

**AFRÂNIO ANTÔNIO DELGADO**

ENGENHEIRO-AGRÔNOMO

Cadeira de Tecnologia do Açúcar e do Alcool

E. S. A. "Luiz de Queiroz"

U. S. P.

**ESTUDO DE DUAS BENTONITAS NA CLARIFICAÇÃO  
DO CALDO DE CANA  
PELO PROCESSO DE DEFECAÇÃO SIMPLES**

Tese apresentada à Escola Superior de  
Agricultura "Luiz de Queiroz", Uni-  
versidade de São Paulo, para obtenção  
do título de "Doutor em Agronomia".

**P I R A C I C A B A**

**1969**

Ao meu saudoso pai

À minha mãe

À minha esposa e à minha filha

Dedico

# ÍNDICE GERAL

MATÉRIA	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Características Gerais da Bentonita	2
2.2 Usos Gerais da Bentonita	6
2.3 A Bentonita como Agente de Clarificação do Caldo de Cana	7
2.4 Condições de Aplicação da Bentonita na Clarificação	11
2.5 Aplicações Industriais da Bentonita na Clarificação do Caldo de Cana	13
2.6 O Comportamento do Caldo de Cana e de alguns de seus Constituintes	21
2.6.1 Açúcares Redutores	22
2.6.2 Gomas	22
2.6.3 Proteínas	23
2.6.4 Cinzas	24
2.6.4.1 Cálcio	24
2.6.4.2 Magnésio	25
2.6.4.3 Fósforo	25
2.6.4.4 Ferro	26
Côr e Turbidez	26
2.6.6 Pureza	27
3. MATERIAL	28
3.1 Caldo de Cana	28
3.2 Leite de Cal	28
3.3 Bentonita	29
4. MÉTODOS	29
4.1 Métodos Experimentais	29

4.2	Métodos Tecnológicos	30
4.3	Métodos Analíticos	31
4.4	Cálculos Tecnológicos	33
4.5	Métodos Estatísticos	33
5.	RESULTADOS OBTIDOS	34
6.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	34
6.1	Brix	35
6.2	Pol	36
6.3	Açúcares Redutores	36
6.4	Gomas	37
6.5	Proteínas	37
6.6	Cinzas	38
	Cálcio	39
6.6.2	Magnésio	40
	Fósforo	41
	Ferro	42
	Côr	43
6.8	Turbidez	44
	Borra % de Caldo	45
	Borra Sêca	45
	Pureza Aparente	46
	Não Açúcares Dosados	47
	CONCLUSÕES	47
	RESUMO	48
	SUMMARY	50
	LITERATURA CITADA	50
11.	AGRADECIMENTOS	55

## 1. INTRODUÇÃO

A presente pesquisa, constituindo a etapa de laboratório de nossos trabalhos de clarificação com bentonita, tem por finalidade estudar o processamento de açúcar bruto para exportação (demerara), elaborado usualmente através de uma purificação com cal e aquecimento.

O caldo de cana é um líquido opaco, de cor parda ao verde escuro, espumoso, viscoso e de reação ácida, cuja composição varia, dentro de largos limites, com a variedade, idade e sanidade da cana, clima, solos, tratamentos culturais e com as condições que presidem a sua extração pelas moendas. De maneira geral, encerra, em solução, todos os constituintes solúveis existentes na cana, como sacarose, açúcares redutores, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos orgânicos, matérias nitrogenadas como proteínas, aminoácidos e amidas, pentosanas, pectinas, etc. e, em suspensão, os insolúveis, leves e pesados, como bagacilho, fibra, matérias corantes, cêra, areia, etc..

O objetivo da clarificação é remover deste caldo o máximo das impurezas dissolvidas e em suspensão, sem afetar o seu teor de sacarose, deixando-o límpido e brilhante.

O grau e êxito da clarificação, exercendo notável influência nas operações posteriores da fabricação, como evaporação, cristalização e turbinagem, refletem-se diretamente sobre o rendimento e a qualidade do produto obtido. A maior ou menor filtrabilidade dos açúcares brutos nas refinarias depende enormemente da perfeição e dos cuidados dispensados na clarificação do caldo que lhes deu origem. Quando a purificação é incompleta, as impurezas retidas no caldo vão se concentrando progressivamente com a sua evaporação, ocasionando turvação do xarope, dificultando a cristalização da sacarose nos cozedores e escurecendo os cristais formados. A massa cozida resultante, sendo muito viscosa, requer uma operação de turbinagem mais demorada, diminuindo, portanto, o seu rendimento. Além disso, as impurezas retidas pelos cristais facilitam a deterioração do açúcar durante o transporte e o armazenamento. Por outro lado, uma boa parte das impurezas se precipita, seja pelo efeito da maior concentração, seja como consequência de sua maior solubilidade no caldo concentrado e de menor temperatura,

incrustando os aparelhos evaporadores e cozedores, diminuindo a eficiência do trabalho destes, além de exigir maior consumo de combustível e maior número de horas operárias em suas limpezas.

O sucesso da clarificação depende, em grande parte, da composição e da natureza do caldo, do índice pH e da temperatura em que é executada, isto, como é óbvio, sem falar-se na eficiência em si do processo usado. O conteúdo mínimo de ácido fosfórico existente no caldo constitui, sem dúvida, um dos mais importantes fatores para a obtenção dêsse desiderato. Entretanto, a adição de fosfato ao caldo, compensando o baixo teor dêsse elemento, posta em prática por algumas usinas de açúcar, e a adoção de níveis de pH na caleagem, calcizagem ou calagem adequados ao processo, nem sempre alcançam os objetivos desejados, visto que caldos refratários ou de difícil clarificação vêm causando, nestes últimos anos, acrescidos pelas condições climáticas adversas, grandes problemas à clarificação.

Com a utilização de bentonitas no processo da defecação simples, pretendemos demonstrar, para as nossas condições, algumas vantagens, principalmente técnicas, que provávelmente se refletirão na qualidade e no rendimento dos produtos finais.

A revisão bibliográfica realizada, indicou-nos que a aplicação da bentonita como auxiliar da clarificação do caldo de cana vem merecendo últimamente a atenção dos pesquisadores em diversas partes do mundo. Todavia, entre nós, pouco ou quase nada pode ser encontrado sobre o assunto.

Esperamos, portanto, que esta nossa pequena contribuição, além de despertar a atenção dos estudiosos e interessados, possa constituir um início no Brasil do estudo de tão importante questão.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão, realizada com a finalidade de mostrar algumas características da bentonita, assim como o seu comportamento na clarificação do caldo de cana das usinas de açúcar, poderá ser melhor compreendida pelos subcapítulos que se seguem.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BENTONITA

Segundo ROSS & SHANNON, citados por KERR & HAMILTON (31),

bentonita é uma rocha composta, essencialmente, de uma argila, montmorilonita, formada por devitrificação e acompanhada da transformação química das lavas ou cinzas vulcânicas.

Para os referidos autores, a argila montmorilonita, que apresenta caracteristicamente uma forma micácea, facilmente clivável, alta bi-refringência e uma textura herdada de lavas vulcânicas, está sempre acompanhada de inúmeros fragmentos minerais, tais como : feldspato, biotita, piroxênio, quartzo, mica, zircão, etc..

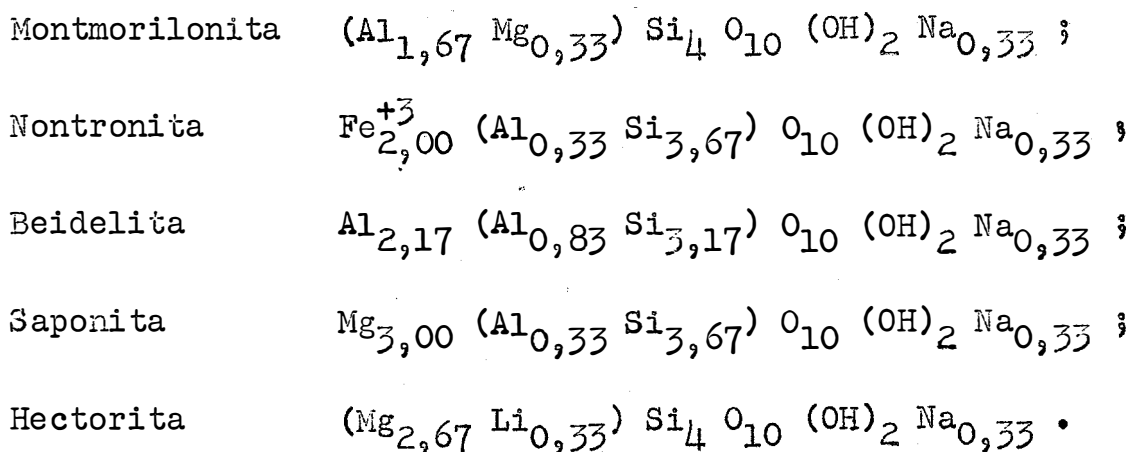
Os minerais de argila ou argilo-minerais mais importantes sob o ponto de vista de aplicação industrial, segundo SANTOS (59), fazem parte dos grupos das caulinitas, micas hidratadas e montmorilonitas.

O nome montmorilonita lembra uma série isomórfica de minerais, cujas características gerais foram bem estudadas por ROSS & HENDRICKS (56) em 1941. Estes mineralogistas afirmam que a principal característica desses minerais está na sua grade cristalina, que é formada por uma camada central de alumínio, octaédrica, envolvida por duas de silício de formas tetraédricas.

A argila montmorilonita que, aliás, interessa de perto à tecnologia do açúcar, segundo vários autores, tais como MALLEA (40), SANTOS (59), ROSS & HENDRICKS (56) e GRIM (25), mostra uma substituição preponderante do magnésio pelo íon alumínio na camada central e uma limitada substituição de silício por alumínio nas posições tetraédricas. Estas trocas de íons dão origem a um desequilíbrio de cargas elétricas dentro da grade ou reticulado cristalino, o qual é balanceado externamente por cátions que se introduzem entre as lâminas cristalinas de acordo com as leis do intercâmbio iônico (25-40-56-59). Conforme a natureza dos cátions absorvidos ( $H^+$ ,  $Na^+$  ou  $Ca^{++}$ ) tem-se uma montmorilonita de hidrogênio, sódica ou cálcica.

Nas nontronitas, parte do alumínio é substituído pelo ferro na camada central, enquanto que nas beidelitas é o alumínio que substitui o silício nas formas tetraédricas. Como se nota, a presença isolada ou conjunta de um ou de outro íon define este ou aquele mineral, inferindo-se deste particular a existência de vários minerais montmoriloníticos que, apesar de aparentemente semelhan-

tes, mostram consideráveis diferenças nas grades ou reticulados cristalinos. Este fato pode ser verificado pelas fórmulas químicas de alguns minerais montmoriloníticos, expostas por ROSS & HENDRICKS (56) em 1941:



A bentonita, constituída essencialmente por argila montmorilonita, é descrita por MALLEA (40) como um silicato de alumínio, uma vez que o silício e o alumínio constituem os principais elementos de sua composição química. O QUADRO I, por nós organizado, com dados encontrados na literatura, mostra a composição química das bentonitas KWK Volclay, Clarigel e NT-30.

Como características gerais, consideradas na descrição e identificação de uma bentonita, segundo a literatura consultada (3-25-40-41-53-56-59), tem-se:

- a) a capacidade de troca de cátions, expressa em miliequivalentes, variável de 90 a 110 por 100 gramas de material sêco, é uma característica das mais importantes nas bentonitas. ROSS & HENDRICKS (56) afirmam que o cálcio, mais raramente o sódio, e pequena quantidade de outras bases, estão presentes nas montmorilonitas, atuando como elementos trocáveis. O sódio é identificado como o cátion trocável predominante nas bentonitas de Wyoming, E.U.A., enquanto que, praticamente, tôdas as demais possuem como elemento trocável o cálcio e o magnésio isolado ou juntamente com o hidrogênio (25-40-55-59).
- b) as bentonitas, especialmente as sódicas, quando em presença de água, revelam a propriedade de "inchar" (25-40-



QUADRO I - Composição química das bentonitas KWK Volclay, Clarigel e NT-30

Componentes químicos	KWK Volclay*	Clarigel**	NT-30***
	americana	argentina	brasileira
Silica	63,07	65,24	59,00
Óxido de alumínio	21,08	19,60	26,60
Óxidos de ferro	3,60	5,15	-
Óxido de cálcio	0,65	0,61	traços
Óxido de magnésio	2,67	0,80	3,96
Óxido de sódio	2,20	2,95	4,73
Óxido de potássio	0,37	0,10	1,18
Óxido de titânio	0,14	-	-
Outros constituintes	0,58	-	-
Água combinada	5,64	5,40	5,42

\* Segundo AMERICAN COLLOID COMPANY (3);

\*\* Segundo MALLEA (40);

\*\*\* Segundo INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (30).

- 56-59). Entende-se por "inchar" a particularidade pela qual a argila, ao dispersar-se espontaneamente na água, ocupa todo o volume do líquido. Para SANTOS (59), este comportamento é uma consequência da estrutura cristalina de algumas montmorilonitas e da presença de cátions monovalentes específicos, como o sódio, que permitem a separação das lâminas cristalinas montmoriloníticas sódicas em partículas anisométricas, de dimensões coloidais, as quais, em suspensão coloidal com a água, dão origem ao gel de forte caráter tixotrópico. As bentonitas cálcicas ou de hidrogênio não mostram esta propriedade, ou seja, não "incham" em presença de água (40-59).
- c) uma bentonita, essencialmente sódica, possuindo propriedades coloidais e alto grau de embebição e dispersão, na presença de água, adsorve deste líquido uma massa equivalente a 5 vezes o seu peso, tornando o seu volume 12 a 15 vezes maior (3-40-53).
  - d) de uma grama de argila coloidal, completamente saturada por sódio, estimam-se 500 bilhões de partículas em suspensão, ocupando uma área de aproximadamente 200 metros quadrados de superfície (40).
  - e) uma bentonita, quando em suspensão aquosa a 3%, apresenta um índice pH variável de 8,0 a 10,0 e, quando em estado seco ao ar, uma umidade de 8,0 a 14,0% (41).
  - f) as bentonitas ocorrem abaixo da superfície do solo em camadas que vão desde a espessura de centímetros até alguns metros e em diversas cores, tais como: parda, branca, amarela, verde, azul, rosa, vermelha, etc.. As cores amarela e amarelo-verde parecem, contudo, ser as mais frequentes (25).

