácuo para provocar a formação dos cristais de

açúcar com mel, cristalização (o crescimento dos cristais a baixa temperatura), turbinação para separar os cristais do mel, secagem do açúcar para retirar o excesso de umidade e ensacamento do açúcar.

As substâncias que proporcionam a cor escura do caldo podem ter sua origem proveniente da própria cana, como também, serem produzidas durante os processos de tratamento usados para a clarificação do caldo e do xarope na fabricação do açúcar branco.

A cana-de-açúcar contém substâncias clorofila, antocianina, sacaretna e polifenois que proporcionam cor ao caldo. O caldo resultante da cana apresenta coloração escura, considerando a clorofila ser insolúvel em água, a antocianina ser precipitada com excesso de cal no processo da carbonatação, além da sacaretna estar presente na fibra da cana e nas cascas das canas escuras e ser muito solúvel em meio alcalino (caldo caleado) ou meio ácido (caldo sulfitado).

Durante o processo de produção de açúcar, há formação de caramelos provenientes de reações de degradação e condensação da glicose e frutose em altas temperaturas, melaninas provenientes de reações de açúcares-aminoácidos por vias de reações de Maillard, complexos do ferro e a sacaretna de cor intensamente negra.

No sentido de melhorar as técnicas dos processos de clarificação do caldo de cana destinado à produção do açúcar branco, foram desenvolvidos vários métodos. Porém, poucos foram eficientes e os que atualmente são usados nas usinas de açúcar deixam como resíduos sais de enxofre, que são prejudiciais à saúde do ser humano, como é o caso do método da sulfitação, que produz o SO<sub>2</sub>, o agente principal de clarificação.

A maioria das usinas que produz o açúcar branco utiliza a sulfitação como método principal no processo do tratamento da clarificação do caldo de cana, e produz o uso de um gás, obtido pela combustão controlada do enxofre, o SO<sub>2</sub>, também conhecido por vários nomes como gás sulfuroso, anidrido sulfuroso e dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre é uma substância muito tóxica e tem proporcionado vários danos ao ser humano e ao meio ambiente, por ser cancerígeno, muito poluente, provocador de chuvas ácidas, destruidor da camada de ozônio, altamente corrosivo.

Os mercados interno e externo tendem cada vez mais a consumir produtos alimentícios mais saudáveis, isentos de agrotóxicos, resíduos tóxicos de processos de fabricação e conservantes. O consumo do açúcar branco isento de enxofre é uma tendência do mercado mundial.

O objetivo deste trabalho foi propor um processo de clarificação do caldo pelo método da bicarbonatação mais econômico e menos poluente que proporciona melhores condições operacionais na produção de açúcar branco com controle químico mais simples.

### Processo de bicarbonatação

O método da bicarbonatação conduz o processo de fabricação do açúcar a várias vantagens que melhoram a qualidade do açúcar obtido. Esse método diminui as perdas em processo, beneficia a saúde do ser humano e favorece uma produção industrial menos agressiva ao meio ambiente. Ressalta-se a qualidade do açúcar no mercado externo que está de acordo com as normas internacionais e as exigências do Tratado de Kyoto.

O processo da bicarbonatação do caldo é fundamentado na decomposição do bicarbonato de cálcio [Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] por aquecimento com a produção de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, muito insolúvel) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que, na presença, reagirá produzindo mais carbonato de cálcio.

Comparando os custos entre o método da Sulfitação e o método da Bicarbonatação, no caso de uma usina que no processo tradicional usa 1,5 Kg de cal por tonelada de caldo, a redução pode atingir até 50 % do consumo de cal.

## Material e métodos

Foram realizadas as seguintes determinações analíticas de brix, pol, cor e dureza do caldo de cana-de-açúcar clarificado pelo método da sulfitação e da bicarbonatação. Os dados analíticos experimentais foram obtidos no laboratório da Usina Cruangi.