## 2.2 USOS GERAIS DA BENTONITA

A bentonita foi aplicada industrialmente em 1897 por KNIGHT, citado por KERR & HAMILTON (31), com o nome de "taylorita". Um ano depois, este mesmo autor propõe o nome de "bentonita" ao mineral em apreço, que era de característica muito plástica e altamente co

loidal, encontrado na região de Fort Benton, distrito de Rock Creek, Wyoming, E.U.A..

A bentonita, de maneira geral, segundo a literatura (25), foi explorada comercialmente pelos americanos até 1930, quando, a partir de então, vários países como a Alemanha, a Inglaterra, o Canadá, a Rússia, a Itália, o Marrocos, a Argentina, o Brasil, etc., iniciaram a sua utilização em bases comerciais. No Brasil, segundo informes recentes de ABREU (1), DELANEY & FORMOSO (16) e SANTOS (59), a existência da bentonita foi constatada nos estados de Minas Gerais, Paraíba, Rio Grande do Norte, Piauí e Rio Grande do Sul, constituindo os dois primeiros Estados os maiores fornecedores desta preciosa argila.

Segundo a AMERICAN COLLOID COMPANY (3), LAGE (34), MALLEA & VARAS (42) e SANTOS (58), inúmeras são as aplicações da bentonita, como se poderá observar a seguir:

- a) aglomerantes de arcia para fundição;
- b) lamas para perfurações de poços de petróleo;
- c) inseticidas;
- d) cerâmica;
- e) purificação de água, sucos de frutas, etc.;
- f) purificação de vinhos e vinagres;
- g) purificação de caldo de cana e de beterraba, etc..

### 2.3 A BENTONITA COMO AGENTE DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

Como veremos mais adiante, RAMIREZ SILVA (53) foi o primeiro a estudar o efeito da bentonita na clarificação do caldo de cana, visando a produção de açúcar bruto para refinaria, tanto em condições de laboratório como industriais.

Este tecnologista, em seus trabalhos, define como agente ideal de clarificação do caldo de cana e demais soluções açucardas, substâncias que apresentam as seguintes características:

- a) possuir estrutura molecular e propriedades físico-químicas, que permitam a adsorção dos colóides presentes no caldo;
- b) possuir a propriedade de fácil troca iônica, através da qual possa ocorrer a redução dos íons nocivos ao processo;

- c) reagir com os eletrólitos adicionados ao caldo, formando precipitados volumosos e pesados, os quais, na decantação, arrastam materiais em suspensão, exercendo ação purificante e descolorante.

A bentonita KWK Volclay, produzida pela American Colloid Company, das muitas argilas estudadas por RAMIREZ SILVA (53), foi a que melhores resultados apresentou, sendo considerada, pelas suas múltiplas propriedades, o agente ideal de clarificação do caldo de cana, pois quando dispersa em água, apresenta ampla capacidade de adsorção e absorção, alta propriedade de troca de cátions e ótima atividade como colóide eletronegativo.

MALLEA, VARAS & ZUCCARDI (43), pelos trabalhos realizados com bentonita na Argentina, concluíram que a sua eficiência na clarificação depende dos seguintes característicos:

- a) conteúdo de argila coloidal expressa em gramas por cento;
- b) conteúdo em fração inerte fina - partículas de diâmetro menor do que 20 microns - em gramas por cento;
- c) capacidade específica de troca iônica da fração argila coloidal em miliequivalentes por cento;
- d) grau de saturação alcalina dado pela capacidade total de adsorção de cátions da argila, saturada principalmente por sódio.

Em resumo, pois, para os referidos autores (43), o efeito purificante da bentonita é diretamente proporcional ao seu teor de argila coloidal, à sua capacidade de troca de cátions e ao seu estado de saturação alcalina, proporcionalidade esta definida pela seguinte fórmula empírica:

$$A\% = F_c \times T_c \times S_a ,$$

onde:

$A\%$  = grau de atividade purificante das bentonitas;

$F_c$  = conteúdo de montmorilonita equivalente à fração coloidal menor do que 1 micrón por 100 gramas de bentonita;

$T_c$  = capacidade total de troca iônica em miliequivalentes por grama de fração coloidal menor do que 1 micrón;

$S_a$  = saturação alcalina do complexo coloidal dada pela relação entre sódio absorvido e capacidade de troca iônica total da bentonita.

A aplicação prática da presente fórmula pode ser melhor apreciada pelos números do QUADRO II, onde aparecem os resultados das importantes características, relativas à bentonita KWK Volclay, e também de dois outros tipos argentinos, sendo um conhecido comercialmente por Clarigel e outro, procedente de Mendoza, sem denominação especial.

Ainda, segundo MALLEA, VARAS & ZUCCARDI (43), uma bentonita de baixa atividade clarificante não deve ser utilizada para o caldo, pois pode conferir ao mesmo vários inconvenientes, a saber:

- a) incorpora ao caldo de cana quantidade considerável de material inerte, aumentando o volume de bôrras e ocasionando, portanto, sérios inconvenientes aos decantadores e aos filtros;
- b) introduz ao caldo uma argila coloidal com grau muito variável de saturação alcalina o que pode provocar uma frágil troca de cátions;
- c) dilui o caldo, exigindo consumos maiores de vapor e de tempo na evaporação do excesso de água utilizado;
- d) adiciona ao caldo um material muito impuro, decorrente da notável variação da constituição das argilas montmorilonitas.

MALLEA (40), neste particular, ressalta a importância do teor de argila coloidal montmorilonita em relação a outros minerais que estão sempre presentes na composição de uma bentonita, tais como: feldspato, quartzo, micas, cinzas vulcânicas não transformadas, etc.. Segundo este autor, é interessante que estas partículas sejam de tamanho apreciável a fim de que decantem rapidamente e não

QUADRO II - Características físicas e físico-químicas de algumas bentonitas

Características	KWK Volclay*	Clarigel*	Mendoza**
	americana	argentina	argentina
Argila coloidal (Fc) em g %	90,0	85,0	53,0
Capacidade total de adsorção em meq %	89,5	84,8	40,8
Sódio adsorvido (Na + K) em meq %	85,0	82,2	25,1
Cálcio adsorvido (Ca + Mg) em meq %	4,5	2,6	15,7
Grau de saturação alcalina (Sa)	0,95	0,97	0,62
Capacidade coloidal (Tc) em meq/g	1,0	1,0	0,77
Atividade clarificante % (Fc x Tc x Sa)	85,5	82,4	25,3
Porcentagem relativa à KWK Volclay	100,0	96,0	30,0

\* Segundo MALLEA (40);

\*\* Segundo MALLEA, VARAS & ZUCCARDI (43).

interferiram no processo de coagulação, como ocorre com as cinzas vulcânicas, que sendo de dimensões diminutas, ficam em suspensão, chegando a escapar à ação da própria bentonita e de outros colóides que se formam no meio em clarificação.

Em outro trabalho, este mesmo autor (41), definindo o comportamento da bentonita na clarificação do caldo de cana, revela que, ao misturar uma dispersão hidratada da referida argila ao caldo, origina uma série de reações coloidais e transformações físico-químicas que podem ser assim resumidas:

- a) precipitação coloidal mútua: a carga negativa predominante da bentonita coloidal atrai a todos os colóides de carga positiva, propiciando uma precipitação coloidal mútua, por simples neutralização elétrica;
- b) intercâmbio catiônico: os cátions cálcio, magnésio, ferro e alumínio do caldo deslocam o sódio adsorvido na micela montmorilonita - reações físico-químicas condicionadas à leis gerais do processo de intercâmbio catiônico - originando uma coagulação da solução;
- c) adsorção de substâncias polares: ao colocar em contato uma montmorilonita, cuja estrutura é polar, com líquidos e soluções ou suspensões, contendo outras substâncias polares, produzem-se mútuas atrações, provocadas pelas cargas positivas e negativas dos reagentes.

Através destas três reações, a bentonita coloidal sódica, quando aplicada ao caldo de cana, promove a precipitação de numerosas substâncias, tais como gomas, proteínas, etc., dando formação a um coágulo pesado, o qual, por sua vez, arrasta consigo outras impurezas suspensas no meio, tornando o caldo em aprêço completamente límpido e brilhante.

#### 2.4 CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DA BENTONITA NA CLARIFICAÇÃO

Segundo RAMIREZ SILVA (53), MALLEA & VARAS (42) e BLISS (9), tecnologistas que mais se preocuparam com a utilização da bentonita na clarificação do caldo de cana das usinas de açúcar, a aplicação prática desta argila coloidal sódica deve obedecer aos seguintes pontos básicos:

- a) a bentonita deve ser aplicada na clarificação do caldo de cana em forma hidratada, isto é, perfeitamente dispersa em água, através de forte agitação mecânica, permitindo a obtenção de uma suspensão isenta de grumos, homogênea e estável;
- b) a dispersão da bentonita pode ser realizada tanto com água fria, como quente, sendo esta última preferível por acelerar a referida hidratação. A qualidade do diluente, neste particular, constitui um fator muito importante, pois com a utilização de água impura ou contendo eletrólitos corre-se o risco da coagulação da própria suspensão, mesmo antes de agir sobre os constituintes do caldo;
- c) a suspensão de bentonita pode ser preparada numa concentração variável de 3 a 6 %, não se recomendando o uso de concentrações maiores pelo caráter tixotrópico do gel formado, que, neste caso, torna-se de difícil manêjo;
- d) uma perfeita hidratação da bentonita somente será conseguida depois de forte agitação mecânica ou pneumática. Segundo ainda RAMIREZ SILVA (53), a dispersão da bentonita pode ser preparada visando ao seu armazenamento por um período de 24 horas, após o qual, o gel obtido é fluidificado por agitação com adição de água até a concentração desejada;
- e) o momento ótimo da aplicação da suspensão de bentonita é aquele no qual o caldo se encontra convenientemente tratado com a cal ou com os reagentes tradicionais do processo. Os motivos desta recomendação são os que se seguem:
  - existência, no caldo em clarificação, de uma gama enorme de substâncias coloidais refratárias, que escapam à ação coagulante da cal ou dos reagentes iniciais, as quais poderão ser facilmente precipitadas pela bentonita;
  - a formação de um coágulo, principalmente cálcico, de altas propriedades absorventes, que agindo sobre as impurezas inertes, suspensas no meio, produz clarificação mais eficiente.



Para RAMIREZ SILVA (53), contudo, a suspensão de bentonita pode ser adicionada ao caldo de cana antes ou depois da caleagem, ressaltando, entretanto, que o ideal seria fazer chegar, ao mesmo tempo, no tanque de reação, caldo, leite de cal e bentonita;

- f) a quantidade de bentonita sódica a utilizar, por tonelada de cana, depende de uma série de fatores, tais como: condições climáticas, variedade de cana, grau de extração, tipo de açúcar a produzir, etc.. RAMIREZ SILVA (53) recomenda, para a produção de açúcar bruto, a utilização de 200 a 700 g por tonelada de cana, enquanto que MALLEA & VARAS (42), referindo-se à produção do açúcar cristal branco, sugerem doses de 150 a 500 g. Ver-se-á mais adiante, na maioria dos trabalhos com bentonita, para a produção do açúcar bruto para refinaria, que a dose de 454 g da referida argila, por tonelada de cana moída, foi sempre a mais usual.

## 2.5 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DA BENTONITA NA CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

Os estudos mais importantes sobre a aplicação da bentonita na indústria do açúcar, para fins de clarificação do caldo de cana, deve-se à RAMIREZ SILVA (53). Em 13 de dezembro de 1942, este técnico portorriquenho apresentou à "Association of Sugar Technologists of Porto Rico" os resultados de suas experiências realizadas com bentonita em seu laboratório, em escala piloto e, na usina Central Vitória, em escala industrial, usando-a como complemento da cal na purificação do caldo e visando a obtenção de açúcar bruto.

Nesta ocasião, falando aos presentes sobre "A New Process of Clarification of Cane Juice", ressaltou o notável comportamento da bentonita na purificação dos caldos refratários provenientes das variedades de cana P.O.J., tidas e havidas como de difícil clarificação. Abordou ainda, nesta conferência, os resultados obtidos e, também, as inúmeras vantagens do processo. Dentre estas, as seguintes podem ser destacadas:

- a) clarificação mais eficiente com caldos límpidos e brilhantes;

- b) abaixamento da temperatura necessária à clarificação e diminuição da inversão da sacarose;
- c) melhor filtrabilidade do caldo e das bôrras;
- d) redução do conteúdo de cálcio e de magnésio no caldo clarificado, diminuindo a formação de incrustações nas superfícies de aquecimento;
- e) aumento na eliminação dos não-açúcares orgânicos;
- f) maior eficiência de evaporação, cristalização e de centrifugação dos produtos em fabricação;
- g) produção de açúcar em melhores condições para a refinaria;
- h) vantagens sôbre o uso do ácido fosfórico;
- i) possibilidades de fabricação do açúcar de consumo direto, etc.

Justificando a utilização da bentonita na purificação do caldo, fêz (53) breve exposição do método usual de clarificação para a obtenção do açúcar bruto. Nesta ocasião, a clarificação do caldo com apenas cal e aquecimento vinha causando grandes problemas à fabricação do açúcar, não só pela deficiência na eliminação de colóides, matérias viscosas, sais minerais, etc., como também, pela industrialização de canas em péssimas condições de moagem. A clarificação imperfeita, afetando a capacidade e o comportamento dos clarificadores, causava grande flutuação na moagem que, por sua vez, descontrolava as operações de corte e de armazenamento das canas.

A adição de diversas formas de fosfato e a dupla caleagem constituíam os recursos técnicos utilizáveis nesta ocasião. Estes esforços, segundo o autor (53), corrigiam em parte as deficiências dos caldos refratários, mas causavam problemas no contrôle do índice pH de caleagem e variações na densidade do precipitado, que era muito fino e não mostrava as mesmas características físico-químicas que possuía o fosfato tricálcico formado com o  $P_2O_5$  original do caldo.

A aplicação industrial da bentonita em Porto Rico, entretanto, segundo esta literatura (53), somente pôde ser desenvolvida a partir de 1946, quando foram reiniciadas as atividades de transportes marítimos.

timos dos E.U.A. para êste país, as quais haviam sido interrompidas pela Segunda Guerra Mundial.

A utilização da bentonita coloidal sódica como auxiliar da cal na clarificação do caldo de cana, visando a produção do açúcar bruto, ficou conhecida, desde então, como "Processo Silva de Clarificação", cujo valor econômico está baseado, segundo o próprio RAMÍREZ SILVA (53), na intensidade da clarificação e no aumento da eficiência de evaporação, cristalização e centrifugação.

Em um outro trabalho, êste mesmo autor (54), divulga alguns resultados práticos obtidos pelas usinas de Porto Rico, durante as safras de 1948, 1949 e 1950, utilizando a bentonita em complementação à caleagem, dentre os quais destacamos:

- a) normalização de moagem a um ritmo constante e sincronizado com o corte e armazenamento das canas;
- b) aumento da média efetiva de moagem por hora em cerca de 25% em condições normais de trabalho e de 50% sobre a moagem que se podia obter com caldos refratários;
- c) obtenção de caldo clarificado com excelente brilho e relativa descoloração no qual as leituras luximétricas, que anteriormente não passavam de 25, eram superiores a 40 e, não raro, a 60;
- d) diminuição de grande parte das incrustações nos evaporadores, sendo as restantes facilmente removíveis, por serem mais finas e brandas. As limpezas semanais reduziram-se a simples fervura com ácido, eliminando-se a soda e a raspagem dos tubos das calandras;
- e) redução da viscosidade do xarope, das massas cozidas e dos méis;
- f) aumento na pureza do caldo clarificado e do xarope correspondente e diminuição da taxa de inversão da sacarose;
- g) obtenção de cristalizações mais rápidas.

Apesar do que foi anteriormente escrito, releva notar que a revisão da literatura sobre o assunto demonstra que o uso da bentonita para fins de clarificação do caldo de cana e, mais esporádica-

mente, de beterraba, já vinha sendo objeto de estudos em várias outras partes do mundo.

Assim, KILBY (32), em 1939-40, estudou no Havai o comportamento da bentonita na clarificação secundária das usinas de Waimanalo e Wailuku. Canas colhidas à máquina e canas verdes, responsáveis na ocasião pela má qualidade do açúcar, ensejaram-lhe tal experiência, que consistia em tratar o caldo clarificado com uma suspensão de bentonita a 3%, na base de 454 g por tonelada daquela matéria prima. Este autor verificou nos tratamentos com bentonita uma redução do volume de bôrra, assim como, uma melhor filtrabilidade da mesma pelo filtro Oliver. Observou, ainda, aumentos na limpidez e na pureza do caldo filtrado, assim como, uma maior eficiência de trabalho do próprio filtro. O aumento de 0,36% na pureza do caldo, para KILBY (32), foi suficiente para pagar a mão-de-obra e os equipamentos utilizados no processo. Por outro lado, análises de laboratório revelaram sensíveis decréscimos nos teores de cinzas, de sílica, etc., do caldo clarificado.

GARINO & AFFERNI (22), em 1941, na Itália, estudaram o efeito da bentonita e da pozolana na clarificação do caldo de beterraba, tendo verificado um aumento de 0,35% na pureza do mesmo, com a aplicação de mais de 1% de cada mineral.

HANCE (26), neste mesmo ano, na Estação Experimental do Havai, examinou o valor da bentonita como elemento floculante na clarificação secundária. Usando doses variáveis de 90 a 454 g por tonelada de cana trabalhada, obteve caldos mais claros que proporcionaram uma melhor filtração do xarope e uma melhoria na qualidade do açúcar final.

PITTMAN & BOTTOMS (52), também, neste mesmo ano, na Louisiana, estudaram o comportamento da bentonita na clarificação do caldo de cana-de-açúcar, chegando a bons resultados.

McCLEERY (38), em 1942, no Havai, realizou experiência com bentonita pelo processo de defecação simples nas usinas de Waimanalo e Wailuku. O objetivo dos testes, que foi totalmente alcançado, era obter um tipo de açúcar em melhores condições de limpidez e pureza, destinado à refinaria.

VIGER (61), em 1943, trabalhando em Natal, União Sul Africana, descreveu um processo patenteado de defecação simples, desenvolvido por CARTER, então químico da usina de Umfolozi. Tal processo, que envolvia o uso de uma argila de cor amarela-escura, encontrada nas proximidades da usina, consistia em se adicionar ao caldo de cana:

- a) uma suspensão de argila em água, preparada à base de 3,5 g/l;
- b) leite de cal a 10° Beaumé até índice pH 7,6;
- c) ácido fosfórico em solução - 41% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel.

A mistura, corrigida ainda com leite de cal até índice pH 7,5, era aquecida e decantada.

O processo comparado com o de sulfo-defecação a quente, mostrava melhores características de cor e de limpidez, apontando ainda para o caldo clarificado superiores resultados em Brix, Pureza, etc., conforme dados que se seguem:

Componentes do caldo clarificado	Processo com argila	Processo com sulfo-defecação a quente
Brix	14,05	14,82
Pureza	88,27	87,88
Cinza % Brix	3,44	3,42
CaO % Brix	0,42	0,40
Borra % Brix	26,79	17,10
Cor (Kopke)	37,00	29,00

Este processo foi ainda realizado usando-se argila com e sem fosfato, chegando-se a resultados relativamente bons, pois os caldos da região eram ricos em fosfatos e o uso dos mesmos na clarificação tornava-se desnecessário. Este autor (61) revela que CARTER experimentou várias argilas, encontrando sempre resultados semelhantes.

McCLEERY (37), em 1945, divulgou os resultados obtidos através de testes com bentonita na clarificação, desenvolvidos por McCOOK & HAMILTON. Estes pesquisadores utilizaram, além da bentonita, diversas formas de fosfatos em testes combinados com a cal. O tratamento com bentonita mostrou notável aumento na limpidez do caldo que teve sua pureza elevada de 0,2 a 1,1%. O uso do fosfato de amônio

com bentonita mostrou também excelentes resultados na clarificação secundária do caldo bruto.

Nesta mesma ocasião, o próprio McCLEERY (37) trabalhou com bentonita na clarificação secundária do caldo bruto, utilizando-a na base de 454 g por tonelada de cana. O referido autor concluiu que os resultados obtidos nessas experiências, apesar de serem relativamente bons, serviram apenas para incentivar outras pesquisas neste setor com bentonita, a qual, convenientemente aplicada, deveria ter um comportamento notável na remoção das matérias coloidais do caldo.

BEAUCHAMP (6), em 1948, em Cuba, estudando a influência das chuvas, do solo e das variedades de cana na purificação do caldo das usinas de açúcar, descreveu o processo "SILVA" de clarificação, assinalando as mesmas vantagens técnicas e econômicas reveladas pelo idealizador (53) do processo, em Porto Rico.

WEBRE (62), em 1949; em Cuba, faz alusões ao processo "SILVA" de clarificação, ressaltando a sua eficiência na purificação do caldo da cana P.O.J. 2878, conhecida pela sua natureza refratária.

NICKLIN & CLAYTON (48), em 1950, na Austrália, trabalhando com a bentonita KWK Volclay durante os meses de julho à agosto, na base de 454 g por tonelada de cana, preparada em suspensão a 5%, na clarificação do caldo misto, obtiveram resultados animadores, tanto em limpidez como em pureza do caldo clarificado. Concluíram ainda, que a dose de bentonita usada era a quantidade mínima para dar boa clarificação e a máxima, para a utilização econômica.

HONIG (28), em 1950, discutindo a ação das argilas na clarificação do caldo de cana, revelou resultados dos testes realizados com uma bentonita de Montana e com outra da região da Bavária. As investigações, promovidas por este autor, mostraram considerável remoção da sílica do caldo, evidenciando, por outro lado, dificuldades no assentamento das bôrras.

Em 1951, a Estação Experimental de Tucuman, Argentina, com o intuito de contribuir e acompanhar os progressos desenvolvidos no mundo açucareiro, iniciou diversos trabalhos a respeito da utiliza

ção da bentonita na clarificação do caldo de cana, visando exclusivamente a produção de açúcar cristal branco.

Das pesquisas desenvolvidas pelos autores argentinos (40-41-42-43), resultou a comercialização de uma bentonita, conhecida por "Clarigel", a qual foi introduzida nas usinas argentinas, para fins de clarificação, em 1952. Algumas usinas argentinas, orientadas pela Estação Experimental de Tucuman, utilizaram esta bentonita em complementação ao processo de sulfo-defecação na elaboração do açúcar branco. Com doses de 150 a 500 g do produto sêco, por tonelada de cana, foi possível fazer uma economia de 25 a 50% de enxôfre, sem prejuízo da qualidade do açúcar final. As referidas experiências, além de revelarem uma economia de enxôfre e de cal na elaboração do açúcar cristal branco, permitiram aos técnicos argentinos as seguintes comprovações:

- a) completa clarificação, obtendo-se caldos límpidos, cristalinos e brilhantes;
- b) aumento de pureza, chegando-se até a 3 pontos sôbre o caldo clarificado médio e diminuição da inversão da sacarose;
- c) ligeiro aumento no teor de bôrras que, por outro lado, apresentando consistência granular e esponjosa, permitem melhor filtração;
- d) redução de 40% das incrustações nos aquecedores e evaporadores, além de maiores facilidades na sua remoção;
- e) diminuição da viscosidade dos méis, permitindo a obtenção de açúcar mais branco.

CHITALE (13), em 1951, motivado pelos resultados do processo "SILVA" em Porto Rico, realizou várias experiências com bentonita importada, na clarificação do caldo de cana-de-açúcar da Índia. Os testes com apenas cal e bentonita não deram bons resultados, mas os ensaios com enxôfre, cal, bentonita e fosfato, mostraram caldo de boa qualidade e bôrras de ótima filtrabilidade, apesar do elevado volume obtido. Bentonitas da Índia também foram experimentadas, mas os seus resultados mostraram-se totalmente desfavoráveis.

OWENS (49), em 1952, em Cuba, trabalhou com a bentonita KWK Volclay na clarificação do caldo claro do filtro rotativo à vácuo, obtendo excelente floculação.

RODRIGUEZ, BERNAL & TORRES (55), em 1953, procuraram verificar o comportamento de alguns auxiliares de clarificação, trabalhando com caldo de cana da usina Plata Sugar Co. de Porto Rico, mediante os seguintes ensaios:

- a) cal e bentonita;
- b) cal e ácido fosfórico;
- c) cal e suspensão coagulante elaborada pela Electric Chemical Co.;
- d) cal.

A bentonita, o ácido fosfórico e a suspensão coagulante foram utilizados nas proporções de 227 a 408, 90 a 180 e 90 g por tonelada de cana, respectivamente.

Concluíram que os reagentes testados contribuíram de maneira notável para a melhoria da qualidade do caldo clarificado, proporcionando melhor brilho e limpidez, além de significativo aumento de pureza. Os testes com bentonita, embora revelassem inferiores, tanto em brilho como em pureza em relação aos outros reagentes utilizados, mostraram superiores ao processo normal de defecação simples.

SAHA & JAIN (58), neste mesmo ano, na Índia, trabalharam com bentonita na clarificação do caldo de cana. Uma suspensão de bentonita a 5%, adicionada ao caldo como auxiliar de filtração, permitiu uma redução no tempo desta operação.

DUBEY (17), em 1955, também na Índia, trabalhando com bentonita na produção do açúcar branco pelo processo da sulfo-defecação, verificou melhores resultados na cor, qualidade e uniformidade do açúcar, apesar da diminuição no consumo do enxôfre.

MANOFF (44), em 1955, na Argentina, trabalhando com uma bentonita desse país, selecionada entre 11 diferentes amostras, pelo processo da sulfo-defecação, verificou que, economizando enxôfre, o açúcar produzido foi sempre de qualidade inferior.



DUBEY (18), em 1957, na Índia, voltou a desenvolver outras experiências com bentonita para a produção de açúcar bruto. Caldo misto clarificado com fosfato e bentonita apontou melhores resultados em cor e limpidez. A purificação com apenas cal e bentonita, mostrou-se superior à desenvolvida com cal e fosfato. As experiências realizadas por este autor com bentonita, em várias usinas de açúcar, mostraram que a qualidade do açúcar melhorava, aumentando, por outro lado, o volume de bôrras, que eram, contudo, mais facilmente filtráveis. Observou também e finalmente, que as incrustações formadas eram mais facilmente removíveis.

BENNETT (7), em 1959, realizou experiências com caldo de cana, usando materiais adsorventes, destacando-se entre eles a bentonita e a terra de Fuller. Avaliando a capacidade de adsorção em termos de turbidez, constatou que o decréscimo da capacidade de base trocável, no adsorvente, aumentava a turbidez do caldo tratado. Consequentemente, classificou o comportamento da bentonita como superior àquela da terra de Fuller.

COLL et alii (14), em 1963, na Louisiana, estudando o efeito do agente floculante "Separan AP-30" sobre a velocidade de decantação, verificou que os tratamentos realizados com a complementação de bentonita apresentaram melhores resultados, no que diz respeito à limpidez, à filtrabilidade e à eficiência de clarificação.

SINGH & SHAH (60), em 1966, na Índia, experimentaram a bentonita na manufatura do açúcar branco pelo processo da defeco-sulfitação. Apesar da superior eficiência de clarificação, o açúcar produzido, apresentando boa granulometria, foi de cor inferior.

## 2.6 O COMPORTAMENTO DO CALDO DE CANA E DE ALGUNS DE SEUS CONSTITUINTES

Complementando o trabalho da revisão bibliográfica, achamos conveniente inserir, ainda neste capítulo, alguns dados referentes ao processo de defecação, processo usualmente utilizado na fabricação do açúcar bruto para exportação.

Na produção do referido tipo de açúcar, a cal e o calor são quase sempre os únicos agentes usados na clarificação do caldo de cana, embora auxiliados, algumas vezes, por pequena quantidade de

fosfato s<sup>ó</sup>lúvel. Êste processo, embora possa sofrer algumas variações quanto à sua execução, implica na formação de um precipitado pesado, de composição muito complexa, contendo alguns sais insolúveis de cálcio, albuminas coaguladas, gomas, gorduras, cêras, etc., o qual arrasta a maior parte do material em suspensão no caldo. O precipitado formado, finalmente, é separado do caldo claro por meio de decantação e filtração. Como se pode deduzir, o êxito do processo depende, em grande parte, do comportamento de alguns elementos não sacarose presentes no caldo, os quais podem interferir notavelmente, tanto na composição como na qualidade do produto final obtido. Dentre esses elementos devem ser ressaltados principalmente os que se seguem:

### 2.6.1 AÇÚCARES REDUTORES

Segundo PAYNE (50), os açúcares redutores, principalmente a glucose e a levulose, são compostos quimicamente mais reativos do que a sacarose; em meio ácido são considerados quase que estáveis, ao passo que, em meio alcalino, a sua decomposição é facilitada. Daí, concluiu êste autor (50) que, em um processo de clarificação com cal, desenvolvido acima de índice pH 8,0 e a 100°C, os açúcares redutores são facilmente transformados, com a consequente formação de ácidos orgânicos, altamente escuros e coloridos. Por outro lado, segundo MAILLARD (39), os açúcares redutores, pela grande reatividade que apresentam, podem combinar-se com aminoácidos, dando origem a produtos também coloridos, conhecidos por melanoidinas.