## Resultados e discussão

Os experimentos realizados no laboratório, a partir do caldo de cana misto, clarificado e decantado pelo método da bicarbonatação produziram resultados analíticos que permitiram comparar com os resultados analíticos do caldo do processo sulfitado, confirmando quantitativamente valores significantes na melhoria da qualidade da pureza, pH, cor e dureza que proporcionam a qualidade do açúcar final obtido (tabela 1).

**Tabela 1** Resultados analíticos para amostras de caldo misto sulfitado e bicarbonatado

Determinações	Brix	Pol	Pureza	pH	Cor (420 m $\mu$ ICUMSA)	Dureza (ppm de CaCO <sub>3</sub> )
Caldo Misto	15,91	12,64	79,44	5,9	11.033	-
Caldo Sulfitado	15,88	12,54	80,05	6,5	9.729	366
Caldo Bicarbonatado	15,73	12,79	81,27	6,9	8.458	116

## Resultados experimentais da bicarbonatação

As análises foram realizadas em amostras de caldo misto, sulfitado decantado e bicarbonatado decantado, onde foram comparados seus resultados. Os tipos de análises consideradas na pesquisa foram exclusivamente as que têm influência sobre a cor final do caldo decantado clarificado.

O caldo tratado pelo processo tradicional do método da sulfitação, apresenta uma decantação rápida com velocidade de 26 cm/min com volume médio do lodo precipitado igual a 155 cm<sup>3</sup> por litro de caldo decantado, devido ao caldo ter baixa viscosidade quando aquecido a 110 °C e pH ácido médio de 6,5. A cor do caldo decantado, quando comparada com a cor do caldo misto, sofreu uma redução de 11,81 % de acordo com experimentos comprovados, ficando em média 9.729 (cor ICUMSA 420m $\mu$ ) e a pureza permaneceu propriamente constante, favorecendo, também, um alto índice de dureza cálcica média de 366 ppm no caldo decantado, proporcionando corrosões, consideráveis perdas de sacarose por inversão durante o processo de fabricação porque o caldo apresentou reação ácida próxima a um pH médio igual a 6,5 e temperatura de aquecimento superior a 105 °C, com maior custo de produção, além de apresentar enxofre como impureza em cinzas residuais no açúcar.

O caldo decantado pelo método da bicarbonatação apresentou uma decantação rápida, com velocidade de 26 cm/min com volume médio do lodo precipitado igual a 155 cm<sup>3</sup> por litro de caldo decantado, levemente amarelado, límpido, com pH médio de 6,9. A cor do caldo carbonatado decantado, comparada com a cor do caldo misto nos experimentos, comprovou que houve uma redução de 23,341 %, ficando em media de 8.458 (cor ICUMSA 420m $\mu$ ). A pureza do caldo aumenta em média de 1,5 a 2,5 pontos. O caldo misto, por estar tamponado, permanece em sua acidez natural. e apresenta dureza cálcica média de 116 ppm.

O caldo decantado apresentou teores de açúcares redutores livres em média de 1,19 %, que permanece constante em relação ao método da sulfitação. A torta obtida pode ser usada como corretivo do pH de solo ácido. A solubilidade do CaCO<sub>3</sub> é 12,13 vezes menor do que o sulfito de cálcio e 35,45 vezes menor do que o sulfato de cálcio, proporcionando ao açúcar, obtido como produto final, menos cinzas, maior fator de segurança e melhor qualidade.

#### Consumo de enxofre e cal por tonelada de caldo

Nos experimentos realizados, o caldo misto foi dosado com o bicarbonato de cálcio em dosagens equivalentes em cal. As dosagens iniciais foram as recomendadas por Hugot (1950) e finalizados os experimentos, dosagens mínimas equivalentes a 500 g de CaO por tonelada de caldo, apresentaram ótimos resultados na clarificação do caldo.

O excesso de CaO por tonelada de caldo é uma quantidade maior do que a necessária estequiométricamente para precipitar todos os sais provenientes dos ácidos orgânicos, fosfórico, sulfúrico e substâncias albuminóides; porém deve haver o excesso de CaO com o objetivo de diminuir a solubilidade dos sais provocada pela hidrólise ácida e a insolubilização da antocianina. Segundo Hugot (1950) e Honig (1974), o caldo clarificado decantado não pode exceder de 400 mg de CaO por litro de caldo.

Nas usinas que produzem o açúcar branco, a reação de oxidação do enxofre proveniente da sua queima produz o gás sulfuroso ou anidrido sulfuroso ou dióxido de enxofre SO<sub>2</sub>. O sulfito de cálcio, quando aquecido, é oxidado, transformando-se em sulfato de cálcio, liberando pela reação de oxidação um elétron que, provavelmente, atua sobre as substâncias de cor, provocando sua redução com diminuição da intensidade de cor.

#### Reações indesejáveis que ocorrem no caldo caleado

A velocidade da reação de decomposição da sacarose pela hidrólise ou inversão é inversamente proporcional ao pH e diretamente proporcional à temperatura do caldo, que deverá ser atenuada pela adição de excesso de cal.

Nos processos de clarificação do caldo que utiliza o cal CaO como principal agente clarificante, é dosada no caldo, o hidróxido de cálcio ou leite de cal. O hidróxido de cálcio formado reagirá com os sais provenientes da cana/campo produzindo hidróxidos fortes, que irão catalisar reações indesejáveis com os açúcares redutores com produção de substâncias que proporcionam cores escuras no açúcar. Essas reações são sensíveis, ocorrendo tanto a frio como a quente, e foram comprovadas facilmente com a adição do hidróxido de cálcio (leite de cal) a uma solução contendo açúcares redutores (caldo de cana e sacarose invertida) como glicose e frutose, até que a solução atingiu o pH 8,0, escurecendo rapidamente. A dissolução do cal diretamente no caldo provoca reações secundárias indesejáveis que escurecem o caldo, o que não é aconselhável (SPENCER, 1932).

A glicose e a frutose, provenientes da própria composição do caldo, inversão da sacarose do caldo pelo processo de hidrólise, sofrem diversas reações que produzem substâncias escuras que podem ter origem dos sais provenientes do próprio solo ou da adubação que vem com a cana / campo.

Há substâncias responsáveis pela cor escura do caldo que são formadas pela ação catalítica dos hidróxidos fortes produzidos pela adição da cal (leite de cal) e aquecimento com temperatura elevada do caldo. Quando o pH do meio se encontra alcalino (caldo caleado) e aquecido acima de 55 °C, ocorre a formação de estrutura enólicas que facilmente favorece a formação de substâncias cíclicas como os caramelos, polifenois e ácidos orgânicos (SPENCER, 1932). Quando o pH do meio se encontra ácido (caldo sulfitado) e é aquecido acima de 105 °C, formam-se substâncias ácidas como melansínico, glucínico e sacárico (ARQUED, 1955).

As aldo-pentoses e aldo-hexoses, aquecidas com os ácidos minerais desidratantes, transformam-se em compostos cílicos pentagonais derivados do furano. Sendo que as aldo-pentoses fornecem o furfural e as aldo-hexoses, o hidroximetil furfural. A presença da l-arabinose no caldo de cana é proveniente da hidrólise das gomas que estão presente nos vegetais (cana) enquanto a d-galactose é proveniente da hidrólise da rafinose e é encontrada em concentrações elevadas no mel final (ARQUED, 1955; SPENCER, 1932).

### Vantagens do processo da bicarbonatação

O caldo de cana clarificado pelo processo do método da Bicarbonatação proporciona resultados significantes nas condições operacionais da fábrica e na melhoria da qualidade do açúcar como produto final. Todas as vantagens desse método, enumeradas a seguir, são fundamentadas na solubilidade do carbonato de cálcio, que é muito menor do que os sais sulfito de cálcio e sulfato de cálcio: (a) incrustações são mais fáceis de remoções; (b) pH médio do caldo clarificado 6,9; (c) velocidade média de decantação do caldo 26 cm/min; (d) volume médio do lodo úmido decantado igual a 155 cm<sup>3</sup> .L<sup>-1</sup> caldo; (e) uso da torta como corretivo de solo ácido; (f) cor média do caldo clarificado 8,458 (ICUMSA); (g) maior eliminação da antocianina e sacaretila com pH próximo a 7,0; (h) pureza média cárlica do caldo clarificado é de 116 ppm CaCO<sub>3</sub>; (i) aumento de pureza do caldo é de 1,5 a 2,5 pontos; (j) meio ambiente menos agredido; (k) não saliniza o solo; (l) não acidifica o solo; (m) maior estabilidade da biota do solo; (n) açúcar obtido tem menos cinzas; (o) maior tempo de estocagem; (p) menor favorecimento às cáries; (q) não interfere prejudicando a fermentação alcoólica.