### 2.6.2 GOMAS

As gomas são conceituadas como um conjunto de substâncias orgânicas precipitadas pelo álcool, compondo-se principalmente de pentosanas.

Segundo HONIG (27), a clarificação, coagulando e removendo parcialmente o teor de gomas do caldo, afeta-o, neste sentido, apenas levemente.

WALTON & FORT, citados por MEADE (47), conseguiram em seus trabalhos de defecação simples, com matéria prima da Louisiana, eliminar até 20% das gomas do caldo em observação, enquanto que DY-

MOND (19), trabalhando com caldo da África do Sul, alcançou, pelo mesmo processo, uma remoção de até 36%.

A pequena eliminação das gomas do caldo de cana, decorrente de qualquer processo de purificação, provoca, segundo vários autores, como MEADE (47), PAYNE (50) e DYMOND (19), já citados neste subcapítulo, o aumento da viscosidade do xarope, das massas cozidas e dos méis, dificultando assim as operações de cristalização e de turbinagem do açúcar final.

### 2.6.3 PROTEÍNAS

Segundo MEADE (47), os valores que se têm obtido para o teor de proteínas do caldo de cana, mediante a multiplicação do nitrogênio total pelo fator convencional de 6,25, são sempre muito elevados. Assegura que a grande maioria do nitrogênio total está na forma de aminoácidos não combinados e de constituintes nitrogenados que não são protéicos. Aliás, PAYNE (50) diz que o nitrogênio do caldo de cana está distribuído na massa deste, principalmente na forma de proteínas (albumina), de aminoácidos e de amidas. O comportamento desses componentes na clarificação evidencia uma eliminação quase que total das proteínas e praticamente nenhuma dos aminoácidos e das amidas. Ainda, segundo PAYNE (50), a porcentagem de nitrogênio do caldo eliminada pela clarificação, varia de 12,5 a 60,0%, com uma média aproximada de 33%.

Quanto à influência do índice pH, HONIG (27), observou que na faixa de 6,8 a 7,2 ocorre quase que uma total precipitação dos compostos protéicos (albumina), removíveis juntamente com os precipitados inorgânicos. Assegurou, contudo, que acima do índice pH 7,6 esses compostos podem ser parcialmente hidrolisados e redissolvidos.

FARNELL (20), estudando a influência da temperatura no aquecimento inicial do caldo, comprovou uma maior remoção de compostos nitrogenados pelo processo de defecação simples realizado a quente, superando inteiramente o processo desenvolvido a frio.

As proteínas que permanecem no caldo clarificado, ainda segundo PAYNE (50), contribuem para o aumento do cálcio, causando, por outro lado, um aumento na viscosidade e, conseqüentemente, dificultando as operações de cristalização da sacarose.

#### 2.6.4 CINZAS

BEHNE, citado por PAYNE (50), estudando o comportamento das cinzas durante a clarificação numa faixa de índice pH de 5,5 a 8,5, observou uma pequena variação de resultados em relação ao caldo original. De fato, as precipitações de fosfato, de sílica, de sulfato, de magnésio, de alumínio e de ferro ficam compensadas pelo aumento de cálcio e de outros constituintes, evidenciando-se assim a pequena variação no teor de cinzas de um caldo pela clarificação.

FORT (21), demonstrou, por outro lado, que o total de cinzas do caldo é usualmente aumentado durante a operação de caleagem, aumento êste, conferido por fosfatos orgânicos.

O comportamento do cálcio, computado no caldo clarificado pela soma do teor do caldo original e pela quantidade adicionada na forma de leite de cal, durante a operação de caleagem, tem sido objeto de estudos por parte de muitos investigadores. Assim, BEHNE, citado por PAYNE (50), observou que o teor de cálcio no caldo cresce gradualmente com o índice pH, desde 5,5 a 8,0, podendo aumentar consideravelmente acima desta faixa.

FORT (21), neste particular, comprovou um aumento de 35% de sais de cálcio, em trabalhos desenvolvidos com caldo de cana da Louisiana.

DAVIES & YEARWOOD (15), estudando o comportamento dêste elemento na clarificação, mostraram que a agitação prolongada do caldo de cana convenientemente caleado, muito contribui para o não aumento do cálcio.

De outra parte, KING (33) observou que o conteúdo de cálcio no caldo clarificado aumenta significativamente quando se formam ácidos, em consequência do desdobramento de açúcares redutores ou pela acidez e deterioração do caldo original. Êste mesmo autor assegura que em uma defecação simples, desenvolvida numa faixa de índice pH 7,0 a 8,0, podem ocorrer acréscimos no teor de cálcio da ordem de 100 a 200%.

Ainda que haja precipitação de cálcio, através, principalmente, do ácido fosfórico e, secundariamente, pelos ácidos aconítico,

sulfúrico, oxálico, tartárico e cítrico, o seu teor, por via de regra, permanece elevado no caldo clarificado (50).

## 2.6.4.2 MAGNÉSIO

Em muitos casos, segundo PAYNE (50), o teor de magnésio encontrado no caldo de cana ultrapassa aquêle do cálcio.

MEADE (47), baseado nos trabalhos do KING (33) e de HONIG (27-29), afirma que a maior remoção do magnésio, durante a clarificação, ocorre entre índices pH 8,0 a 9,0, sendo que, neste caso, a remoção se faz, provavelmente, na forma de hidróxido de magnésio.

HONIG (27-29), por sua vez, afirma que na faixa de índices pH 6,8 a 7,8 o magnésio é fracamente precipitado na forma de fosfato.

FORT (21) encontrou em uma série de testes de clarificação do caldo de cana uma remoção de 21% do referido elemento.

BOND (10), por outro lado, demonstrou que o aumento de cálcio no caldo clarificado entre os índices pH 7,5 a 8,5 é da mesma ordem do decréscimo em magnésio.

O fósforo, segundo PAYNE (50), é considerado um dos elementos mais importantes na clarificação do caldo de cana, ocorrendo na forma de fosfatos solúveis e na forma de compostos orgânicos.

HONIG (29), estudando o comportamento dêste elemento na clarificação, concluiu que a maior parte do teor de fósforo do caldo é precipitada numa faixa de pH de 6,8 a 7,8 pelo processo de caleagem simples, na forma de fosfatos insolúveis de cálcio e de magnésio. Este mesmo autor (28), referindo-se aos compostos orgânicos de fósforo, diz que êstes estão presentes principalmente na forma de fosfolípidios, de hexosefosfatos e de fosfoproteínas, cuja natureza e comportamento na clarificação é ainda algo desconhecida.

HONIG (29), em seus estudos de clarificação, revelou que o teor de fosfatos no caldo clarificado pelo processo de defecação simples pode variar de 5 a 10 mg de  $P_2O_5$  por 100 ml de caldo. Por outro lado, demonstrou que a precipitação máxima de  $P_2O_5$  pode ser obtida em tôrno do índice pH 7,5, podendo ocorrer valores cada vez mais elevados no caldo clarificado à medida que se abaixe o pH de caleagem ou que se eleve acima do referido valor.

KING (33) chegou ao mesmo resultado de HONIG (29), sobre o ponto de pH ideal para a precipitação do  $P_2O_5$ .

#### 2.6.4.4 FERRO

O ferro, computado no caldo clarificado pela soma do teor do caldo original e pela possível quantidade resultante durante a sua extração pelas moendas, segundo PAYNE (50), pode ser praticamente removido pelo processo de clarificação, quando esta é executada acima de índice pH 8,0.

HONIG (29) admite que é possível, numa purificação com cal, eliminar aproximadamente 50% do ferro presente no caldo misto, eliminação esta, processada na forma de ferrato de cálcio.

Ainda, segundo HONIG (29), pelo efeito do aquecimento, o ferro é parcialmente precipitado com a sílica. Também, pelo efeito do índice pH - acima de 8 por exemplo - o ferro se precipita na forma de ferrato de cálcio e de hidróxido férrico.

FORT (21) conseguiu, em seus trabalhos de clarificação do caldo de cana com cal, a índice pH  $7,0 \pm 0,1$ , uma eliminação de ferro da ordem de 79%.

Quanto ao comportamento do ferro na fabricação do açúcar, ZERBAN (63) revela o seu notável efeito na coloração do caldo de cana, principalmente pela reação com substâncias polifenólicas.

#### 2.6.5 CÔR E TURBIDEZ

Pouco se tem feito para a conceituação e a determinação da côr e da turbidez em trabalhos de clarificação. Contudo, alguns trabalhos, levados a efeito neste sentido, tentam explicar as origens e as consequências desses fenômenos num processo de clarificação.

Assim, PAYNE (50), atribui à presença de substâncias polifenólicas, clorofila, sacaretina e antocianina, além de compostos ferrosos, o aumento da côr no caldo clarificado.

ZERBAN (63), em seus trabalhos de clarificação, mostrou que na presença do ferro, a côr do caldo clarificado é duas a três vezes mais escura do que em sua ausência. Segundo este mesmo autor, os sais ferrosos do caldo são oxidados por ação enzimática à férricos, os quais, combinando com os polifenóis, produzem compostos altamente coloridos.

FORT (21), neste mesmo sentido, encontrou uma estreita correlação entre o conteúdo de ferro e a cor do caldo clarificado pelo processo de defecação simples. Revelou, ainda, que a cor do caldo clarificado tende a aumentar com os teores de cálcio e de substâncias residuais.

Ainda PAYNE (50) afirma que a cor do caldo pode tornar-se mais intensa através de reações entre aminoácidos e açúcares redutores, com formação de compostos altamente coloridos.

Conforme já revelamos em 2.6.1, os açúcares redutores também contribuem para a formação de cor no caldo clarificado, pois em condições de relativa alcalinidade, são parcialmente transformados, dando origem a compostos escuros e coloridos.

A turbidez ou a limpidez do caldo, segundo PAYNE (50), tem sido utilizada como critério de julgamento da eficiência dos diversos processos de purificação do caldo. Entretanto, muito pouco se tem feito, conforme já afirmamos, para a conceituação da turbidez dos diversos produtos açucareiros, fato talvez atribuído às dificuldades de sua real determinação.

FORT (21) diz que a turbidez do caldo de cana clarificado está ligeiramente relacionada com o conteúdo de sílica residual, gomas e com alguns compostos nitrogenados. PAYNE (50) também evidencia que a presença de matérias grosseiras suspensas no meio, tais como, resíduos fibrosos, poeira, etc., pode causar turbidez no caldo em processo de fabricação do açúcar.

## 2.6.6 PUREZA

A pureza, até bem pouco tempo, segundo MEADE (47), constituía uma característica importante, mas enganosa, para o julgamento da eficiência da clarificação, fato provavelmente, atribuído às condições de sua determinação.

Contudo, para PAYNE (50), o aumento da pureza pode ser considerado como critério de julgamento da clarificação quando se analisa o caldo quanto ao teor de sacarose real e sólidos totais.

FORT (21), por outro lado, assegura que o aumento de pureza é uma qualidade inerente ao próprio caldo e aponta que o seu valor pode ser usado, como norma de comparação, quando se utilizam partes do

mesmo material. Este mesmo autor evidenciou em seus trabalhos que o fósforo precipitado constitui o mais importante fator na transformação da pureza, podendo ocasionar aumentos da ordem de 0,2 a 0,8% . Em relação aos outros minerais, ressaltou que a remoção de magnésio, de ferro, de alumínio e de sílica pode contribuir para algum aumento de pureza, dependendo, contudo, do decréscimo ou do aumento de cálcio no caldo clarificado. As proteínas, pelo lado orgânico, constituem, segundo a mesma fonte (21), o principal fator para o aumento da pureza. Aliás, diga-se de passagem, que FORT (21), em seus trabalhos de clarificação com cal, conseguiu aumentos da ordem de 0,5 a 2,7 pontos na pureza real dos caldos trabalhados.

### 3. MATERIAL

O material utilizado na execução do presente trabalho consistiu de amostras de caldo de cana, leite de cal e de bentonita.

#### 3.1 CALDO DE CANA

O caldo de cana utilizado para as operações de clarificação foi obtido na usina Santa Helena, de Rio das Pedras, Estado de São Paulo.

Este material, coletado diretamente da caixa de caldo misto, era colocado em balões volumétricos de 6.000 ml e imediatamente levado ao laboratório onde se procediam as operações de caleagem e bentonização. Preliminarmente, tal caldo era coado e tinha o seu teor de sólidos solúveis ajustado, por diluição com água destilada, à aproximadamente 14,0° Brix.

#### 3.2 LEITE DE CAL

O leite de cal utilizado para a neutralização do caldo era também obtido na usina Santa Helena, onde se fazia a sua preparação segundo técnica descrita por ALMEIDA (2) e LEME JÚNIOR & BORGES (36). Para os testes realizados em laboratório, este material era coletado previamente à realização do ensaio e deixado em repouso. A água sobrenadante era sifonada, juntando-se, a seguir, água destilada e aferindo-se a suspensão obtida a 10° Beaumé, leitura esta que corresponde, conforme tabela de BLATNER (2), a um teor aproximado de 9,4 g/l de CaO.



### 3.3 BENTONITA

Os tipos de bentonita utilizados nos ensaios de clarificação foram selecionados dentre algumas argilas obtidas de firmas comerciais de São Paulo. Das amostras coletadas, trabalhamos com a KWK Volclay, produzida pela American Colloid Company, e com a NT-30, elaborada pela Bentonit União do Nordeste S.A..

A bentonita KWK Volclay, utilizada com grande êxito por RAMIREZ SILVA (53-54) em Porto Rico, de 1946 a 1950, além de servir de padrão para os nossos trabalhos, foi testada a fim de comprovar a sua eficiência na clarificação do caldo de cana em nossas condições.

A bentonita brasileira NT-30, selecionada entre três tipos nacionais, foi utilizada por mostrar-se muito convincente nos ensaios preliminares.

A suspensão das bentonitas era preparada com água destilada quente e segundo as técnicas recomendadas por RAMIREZ SILVA (53) e MALLEA (41); sua concentração era de 3%.

## 4. MÉTODOS

Os métodos utilizados neste trabalho podem ser divididos em:

### 4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O presente trabalho, à vista de suas finalidades, foi executado em condições as mais próximas possíveis daquelas ocorrentes nas usinas de açúcar. As operações de caleagem foram realizadas até aos índices finais de pH  $7,1 \pm 0,1$  para um dado tratamento e de  $7,7 \pm 0,1$  para outro, sendo ambos conduzidos, também, em dois níveis de temperatura, ou seja: caleagem a frio, quando realizada à temperatura ambiente (aproximadamente a  $20^{\circ}\text{C}$ ) e caleagem a quente, quando efetuada a  $50^{\circ}\text{C}$ . Em cada caso, a quantidade de bentonita utilizada era sempre aquela correspondente a 450 g por tonelada de cana trabalhada, considerando uma extração média de 900 litros de caldo misto por 1000 quilos de matéria prima.

O trabalho foi estatisticamente planejado para ser executado dentro de "blocos casualizados em esquema fatorial".

## 4.2 MÉTODOS TECNOLÓGICOS

A execução deste trabalho foi desenvolvida através das seguintes operações:

- a) preparação do caldo de cana;
- b) preparação do leite de cal;
- c) preparação da suspensão da bentonita;
- d) execução das operações de caleagem e bentonização do caldo, com utilização do potenciômetro;
- e) execução das operações de aquecimento e decantação;
- f) determinações analíticas e tecnológicas do caldo clarificado.

Tais operações podem ser melhor compreendidas pela descrição que se segue:

- a) o caldo de cana, coletado, como já se viu em 3.1, normalmente com um Brix de  $15,0^{\circ}$  ou mais, era coado e diluído com água destilada para cerca de  $14,0^{\circ}$ ;
- b) o leite de cal, depois de coletado, era ajustado para  $10^{\circ}$  Beaumé, conforme já se descreveu em 3.2;
- c) o preparo da suspensão de bentonita obedeceu ao que foi visto em 3.3;
- d) a operação de caleagem era executada potenciomètricamente da seguinte maneira:
  - o caldo convenientemente preparado era transferido para balão volumétrico de 500 ml, aferindo-se o volume até o traço de graduação, sendo posteriormente colocado em um copo de vidro sêco de 600 ml;
  - procedia-se a medição do índice pH do caldo;
  - o caldo era agitado com auxílio de um agitador magnético e recebia leite de cal através de uma pipeta, gradativamente, até atingir ao índice pH desejado para o teste;

- a seguir, estando o caldo em agitação, adicionava-se, com uma pipeta, a suspensão de bentonita;
- para a caleagem a quente, o caldo era aquecido previamente a 50°C;
- e) o caldo tratado era transferido para balão de vidro, de fundo redondo, onde era mantido por dois minutos em ebulição, sob ação de uma manta elétrica, e de um condensador de refluxo, que era empregado para evitar possíveis perdas por evaporação; o caldo, assim aquecido, era transferido para proveta graduada de 500 ml, onde se processava a decantação; a proveta receptora era protegida, em sua boca, com um vidro de relógio;
- f) após duas horas, tempo considerado suficiente para a decantação, anotavam-se o volume de bôrra e o volume total de caldo na proveta; o caldo clarificado era, por sua vez, transferido para um frasco de Erlenmeyer sêco de 500 ml e submetido às análises químicas programadas; o material decantado era filtrado, obtendo-se, por posterior secagem, a bôrra sêca.

### 4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os seguintes procedimentos analítico-químicos foram utilizados no desenvolvimento do trabalho:

4.3.1 BRIX REFRACTOMÉTRICO: análise realizada com o refratômetro de laboratório, tipo Abbé, de Carl Zeiss, segundo BROWNE & ZERBAN (11).

dosada de acôrdo com o método nº 1 da ASSOCIATION OF HAWAIIAN SUGAR TECHNOLOGISTS (5).

4.3.3 AÇÚCARES REDUTORES: expressos em glucose e obtidos pelo método volumétrico de LANE & EYNON (35).

4.3.4 GOMAS: calculadas em mg/100 g de caldo clarificado e dosadas segundo técnica de RUFF & WITHROW(57).

4.3.5 PROTEÍNAS: calculadas em mg/100 g de caldo clarificado, multiplicando-se o fator 6,25 pelo teor de nitrogênio total, determinado pelo método do micro-destilador, segundo ARZOLLA (4).

- 4.3.6 CINZAS: determinadas por condutimetria pelo refinômetro de Buse-Tödt-Gollnow, segundo BROWNE & ZERBAN (11).
- 4.3.7 CÁLCIO: calculado como CaO em mg/100 g de caldo clarificado e dosado pelo método do EDTA (Ácido etilenodiaminotetracético), segundo técnica de GLÓRIA, CATANI & MATUO (23).
- 4.3.8 MAGNÉSIO: calculado como MgO em mg/100 g de caldo clarificado e dosado pelo método do EDTA, segundo técnica de GLÓRIA, CATANI & MATUO (23).
- 4.3.9 FÓSFORO: calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total em mg/100 g de caldo clarificado e dosado pelo método do ácido fosfovanadatomolibdico, segundo técnica de PELLEGRINO (51).
- 4.3.10 FERRO: calculado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em mg/100 g de caldo clarificado e dosado pelo método da ortofenantrolina, segundo BITTENCOURT et alii (8).
- 4.3.11 CÔR OU ÍNDICE DE ABSORBÂNCIA: determinada em espectrofotômetro Beckman, modelo B, a 560 mμ no caldo clarificado, depois de uma filtração com kieselguhr e calculada segundo indicações de CARPENTER & DEITZ (12) e de MEADE (45), pela fórmula seguinte:

$$\text{Côr ou índice de absorvância} = a_s = \frac{A_s}{b c} = \frac{- \log T_s}{b c}$$

Onde:

A<sub>s</sub> ou - log T<sub>s</sub> = absorvância;

T<sub>s</sub> = transmitância;

b = espessura da camada líquida, em cm;

c = concentração dos sólidos solúveis, em g/ml.

- 4.3.12 TURBIDEZ OU ÍNDICE DE DISPERSÃO: determinada pela diferença do índice de atenuância (obtido no caldo clarificado antes de uma filtração com kieselguhr) e do índice de absorvância, e calculada segundo indicação de CARPENTER & DEITZ (12) e de MEADE (45), pelas fórmulas seguintes:

$$\text{Índice de atenuância} = a_c^* = \frac{A_c^*}{b c} = \frac{- \log T_s}{b c}$$

$$\text{Turbidez ou índice de dispersão} = s = a_c^* - a_c = \frac{A_c^* - A_s}{b c}$$

Onde:

$$A_c^* = - \log T_s = \text{atenuância.}$$

4.3.13 **BÔRRA SECA:** determinada por secagem em estufa elétrica regulada a 60°C e expressa em g/l de caldo clarificado, segundo MALLEL (41).

#### 4.4 CÁLCULOS TECNOLÓGICOS

4.4.1 **BÔRRA % DE CALDO:** calculada, considerando-se o volume de bôrra e o volume total de caldo, conforme a fórmula seguinte:

$$\text{Bôrra \% de caldo} = \frac{\text{Volume de bôrra}}{\text{Volume total de caldo}} \times 100$$

4.4.2 **PUREZA APARENTE:** calculada, segundo MEADE (46), pela fórmula seguinte:

$$\text{Pureza Aparente} = \frac{\text{Pol}}{\text{Brix}} \times 100$$

4.4.3 **NÃO AÇÚCARES DOSADOS:** calculados em mg/100 g de caldo clarificado e obtidos pela soma de Gomas, Proteínas, Cálcio, Magnésio, Fósforo e Ferro.

#### MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Os métodos estatísticos utilizados na análise dos dados obtidos em 4.3 e 4.4 foram aqueles usuais da estatística experimental, ou seja:

4.5.1 **ANÁLISE DA VARIÂNCIA:** realizada por experimentos em blocos casualizados em esquema fatorial, segundo indicação de GOMES (24), conforme se segue:

Causa de variação	Graus de liberdade
Bentonita	2
Índice pH	1
Temperatura	1
Interações:	
Bentonita x Índice pH	2
Bentonita x Temperatura	2
Índice pH x Temperatura	1
Bent. x Índ. pH x Temp.	2
<hr/>	
(Tratamentos)	(11)
Blocos	2
Resíduo	22
<hr/>	
Total	35

4.5.2 TESTE DE TUKEY: realizado para a comparação de médias, segundo indicação de GOMES (24).

## 5. RESULTADOS OBTIDOS

- os resultados obtidos pelos métodos analíticos e cálculos tecnológicos encontram-se nos QUADROS de III a VIII;
- os resultados verificados para o "teste F" e sua significância estatística quanto à Bentonita, Índice pH, Temperatura e Interações acham-se tabulados no QUADRO IX;
- a comparação de médias obtidas para as bentonitas, como o erro das médias ou  $s(\hat{m})$  e suas diferenças mínimas significativas ou d.m.s., acham-se no QUADRO X;
- as médias, obtidas para o Índice pH e para a Temperatura e seus erros, encontram-se no QUADRO XI;
- as diferenças médias percentuais verificadas para os diversos elementos analisados do caldo original e do caldo clarificado pelos tratamentos, Testemunha, bentonita KWK Volclay e bentonita NT-30, acham-se inscritas no QUADRO XII.

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos e os cálculos estatísticos, evidenciando

os objetivos de nosso trabalho, à luz da revisão bibliográfica, permitiram-nos as discussões que se seguem:

### 6.1 BRUX REFRATOMÉTRICO

A determinação do Brix, isoladamente, não constitui, no julgamento da clarificação, um elemento de real valor, mas quando utilizado no cálculo do coeficiente de pureza pode contribuir para aquele fim.

De maneira geral, os resultados obtidos para Brix (QUADRO III) apresentaram um mínimo de variação em relação à Testemunha. A análise da variância (QUADRO IX) mostrou, contudo, para o tratamento Bentonita, uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade; não houve evidência de qualquer outra significância para Índice pH, Temperatura e Interações (Bentonita x Índice pH, Bentonita x Temperatura, Índice pH x Temperatura e Bentonita x Índice pH x Temperatura).

Pela comparação de médias (QUADRO X), o caldo clarificado pela bentonita KWK Volclay, com  $13,35 \pm 0,01^{\circ}$  Brix, mostrou-se estatisticamente superior ao da NT-30, com  $13,38 \pm 0,01^{\circ}$  Brix e ao da Testemunha, com  $13,39 \pm 0,01^{\circ}$  Brix, para uma diferença mínima significativa ou d.m.s., de  $0,04^{\circ}$  Brix.

É evidente que se o teor de sólidos dissolvidos no caldo baixa, sem diminuição correspondente do teor de sacarose ou de pol, isto significa que houve uma remoção de impurezas. A utilização das bentonitas, comparada à Testemunha, neste trabalho, mostrou, de maneira efetiva, este efeito, pois, a pol do caldo não foi praticamente afetada, redundando, conseqüentemente, num aumento da sua pureza.

Os dados obtidos mostraram, pois, um comportamento favorável das bentonitas, principalmente da KWK Volclay, em relação à Testemunha, na remoção dos sólidos solúveis presentes no caldo de cana pela clarificação.

Em relação ao teor médio de sólidos solúveis do caldo original, verificou-se, conforme dados percentuais inscritos no QUADRO XII, uma diminuição de teor da ordem de 0,22 e 0,17%, respectivamente, para o caldo clarificado dos tratamentos bentonita KWK Volclay e bentonita NT-30, não ocorrendo qualquer diferença para a Testemunha.

## 6.2 POL

A pol, como acontece para o Brix, não é citada objetivamente nos trabalhos revisados, mas indiretamente, como componente que é do coeficiente de pureza.

Os resultados obtidos para a pol (QUADRO III), também apresentaram um mínimo de variação em relação à Testemunha. A análise da variância (QUADRO IX) evidenciou, contudo, uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade para o tratamento Bentonita; não houve qualquer outra diferença, tanto para Índice pH como para Temperatura ou para Interações.

Pela observação do QUADRO X, o caldo clarificado pela bentonita KWK Volclay, com média de  $11,71 \pm 0,01\%$ , acompanhado de perto pelo da NT-30, com  $11,70 \pm 0,01\%$ , mostrou-se estatisticamente melhor que ao da Testemunha, com  $11,66 \pm 0,01\%$ , para uma d.m.s. de  $0,05\%$ .

Este insignificante aumento da pol pode ser explicado pela ligeira alteração do volume final do caldo clarificado ou pelos possíveis erros analíticos.

A diferença média percentual (QUADRO XII), entre o teor de pol do caldo original e do caldo clarificado com o tratamento Testemunha, mostrou uma diminuição de teor da ordem de  $0,17\%$ , enquanto que, em relação aos tratamentos da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30, um aumento de  $0,26$  e  $0,17\%$ , respectivamente.

## 6.3 AÇÚCARES REDUTORES

Os resultados obtidos para os açúcares redutores (QUADRO III), também mostraram um mínimo de variação em relação à Testemunha nos ensaios de clarificação. Como o trabalho foi desenvolvido em Índice pH variando de  $7,1 \pm 0,1$  a  $7,7 \pm 0,1$ , uma pequena alteração desses açúcares poderia ser esperada (50). Este fato, contudo, não foi comprovado estatisticamente, pois a análise da variância (QUADRO IX) nada evidenciou.

De outra parte, os técnicos que trabalharam com bentonita, como auxiliar da cal no processo de defecação simples e, mesmo em outros processos, não mostraram, objetivamente, resultados sobre o



comportamento dos açúcares redutores durante a clarificação. Apenas alguns autores (40-41-42-43-53-54) observaram em seus trabalhos com bentonita um menor índice de inversão da sacarose.

Comparando-se o teor médio dos açúcares redutores do caldo original com os teores médios do caldo clarificado pelos tratamentos, verifica-se, conforme dados inscritos no QUADRO XII, uma diminuição de teor da ordem de 0,26, 1,31 e 0,79%, respectivamente para a Testemunha, para a bentonita KWK Volclay e para a bentonita NT-30.

#### 6.4 GOMAS

Os resultados obtidos para gomas (QUADRO IV) permitem concluir pelo notável efeito das bentonitas na eliminação das mesmas durante o processo de clarificação do caldo.