### Modificações da planta da fábrica

As modificações a serem feitas para o processo que utiliza o método da bicarbonatação é a instalação de uma unidade produtora de bicarbonato de cálcio, composta de um sistema de refrigeração, reator, compressor para captação do gás carbônico proveniente das dornas de fermentação e substituição da torre ou coluna de sulfitação pela utilização de um ponto de dosagem do caldo misto frio ou quente com bicarbonato de cálcio.

O método da Bicarbonatação pode ser auxiliado pelo uso do anidrido fosfórico. Para tanto, o caldo deve ser primeiro dosado com leite de cal, até pH neutro, depois com o sacarato de cálcio na dosagem suficiente para reagir com o ácido fosfórico dosado logo em seguida e com o bicarbonato de cálcio, que deve ser dosado por último em pequeno excesso para garantir a neutralização e precipitação estequiométrica do ácido fosfórico. O caldo clarificado desse modo apresenta maior teor de cinzas, devido à solubilidade de os fosfatos serem maior do que os carbonatos.

### **Conclusão**

As simulações produzidas no laboratório, a partir do caldo de cana misto clarificado, decantado pelo método da Bicarbonatação, produziram excelentes resultados na melhoria da qualidade da cor do caldo clarificado. O novo método desenvolvido da Bicarbonatação remove grande parte das substâncias corantes, proporcionando a diminuição da cor do caldo, que tem influência direta na cor e qualidade adquirida do açúcar como produto final obtido.

## Referências

- ARQUED, Antônio Porta. Tratamiento del jugo de la caña. In: **Fabricação do azucar.** Barcelona: Salvat, 1955. p. 16-21; 24; 25; 501- 534.
- BIRCH, G. G; PARKER, K. J. Carbonation. In: **Sugar: science and tecnology.** London: Applied science, 1979. p. 65-67; 97-124.
- CALMON, Pedro. **História do Brasil.** Rio de Janeiro: J. Olympio, 1959. v. 2, 355p.
- FABRE, René; TRUHAUT, René. Derivados gasos do enxofre. Etiologia das intoxicações do enxofre. In: **Toxicologia.** Lisboa: Fundação Calostre Giubenkian, 1971. p. 113-116.
- HONIG, Pieter. **Princípios de tecnologia azucareira.** 2. ed. Caracas: Companhia Editorial Continental, 1974. Tomo I, cap. 8, p. 205-211.
- HUGOT, E. Defecation, Carbonation, Sulfitation. In: **La sucrerie de canes:** manuel de l'ingénierie. Paris: Dunod, 1950, p. 253-291.
- LIDE, David R. Carbonatation. In: **Handobook of chemistry and physics.** New York: CRc Press, 2001, p. 8-118.
- SPENCER, Guilford L. **Manual de fabricantes de azucar de cana e quimicos azucareros.** 7. ed. ver. E aum. New York: John Wiley & Sons, 1932. p. 15- 16; 225; 501; 592; 593.
- ZAPPI, Enrique V. **Tratado de química orgânica.** Buenos Aires: Ed Ateneo, 1944. Tomo I. p. 560. Tomo II. 233p.
- CALVET, Enrique. **Química del carbono.** Compostos Acíclicos. Buenos Aires: Ed. Salvat, 1943. Tomo IV. 583p.
- RIESENFIELD, H. Ernesto. **Tratado de química inorgánica.** Buenos Aires: Ed. M. Marín. 1944. 488p.