A análise da variância (QUADRO IX) revelou para o tratamento Bentonita uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade, mostrando-se normal para o índice pH, para a Temperatura e para as Interações.

Pela comparação de médias (QUADRO X), observamos que os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, apresentando respectivamente  $112,59 \pm 10,80$  e  $143,04 \pm 10,80$  mg de gomas por 100 g de caldo clarificado, foram mais favoráveis do que os da Testemunha, com  $196,00 \pm 10,80$  mg por 100 g, para uma d.m.s. de 37,36 mg.

Êstes resultados comprovam, sem dúvida nenhuma, as indicações da literatura (6-41-53) a respeito do excelente comportamento das bentonitas na eliminação de compostos gomosos presentes no caldo de cana. Com isso, pode ser esperada a diminuição da viscosidade do xarope, das massas cozidas e dos méis (19-40-41-42-43-47-49-54), facilitando as operações de cristalização e turbinagem do açúcar final.

A diferença percentual entre o teor médio de gomas do caldo original e os teores médios do caldo clarificado pelos tratamentos, mostrou uma diminuição de teor da ordem de 19,59, 53,81 e 41,32%, respectivamente para a Testemunha, para a bentonita KWK Volclay e para a bentonita NT-30, conforme dados inscritos no QUADRO XII.

#### 6.5 PROTEÍNAS

Embora a remoção das proteínas do caldo de cana pela clarificação seja, no seu conjunto, representada por valores de pequena ex

pressão numérica, a sua importância é considerável (47-50). Sob este aspecto e pela observação dos números constantes do QUADRO IV, fácil se torna verificar os benefícios resultantes da aplicação de bentonitas na clarificação do caldo.

A análise da variância (QUADRO IX) mostrou uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade, tanto para Bentonita como para Temperatura.

A comparação de médias (QUADRO X) evidenciou para os tratamentos com bentonita KWK Volclay um valor numérico médio de 132,27  $\pm$  1,45 mg de proteínas por 100 g de caldo clarificado, ao passo que os da bentonita NT-30 e os da Testemunha revelaram 147,36  $\pm$  1,45 e 166,39  $\pm$  1,45 mg, respectivamente. A d.m.s. foi de 5,16 mg.

Estes resultados deixam evidente o melhor comportamento das bentonitas na eliminação das proteínas do caldo misto, superando de maneira incontestada a Testemunha, ou seja, o tratamento sem bentonita. Com isso, o caldo obtido nesta clarificação facilitará, em muito, as operações posteriores de fabricação, principalmente pela menor viscosidade (40-41-42-43-50-53-54) dos produtos finais.

A influência da temperatura de caleagem (QUADRO XI) foi também notável, pois a operação realizada a 50°C, possibilitando uma média de 144,28  $\pm$  1,18 mg de proteínas por 100 g de caldo clarificado, diferiu quando a mesma operação foi efetuada à temperatura ambiente, indicando uma média de 153,07  $\pm$  1,18 mg por 100 g e confirmando, assim, o efeito favorável do aquecimento (20) na remoção das proteínas.

Em nossos trabalhos, a análise da variância não mostrou qualquer diferença estatística para o Índice pH (27) e para as Interações.

Conforme dados inscritos no QUADRO XII, a variação média percentual entre o teor de proteínas do caldo original e o do caldo clarificado dos tratamentos Testemunha, bentonita KWK Volclay e bentonita NT-30, indicou, respectivamente, uma diminuição de teor da ordem de 9,75, 28,25 e 20,07%.

## 6.6 CINZAS

À luz dos resultados obtidos (QUADRO IV), foi possível cons-

tatar uma pequena diferença na remoção das cinzas pelo efeito das Bentonitas, diferença esta, comprovada pela análise da variância (QUADRO IX), estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade.

Também o índice pH (QUADRO IX) mostrou-se estatisticamente significativo ao nível de 1% de probabilidade, no que diz respeito ao teor de cinzas.

Pela comparação de médias (QUADRO X), o caldo clarificado com a bentonita KWK Volclay, com média de  $0,644 \pm 0,001\%$ , mostrou-se favorável em relação ao obtido com a NT-30, com  $0,648 \pm 0,001\%$  e ao da Testemunha, com  $0,651 \pm 0,001\%$ . A d.m.s. foi de  $0,005\%$ .

As médias obtidas, quando se variou a acidez iônica (QUADRO XI), conferiram ao caldo clarificado um melhor valor para o índice pH  $7,1 \pm 0,1$ , que com  $0,644 \pm 0,001\%$ , foi inferior ao do índice pH  $7,7 \pm 0,1$ , com  $0,651 \pm 0,001\%$ . Esses resultados, aliás, eram esperados, pois, como se sabe pela literatura (50), à medida que se aumenta o índice pH, cresce o teor de cálcio no caldo clarificado. Entretanto, esses resultados põem em evidência o valor da Bentonita como clarificante, atuando, neste particular, principalmente pela sua propriedade de troca de cátions (3-25-40-41-43-53-56-59).

Contudo, em relação ao teor médio de cinzas do caldo original, verificou-se aumentos da ordem de 8,86, 7,69 e 8,36%, respectivamente para o caldo clarificado pelos tratamentos Testemunha, bentonita KWK Volclay e bentonita NT-30, conforme dados inscritos no QUADRO XII.

#### 6.6.1 CÁLCIO

Pelo exame do QUADRO V, pode-se observar que, de maneira geral, o teor de cálcio nos diversos tratamentos foi relativamente alto, considerando o baixo valor no caldo original. Entretanto, o aumento deste elemento era esperado, pois foram utilizados diferentes níveis de pH na clarificação (33-50). A baixa precipitação de fósforo provavelmente também colaborou neste caso, pois a sua eliminação se processa principalmente na forma de fosfatos (50).

Em nossos trabalhos, a análise da variância (QUADRO IX) evidenciou para os resultados obtidos uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade, tanto para Bentoni-

ta como para Temperatura, e, ao nível de 1%, para índice pH, não mostrando qualquer diferença para as Interações.

Os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, apresentando resultados médios equivalentes respectivamente a  $40,61 \pm 0,42$  e  $40,86 \pm 0,42$  mg de CaO por 100 g de caldo clarificado, mostraram-se favoráveis em relação aos da testemunha que apresentaram um valor médio de  $42,36 \pm 0,42$  mg de CaO por 100 g de caldo, para uma d.m.s. de 1,50 mg, conforme pode ser visto pelo QUADRO X. Estes dados põem em evidência o notável efeito da bentonita na remoção do cálcio, processada, principalmente pela sua propriedade de troca de cátions (3-25-40-41-43-53-56-59).

Estes dados, de outra parte, contribuem para a diminuição das incrustações (6-18-40-41-42-43-53-54) nas superfícies de aquecimento e evaporação do caldo.

O teor médio de CaO, em mg por 100 g de caldo clarificado, como se esperava, mostrou-se favorável para os tratamentos que se apresentavam com uma acidez iônica mais baixa (33-50), ou seja,  $38,66 \pm 0,34$  mg para o índice pH  $7,1 \pm 0,1$  e  $43,90 \pm 0,34$  mg para o índice pH  $7,7 \pm 0,1$  (QUADRO XI).

Quanto à influência da temperatura (QUADRO XII), observou-se um menor teor de cálcio no caldo clarificado a  $50^{\circ}\text{C}$ , média de  $40,71 \pm 0,34$  mg de CaO por 100 g de caldo, diferindo da clarificação realizada à temperatura ambiente, cuja média foi de  $41,85 \pm 0,34$  mg.

Relacionando o teor médio de cálcio do caldo original com os teores médios do caldo clarificado pelos tratamentos, verifica-se, conforme dados percentuais inscritos no QUADRO XII, aumentos da ordem de 156,42, 145,82 e 147,34%, respectivamente para os tratamentos Testemunha, bentonita KWK Volclay e bentonita NT-30.

#### 6.6.2 MAGNÉSIO

Estatisticamente (QUADRO IX), o efeito diferencial dos tratamentos na remoção do magnésio, cujos resultados obtidos encontram-se no QUADRO V, não foi significativo. Isto, provavelmente, pelo fato de que a maior remoção deste elemento se processa numa faixa de índice pH de 8,0 a 9,0 (10-27-29-33-47).

Deve-se notar que, embora não estatisticamente significativo, o efeito das bentonitas, mostrado através das médias, foi relativa-

mente favorável (QUADRO X). Aliás, sabe-se que a remoção do magnésio por argilas é uma decorrência direta da sua capacidade de troca de cátions (3-25-40-41-43-53-56-59), propriedade esta, já anotada nas bentonitas, objeto de nossos estudos.

Embora não calculado estatisticamente, a remoção média percentual do teor de magnésio do caldo original pelos tratamentos da Testemunha, da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30, foi respectivamente de 3,89, 8,02 e 5,49%, conforme dados inscritos no QUADRO XII.

### 6.6.3 FÓSFORO

Os resultados obtidos (QUADRO V) para o fósforo em nossos ensaios de clarificação com Bentonita pelo processo de defecação simples evidenciaram notável comportamento da referida argila na remoção deste elemento.

A análise da variância (QUADRO IX) mostrou-se estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade, tanto para os tratamentos Bentonita como para os de Temperatura e a 5% para os de Índice pH.

Comprovando-se as afirmações da literatura (29-33), verificou-se (QUADRO XI) que a maior remoção do fósforo se processou na caleagem realizada em índice pH  $7,7 \pm 0,1$ , pois o caldo clarificado, com uma média de  $8,62 \pm 0,29$  mg de  $P_2O_5$  por 100 g, mostrou-se melhor do que o da outra operação, desenvolvida em índice pH  $7,1 \pm 0,1$ , que apresentou um maior teor deste elemento no caldo trabalhado, ou seja,  $9,58 \pm 0,29$  mg por 100 g de caldo.

Pela comparação de médias (QUADRO X), o caldo clarificado com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, apresentando respectivamente teores de  $P_2O_5$  equivalentes a  $7,88 \pm 0,36$  e  $8,98 \pm 0,29$  mg por 100 g de caldo clarificado, mostrou-se favorável em relação ao da Testemunha, que apontou um valor mais elevado, ou seja,  $10,44 \pm 0,36$  mg de  $P_2O_5$  por 100 g de caldo, para uma d.m.s. de 1,29 mg. Estes resultados comprovam que, de uma maneira ou de outra, as bentonitas atuaram favoravelmente na precipitação do  $P_2O_5$  do caldo em clarificação. Provavelmente, alguns dos compostos orgânicos de fósforo e mesmo os inorgânicos que ficam em suspensão ou têm decantação lenta, são arrastados pela ação adsorvente da bentonita, propriedade muito bem

evidenciada pelos estudiosos (40-41-53) desta argila como agente de clarificação.

Quanto à influência da temperatura (QUADRO XI), verificou-se que a caleagem realizada a 50°C possibilitou obter um caldo clarificado superior ao da mesma operação efetuada à temperatura ambiente, conforme os dados médios obtidos, ou seja, para a operação a quente, 7,83 ± 0,29 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por 100 g de caldo e, para a mesma operação, a frio, 10,37 ± 0,29 mg por 100 g de caldo.

A diferença média percentual (QUADRO XII), entre o teor de fósforo do caldo original e os teores médios do caldo clarificado pelos tratamentos da Testemunha, da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30, mostrou, respectivamente, uma diminuição de teor da ordem de 20,97, 40,35 e 32,02%.

#### 6.6.4 FERRO

Os resultados obtidos para o ferro no caldo clarificado, mostrados no QUADRO VI, revelaram uma notável diminuição de seu teor, presente no caldo original.

A análise da variância (QUADRO IX) revelou-se estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade tanto para a Bentonita como para a Temperatura, não mostrando qualquer outra diferença para o índice pH e para as Interações.

Os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, apresentando respectivamente para o caldo clarificado resultados médios equivalentes a 0,81 ± 0,03 e 1,00 ± 0,03 mg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 100 g de caldo, mostraram-se melhores que os da Testemunha, que apresentou um valor médio residual mais elevado, ou seja, 1,19 ± 0,03 mg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 100 g, para uma d.m.s. de 0,10, conforme dados inscritos no QUADRO X.

Pelos resultados acima expostos, nota-se que a ação das bentonitas, embora apresentando valores diferentes para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi particularmente notável, ação esta, provavelmente também neste caso, devida à propriedade de troca de cátions (3-25-40-41-43-53-56-59). A maior remoção do ferro pela clarificação com bentonita possibilita obter caldos clarificados menos coloridos (63).

A temperatura de caleagem (QUADRO XI), por outro lado, influenciou em muito a remoção do ferro do caldo, pois, a clarificação

realizada a 50°C, apresentou melhores resultados que a efetuada à temperatura ambiente, conforme se pode deduzir pelas médias obtidas para o caldo clarificado, as quais foram respectivamente:  $0,90 \pm 0,02$  e  $1,10 \pm 0,02$  mg de  $Fe_2O_3$  por 100 g de caldo.

Em nossos ensaios, embora a análise da variância não mostrasse diferença estatística para o índice pH, observou-se uma tendência de maior eliminação na operação desenvolvida a índice pH  $7,7 \pm 0,1$  do que em  $7,1 \pm 0,1$ , conforme as alusões da literatura (29-50).

A remoção média percentual do teor de ferro do caldo original pelos tratamentos da Testemunha, da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30, foi respectivamente de 21,71, 46,71 e 34,21%, conforme dados inscritos no QUADRO XII.

## 6.7 CÔR

Embora a determinação de côr no caldo clarificado tenha quase toda a sua importância evidenciada no açúcar destinado à refinaria, os resultados obtidos (QUADRO VI) representam, sem dúvida, uma indicação de eficiência de clarificação, em nossos trabalhos.

A análise da variância (QUADRO IX) revelou uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade para a Bentonita e ao nível de 5% para a Temperatura, não mostrando qualquer outra diferença para o índice pH e para as Interações.

As médias obtidas para a côr do caldo clarificado (QUADRO X), conferiram aos tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, respectivamente, índices de absorvância iguais a  $4,41 \pm 0,35$  e a  $5,63 \pm 0,35$ , sendo inferiores ao da Testemunha que apresentou um valor médio mais elevado, ou seja,  $6,90 \pm 0,35$ . A d.m.s. foi de 1,24. Estes resultados, favoráveis às bentonitas, são decorrentes da maior densidade ótica apresentada pelo caldo clarificado da Testemunha, que foi sempre mais colorido e escuro.

A maior eliminação de ferro, de cálcio e de pigmentos, além de uma estabilidade maior dos açúcares redutores, que são componentes que mais contribuem para a formação de compostos coloridos de um caldo em clarificação, provavelmente conferiu às bentonitas a obtenção de um caldo mais claro e brilhante. Aliás, o comportamento das bentonitas na clarificação, produzindo caldos mais claros e bri

lhantes, em nossos trabalhos, vem de encontro com as indicações da literatura (6-13-14-17-18-26-38-40-41-42-43-48-53-54-55).

Quanto à influência da temperatura de clarificação (QUADRO XI), foram observados caldos mais claros e brilhantes a 50°C - índice de absorbância médio de  $5,13 \pm 0,28$  - mostrando-se favorável em relação à caleagem realizada à temperatura ambiente que possibilitou um índice de absorbância mais elevado, ou seja, de  $6,17 \pm 0,28$ .

Em realidade, o efeito notado para a temperatura no caso acima foi também evidenciado para o cálcio, para o ferro e para as proteínas, o que demonstra a estreita correlação que existe entre a côr e êstes componentes (21-50-63).

## 6.8 TURBIDEZ

Apesar da determinação da turbidez não merecer o valor e a importância que são normalmente atribuídos à côr dos diversos produtos açucareiros, não a deixamos de lado, pois, de certa forma, contribuiu para com os objetivos dêste trabalho.

A análise da variância (QUADRO IX), realizada a partir dos resultados obtidos (QUADRO VI), mostrou uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade para a Bentonita, não mostrando qualquer outra diferença para o Índice pH, para a Temperatura e para as Interações.

Observando os resultados médios (QUADRO X), obtidos para a turbidez, calculada como Índice de dispersão, notamos que o caldo clarificado com a bentonita KWK Volclay, com um valor de  $4,83 \pm 0,56$ , mostrou-se mais favorável em relação tanto ao obtido com a NT-30 como ao da Testemunha, que apresentaram índices mais elevados, ou seja, respectivamente  $6,87 \pm 0,56$  e  $6,83 \pm 0,56$ , para uma d.m.s. de 1,19.

Êstes resultados deixaram evidentes apenas o efeito da bentonita KWK Volclay. Contudo, a influência da bentonita NT-30 poderia ser esperada, pois, a mesma também atuou favoravelmente na remoção de gomas e de proteínas, as quais, de certa forma, contribuem para o aumento da turbidez (21) do caldo clarificado. Pelo lado prático,



em nossos trabalhos, os caldos clarificados com as bentonitas acima referidas mostraram-se sempre mais límpidos, confirmando os dados da literatura (6-7-14-18-32-37-38-40-41-42-43-48-53-54-55-61).

#### 6.9 BÔRRA % DE CALDO

Observando os resultados obtidos para êste componente estudado (QUADRO VII), notam-se elevados valores, conferidos, principalmente, à bentonita KWK Volclay. Êste fato, provavelmente, advém da utilização, na clarificação, de maior dose de bentonita - 450 g por tonelada de cana - e de suas próprias características (3-25-40-41-42-43-53-56-59).

A análise da variância (QUADRO IX) evidenciou em nossos trabalhos uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade para a Bentonita, não mostrando qualquer diferença para o Índice pH, para a Temperatura e para as Interações.

Pelo exame do QUADRO X, observa-se que os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, com as médias de 6,94  $\pm$  0,30% e 2,86  $\pm$  0,30%, foram superiores ao tratamento Testemunha, cuja média foi de 2,29  $\pm$  0,30%, para uma d.m.s. de 1,05%.

Êstes resultados estão de acôrdo com vários trabalhos publicados, relativos à clarificação com bentonita (13-18-40-41-42-43-61) e nos quais se evidencia aumento no volume de bôrra ou lôdo, causando aparente sobrecarga dos decantadores e dos filtros, nas usinas. Estas desvantagens, como foi dito, são apenas aparentes, pois que tais bôrras decantam e são filtradas mais rápida e facilmente, como pudemos constatar, ainda que a título de observação e sem anotação de valores numéricos.

Êstes resultados evidenciam, também, uma remoção mais eficiente das impurezas pelas argilas estudadas.

#### 6.10 BÔRRA SÊCA

À luz dos resultados obtidos (QUADRO VII), observa-se também para esta característica uma sensível variação de comportamento entre os tratamentos.

A análise da variância (QUADRO IX) mostrou uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1 e 5% de probabilidade, res-

pectivamente para a Bentonita e para o índice pH, não evidenciando qualquer influência para a Temperatura e para as Interações.

Corroborando com os resultados anteriores (6.9) a comparação de médias (QUADRO X) efetuada para Bôrra Sêca evidenciou, para os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, com médias, respectivamente, de  $5,32 \pm 0,14$  e  $4,71 \pm 0,14$  g/l, resultados favoráveis em relação à Testemunha, com média de  $3,51 \pm 0,14$  g/l. A d. m. s. foi de 0,50 g/l de caldo clarificado.

Os tratamentos com índice pH  $7,7 \pm 0,1$ , com média de  $4,76 \pm 0,10$  g/l de Bôrra Sêca foram mais favoráveis do que os realizados a índice pH  $7,1 \pm 0,1$ , cujos resultados médios foram de  $4,27 \pm 0,1$  g/l.

#### 6.11 PUREZA APARENTE

A pureza aparente, conquanto não represente um critério ideal para o julgamento da eficiência da clarificação (21-47-50), serviu para dar algumas indicações sobre o comportamento das bentonitas em nossos trabalhos com o caldo de cana.

Ao observarmos os resultados obtidos para a pureza aparente (QUADRO VIII), notamos uma relativa variação de dados, que permitiram, pela análise da variância (QUADRO IX), inferir da existência de uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade para o tratamento Bentonita, o mesmo não ocorrendo para o índice pH, para a Temperatura e para as Interações.

Pela comparação de médias (QUADRO X), o caldo clarificado com a bentonita KWK Volclay, com média de  $87,75 \pm 0,13\%$ , seguido de perto pelo da NT-30, com  $87,42 \pm 0,13\%$ , mostrou estatisticamente superior ao da Testemunha, que apresentou um valor mais baixo, ou seja,  $86,89 \pm 0,13\%$  para uma d. m. s. de 0,45%.

A obtenção de uma pureza mais elevada nos tratamentos com bentonita, observada em nossos ensaios, deve-se, provavelmente, à maior eliminação de magnésio, de fósforo, de ferro, de proteínas e de outros não açúcares (21). Aliás, este aumento de pureza está conforme com as citações e com os resultados da literatura (22-32-37-38-40-41-42-43-48-54-55), que atribuem valores superiores a 0,30% em relação aos processos normais de clarificação.

Em relação ao coeficiente de pureza aparente, calculado entre os valores médios de Brix e de pol do caldo original e do caldo clarificado dos tratamentos, conforme dados inscritos no QUADRO XII, verificou-se uma diminuição deste coeficiente para o caldo dos tratamentos Testemunha da ordem de 0,17% e um aumento para os tratamentos da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30 da ordem de 0,55 e 0,24%, respectivamente.

## 6.12 NÃO AÇÚCARES DOSADOS

Os não açúcares dosados (QUADRO VIII), computados pela soma de gomas, proteínas, cálcio, magnésio, fósforo e ferro, dão-nos uma idéia mais realista da maior eliminação desenvolvida pelo processo de clarificação com as bentonitas.

A análise da variância (QUADRO IX) indicou para o tratamento Bentonita uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 1% de probabilidade, não mostrando qualquer significância para o Índice pH, para a Temperatura e para as Interações.

A comparação de médias (QUADRO X), efetuada para os não açúcares dosados, evidenciou para os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30, com médias, respectivamente, de 313,08  $\pm$  11,28 e 360,78  $\pm$  11,28 mg/100 g, resultados favoráveis em relação à Testemunha, com média de 436,16  $\pm$  11,28 mg/100 g de caldo clarificado.

Estes dados, assim obtidos, significam um melhor comportamento das operações de clarificação, evaporação, cristalização e turbinagem durante a fabricação do açúcar bruto, e mesmo de outros tipos, comprovando-se as indicações dos estudiosos do assunto (6-7-13-14-17-18-26-28-32-37-38-40-41-42-43-48-49-52-53-54-55-58-60-61-62), que atribuem à bentonita notável valor como agente de clarificação.

Aliás, conforme dados inscritos no QUADRO XII, a remoção média percentual do teor dos não açúcares dosados do caldo original pelos tratamentos da Testemunha, da bentonita KWK Volclay e da bentonita NT-30, foi respectivamente de 9,12, 34,76 e 24,82%.

## 7. CONCLUSÕES

As seguintes principais conclusões puderam ser inferidas, no que diz respeito ao uso de bentonita, como auxiliar de clarificação,

no processo de defecação simples do caldo de cana, visando à produção do açúcar bruto para exportação, à luz dos resultados obtidos em laboratório, interpretados estatisticamente e discutidos em relação àqueles da literatura:

- a) As bentonitas comprovaram ser, como auxiliares da clarificação, pelo processo de defecação simples, altamente eficientes;
- b) A bentonita americana KWK Volclay é ligeiramente superior à brasileira NT-30, a qual, se melhor purificada, provavelmente, poderá se igualar em eficiência ao material importado;
- c) Os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30 foram melhores que a Testemunha em relação aos seguintes elementos estudados: Brix, Gomas, Proteínas, Cinzas, Cálcio, Magnésio, Fósforo, Ferro, Cór, Turbidez, Bôrra % de Caldo, Bôrra Sêca, Pureza Aparente e Não Açúcares Dosados;
- d) A defecação simples, com auxílio das bentonitas, quando levada a efeito até índice pH  $7,7 \pm 0,1$ , acidez revelada mais favorável neste trabalho, apontou melhores resultados para os fatores Bôrra Sêca e Fósforo, ao passo que, a realizada à índice pH  $7,1 \pm 0,1$ , para Cinzas e Cálcio.
- e) O processo de defecação simples a quente ( $50^{\circ}\text{C}$ ) com bentonita mostrou-se superior ao mesmo processo, a frio, pelos melhores resultados alcançados para Cálcio, Fósforo, Ferro, Proteínas e Cór;
- f) O caldo clarificado pelo processo de defecação simples com as bentonitas, mostrou-se, comparado com o obtido pela Testemunha, sempre límpido e brilhante.

## 8. RESUMO

O presente trabalho teve como finalidade estudar o comportamento da bentonita sódica como auxiliar de clarificação do caldo de cana de nossas usinas pelo processo de defecação simples, visando à produção de açúcar bruto para exportação.

Das bentonitas que tínhamos em mãos, trabalhamos com a KWK Volclay, de procedência americana, e com a NT-30, de origem brasi -

leira, as quais foram preparadas em suspensão com água destilada a 3% e utilizadas à base de 450 gramas por tonelada de cana. O caldo de cana e o leite de cal, utilizados nos ensaios de clarificação, foram coletados na usina Santa Helena, de Rio das Pedras, Estado de São Paulo. Antes do uso, o caldo era ajustado para próximo de 14° Brix e o leite de cal a 10° Beaumé.

A operação de caleagem, controlada potenciomètricamente, era executada em dois índices pH:  $7,1 \pm 0,1$  e  $7,7 \pm 0,1$ , e também em dois níveis de aquecimento, sendo um a 50°C e outro à temperatura ambiente.

O presente ensaio foi desenvolvido em três épocas, ou seja, à intervalos de 10 dias, durante a safra açucareira de 1967.

As análises tecnológicas constaram das determinações de Brix, Pol, Açúcares Redutores, Gomas, Proteínas, Cinzas, Cálcio, Magnésio, Fósforo, Ferro, Côr, Turbidez e Bôrra Sêca. Foram calculadas: Bôrra % de Caldo, Pureza Aparente e Não Açúcares Dosados.

Pela interpretação estatística dos resultados obtidos evidenciaram-se as seguintes principais conclusões:

- a) As bentonitas comprovaram ser, como auxiliares da clarificação, pelo processo de defecação simples, altamente eficientes;
- b) A bentonita americana KWK Volclay é ligeiramente superior à brasileira NT-30, a qual, se melhor purificada, provavelmente, poderá se igualar em eficiência ao material importado;
- c) Os tratamentos com as bentonitas KWK Volclay e NT-30 foram melhores que a Testemunha em relação aos seguintes elementos estudados: Brix, Pol, Gomas, Proteínas, Cinzas, Cálcio, Magnésio, Fósforo, Ferro, Côr, Turbidez, Bôrra % de Caldo, Bôrra Sêca, Pureza Aparente e Não Açúcares Dosados;
- d) Os resultados mais vantajosos da utilização das bentonitas, na clarificação do caldo de cana, pelo processo de defecação simples, ocorreram à índice pH  $7,7 \pm 0,1$  e a 50°C de temperatura;

e) O caldo clarificado pelo processo de defecação simples com as bentonitas, mostrou-se, comparado com o obtido pela Testemunha, sempre límpido e brilhante.

## 9. SUMMARY

The action of two bentonites (one of U.S.A. and other of brazilian origin) as auxiliary clarificant agent of sugar juice in the process of simple defecation were comparatively studied under variable conditions of pH and temperature.

At the most adequate conditions established in the work (temperature at 50°C and pH 7,7 ± 0,1), as also under the less favorable conditions (room temperature and pH 7,1 ± 0,1) results of statistical analysis showed unquestionable efficiency of both bentonites as auxiliary clarificant agent against treatment of simple defecation in their absence, while efficiency of U.S.A. originated bentonite showed to be superior than brazilian bentonite.

## 10. LITERATURA CITADA

- 1 - ABREU, Sílvio Fróes - Distribuição geográfica das argilas no Brasil. Cerâmica 12(47/48): 6-11, 1966.
- 2 - ALMEIDA, Jayme Rocha de - Princípios gerais da fabricação do açúcar de cana. Piracicaba, Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", 1944. 228p. (mimeografado)
- 3 - AMERICAN COLLOID COMPANY - Volclay Bentonite: nº 100. Skokie, Ill., A.C.C., (c1963). 23p.
- 4 - ARZOLLA, José Dal Pozzo - Práticas de bioquímica. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1966. 110p. (mimeografado).
- 5 - ASSOCIATION OF HAWAIIAN SUGAR TECHNOLOGISTS - Methods of chemical control for cane sugar factories. Honolulu, 1931. p. 38
- 6 - BEAUCHAMP, C. E. - El proceso Silva de clarificación del guarapo. Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba 22: 193-200, 1948.
- 7 - BENNETT, M. C. - Exchange capacity and flocculating activity of adsorbents in sugar cane juices. Chem. ind. 1959, p. 1380-1. Apud Int. Sug. J. 62(736): 99, 1960.

- 8 - BITTENCOURT, Valdomiro C. et alii - Absorção de ferro pela ca-  
na de açúcar Co. 419 em função da idade. Anais Esc. sup.  
Agric. "Luiz de Queiroz" 20: 139-47, 1963.
- 9 - BLISS, Lesmoir R. - Experiencia con la bentonita "Clarigel"  
en el ingenio La Corona. Boln. Estac. exp. agríc. Tucuman,  
nº 68: 25-26, 1952.
- 10 - BOND, J. D. - Defecation in cane sugar manufacture. Ind.  
Engng. Chem. 17(5): 492-495, 1925.
- 11 - BROWNE, C. A. & ZERBAN, F. W. - Physical and chemical methods  
of sugar analysis. 3rd. ed. New York, Wiley, 1941. 1353p.
- 12 - CARPENTER, Frank G. & DEITZ, Victor R. - Status of sugar co-  
lor and turbidity measurements. J. Amer. Soc. Sug. Beet  
Technol. 12(4): 326-47, 1963.
- 13 - CHITALE, R. P. - Note on bentonite as a clarificant. Índia,  
Deccan Sug. Technol. Ass. s.d. 4p. (mimeografado).
- 14 - COLL, E. E. et alii - Comparative pilot-plant tests on a few  
approaches to sugar cane juice clarification. Sug. Bull.  
41(9): 110-5, 1963.
- 15 - DAVIES, J. G. & YEARWOOD, R. D. E. - Effect of certain sub-  
sider fittings, on the rate of juice settling. Int. Sug. J.  
42(499): 245-248, 1940.
- 16 - DELANEY, P. J. V. & FORMOSO, M. L. L. - Ocorrência de uma cha-  
mada bentonita no município de São Gabriel, Rio Grande do  
Sul. Esc. Geol. Porto Alegre. Bol. nº 2, 1960. 15p.
- 17 - DUBEY, R. S. - Indian bentonite in cane juice clarification.  
Proc. Conv. Indian Sug. Technol. Ass. 25: 91-107, 1957.  
Apud Int. Sug. J. 60(718): 297, 1958.
- 18 - \_\_\_\_\_ - Indian bentonite for improvement of the sulphita-  
tion process. Indian Sug. 5: 227-246, 1955. Apud Int.  
Sug. J. 58(689): 139, 1956.
- 19 - DYMOND, G. C. - Report on clarification of the South African  
Sugar Technologist's Association, 1935-6. Proc. S. Afr.  
Sug. Technol. Ass. 1936, p. 81-94.
- 20 - FARNELL, R. G. W. - The effect of cold and of hot liming on  
the removal of albumin from cane juices. Int. Sug. J. 26  
(307): 359-63, 1924.

- 21 - FORT, Charles A. - Changes in the composition of cane juice produced by clarification. Facts Sug. 34(9): 34-9, 1939.
- 22 - GARINO, M. & AFFERNI, E. - Action of pozzulane earths and bentonite on sugar juices. Industria saccar. ital. 33: 233-9, s.d. Apud Int. Sug. J. 43(514): 317, 1941.
- 23 - GLÓRIA, Nadir A., CATANI, R. A. & MATUO, T. - Determinação do cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA. Anais Esc. sup. Agric. "Luiz de Queiroz" 22: 154-71, 1965.
- 24 - GOMES, Frederico Pimentel - Curso de estatística experimental. 2ª edição. Piracicaba, s.c.p., 1963. 384p.
- 25 - GRIM, R. E. - Clay mineralogy. New York, McGraw-Hill, |c1953| p. 361-4.
- 26 - HANCE, F. E. - Clarification. (Improving syrup filtrability in Hawaii). Rep. Committee-in-charge Exp. Sta. Hawaiian. S.P.A. 1940-1, p. 103-5. Apud Int. Sug. J. 44(518): 50-1, 1942.
- 27 - HONIG, Pieter - Chemical technology of the purification process. In: \_\_\_\_\_ - Principles of sugar technology. Amsterdam, Elsevier, 1953. v. 1, p. 485-500.
- 28 - \_\_\_\_\_ - Clay in the cane sugar industry. Chronica Nat. 106: 101-4, 1950. Apud Sug. Ind. Abstr. 12(9): 168, 1950.
- 29 - \_\_\_\_\_ - Inorganic non sugars. In: \_\_\_\_\_ - Principles of sugar technology. Amsterdam, Elsevier, 1953. v.1, p. 291-360.
- 30 - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - Análise química e ensaio de capacidade de troca de cátions. Certificado Oficial nº 239.603. S.Paulo, 1964.
- 31 - KERR, P. F. & HAMILTON, P. K. - Glossary of clay mineral names in: Reference clay minerals. New York, Columbia University, American Petroleum Institute. Preliminary report nº 1. Project 49. 1949. p. 7-8
- 32 - KILBY, Morgan - Secondary clarification with bentonite. Rep. Hawaiian Sug. Technol. 4th. Meeting, p. 75-6. Apud Int. Sug. J. 44(527): 304-5, 1942.



- 33 - KING, R. H. - Cane-juice liming and clarification. Ind. Engng. Chem. 23(8): 954-65, 1931.
- 34 - LAGE, Amyntas de Assis - Elaboração de vinhos brancos. Rio de Janeiro, Ministério de Agricultura, Serviço de Informação Agrícola, 1962. 135p.
- 35 - LANE, J. Henry & EYNON, Lewis - Determination of reducing sugar by Fehling's solution with methylene blue indicator. London, Norman Rodger, 1934. 8p.
- 36 - LEME JÚNIOR, Jorge & BORGES, José Marcondes - Acúcar de cana. Viçosa, Universidade Rural de Minas Gerais, 1965. p. 114-48.
- 37 - McCLEERY, W. L. - "Bentonite" secondary clarification in Hawaii. Rep. Hawaiian Sug. Plrs. Ass. 65th. Meeting, 1945. p. 62-3.
- 38 - \_\_\_\_\_ - Juice clarification with bentonite. Rep. Hawaiian Sug. Plrs. Ass. 61st. Ann. Meeting, p. 114. Apud Int. Sug. J. 44(526): 275, 1942.
- 39 - MAILLARD, M. L. C. - Action des acides aminés sur les sucres; formation des melanoidines par voie méthodique. C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci., (Paris) 154: 66-8, 1912.
- 40 - MALLEA, Oscar S. - Bentonita coloidal sódica. Boln. Estac. exp. agríc. Tucuman Nº 68: 7-13, 1952.
- 41 - \_\_\_\_\_ - El proceso de sulfo-bentonización de los jugos de caña. In: Congr. Soc. Sug. Cane Technol. 9<sup>a</sup> th. India. 1956.
- 42 - \_\_\_\_\_ & VARAS, David - Utilización de bentonita coloidal en ingenios argentinos. Boln. Estac. exp. agríc. Tucuman nº 68: 15-24, 1952.
- 43 - \_\_\_\_\_ & ZUCCARDI, Ramón - Fracciones coloidales de bentonitas argentinas para clarificación de jugos refractarios. Boln. Estac. exp. agríc. Tucuman nº 67. 1951. 15p.
- 44 - MANOFF, I. - Use of bentonite in the clarification of sugarcane juice. Industria azuc. (Argentina) 61: 349-53, 403-7, 1955. Apud Sug. Ind. Abstr. 18(1): 3, 1956.

- 45 - MEADE, George P. - Color y turbidez de los productos del azúcar. In: \_\_\_\_\_ - Manual del azúcar de caña. Trad. por Mário G. Menocal. Barcelona, Montaner y Simon, |c1967| p. 576-98.
- 46 - \_\_\_\_\_ - Definiciones y términos usados en el control de las fábricas de azúcar. In: \_\_\_\_\_ - Manual del azúcar de caña. Trad. por Mário G. Menocal. Barcelona, Montaner y Simon |c1967| p. 703-12.
- 47 - \_\_\_\_\_ - La purificación del jugo. I. Reacciones de clarificación y control. In: \_\_\_\_\_ - Manual del azúcar de caña. Trad. por Mário G. Menocal. Barcelona, Montaner y Simon |c1967| p. 90-114.
- 48 - NICKLIN, J. H. & CLAYTON, J. L. - Clarification tests (In Queensland using bentonite and magnesia). Rep. Bur. Sug. Exp. Stas. Qd. 51: 48-9, 1951. Apud Int. Sug. J. 54 (648): 335, 1952.
- 49 - OWENS, R. C. - Tratamiento de los filtrados claros de los filtros continuos. Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba 26: 141-3, 1952.
- 50 - PAYNE, John H. - Fundamental reactions of the clarification process. In: HONIG, Pieter, ed. - Principles of sugar technology. Amsterdam, Elsevier, 1959. v. 1 p. 501-35.
- 51 - PELLEGRINO, Domingos - A determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovanadomolibdico. Tese de doutoramento. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1960. 88p. (mimeografada)
- 52 - PITTMAN, E. E. & BOTTOMS, R. R. - Treatment of sugar-bearing materials (use of bentonite in juice syrups purifications). (Girdler Co. of Louisville. Pat. 2,261,917; 2,261,919) November, 4th. 1941. Apud Int. Sug. J. 44(517): 54, 1942.
- 53 - RAMIREZ SILVA, F. J. - Colloidal bentonite as a clarifying agent. Sug. J. 11(5): 3-4, 14-18, 1948.
- 54 - \_\_\_\_\_ - O novo processo "Silva" de clarificação dos caldos da cana de açúcar, s.l.p., Amer. Colloid Co., s.d., 6p.

- 55 - RODRIGUEZ, P. J., BERNAL, J. E. & TORRES, A. J. - A new clarifying agent for cane juice. Sugar 48(10): 32, 1953.  
Apud Int. Sug. J. 56(664): 110, 1954.
- 56 - ROSS, C. S. & HENRICKS, S. B. - Clay minerals of the montmorillonite group: their mineral and chemical relationships and the factors controlling bases exchanges. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 6: 58-62, 1941.
- 57 - RUFF, H. T. & WITHROW, J. R. - The determination of gums in sugar products'. Ind. Engng. Chem. 22(14): 1131-3, 1922.
- 58 - SAHA, J. M. & JAIN, N. S. - Further work on the new technique of cane juice clarification. In: Proc. Sug. Technol. Ass. India 22nd. Ann. Conv. 1953. pt. II, p. 162-5. Apud Sug. Ind. Abstr. 16(2): 18, 1954.
- 59 - SANTOS, Pêrsio Souza - Contribuição para o conhecimento de argilas usadas como aglomerantes de areia de moldagem utilizados no Estado de S. Paulo. Engenh. Miner. Metal. 37(219): 115-8; (220): 168-70; (221): 228-34, 238, 1963.
- 60 - SINGH, M. & SHAH, K. S. - Manufacture of white sugar by defeco-sulphitation process. Indian Sug. 16: 251-3, June 1966. Apud Sug. Ind. Abstr. 29(2/3): 25, 1967.
- 61 - VIGER, M. - Clarification of Natal juices without sulphur. In: Congr. S. Afr. Sug. Technol. Ass. 17th. Proc., 1943. p. 41-4. Apud Int. Sug. J. 46(524): 68-9, 1944.
- 62 - WEBRE, Alfred L. - La fabricacion de azucares crudos de buena calidad. Mems. Asoc. Téc. azuc. Cuba 23: 187-94, 1949.
- 63 - ZERBAN, F. W. - The relative importance of some coloring matters in cane juices and syrups. Ind. Engng. Chem. 12(8): 744-51, 1920.

## 11. AGRADECIMENTOS

- a) Ao Prof. Dr. Octávio Valsechi por ter proposto e orientado o presente estudo, pela revisão do texto, como também pelas suas valiosas sugestões durante o transcorrer deste trabalho;

- b) Ao Prof. Dr. Ênio Roque de Oliveira pelo estímulo, revisão do texto e pelas valiosas contribuições apresentadas para a elaboração dêste trabalho;
- c) Aos Profs. Drs. Renato Amílcare Catani, José Dal Pozzo Arzolla, Henrique Bergamin Filho, Nadir Almeida Glória e Valdomiro Corrêa Bittencourt, pela orientação valiosa referente à aplicação de alguns dos métodos analíticos, utilizados nesta pesquisa;
- d) Ao Prof. Dr. Jorge Leme Júnior pelas valiosas sugestões para execução da presente pesquisa;
- e) Ao Eng.<sup>o</sup> Agr.<sup>o</sup> Décio Barbin pelo planejamento e orientação prestada à análise estatística dos dados experimentais;
- f) Ao Prof. Dr. Hécio Falanghe pelo resumo dêste trabalho na língua inglêsa;
- g) À Srt.<sup>a</sup> Lúcia Vasconcellos de Arruda Botelho pela orientação e organização da bibliografia citada.
- h) À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela ajuda material;
- i) Aos Diretores da usina Santa Helena pelo fornecimento do caldo de cana e do leite de cal;
- j) À Bentonit União do Nordeste S/A pelo fornecimento da bentonita NT-30;
- k) À Hervaquímica, Importação e Comércio de Hervas Ltda. pelo fornecimento da bentonita KWK Volclay.
- l) Aos colegas, aos funcionários e a todos aquêles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que a elaboração dêste trabalho fôsse concluída, os nossos mais sinceros agradecimentos.

QUADRO III - Resultados obtidos para Brix Refratométrico, Pol e Açúcares Redutores no caldo clarificado pelo processo de defecação simples com bentonita.

Nº	Tratamento			Brix Refratométrico			Pol			Aç. Redutores %		
	Temperatura	Caleagem	Bentonita	Época			Época			Época		
				I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1	Testemunha	13,29	13,19	13,77	11,75	11,40	11,79	0,28	0,40	0,45
2	Temp. amb.	7,7±0,1	KWK	13,29	13,09	13,57	11,84	11,54	11,79	0,27	0,44	0,45
3	Temp. amb.	7,7±0,1	NT-30	13,29	13,19	13,67	11,86	11,43	11,79	0,27	0,40	0,44
4	Temp. amb.	7,1±0,1	Testemunha	13,29	13,19	13,67	11,84	11,54	11,63	0,28	0,43	0,46
5	Temp. amb.	7,1±0,1	KWK	13,29	13,09	13,69	11,81	11,49	11,82	0,28	0,40	0,43
6	Temp. amb.	7,1±0,1	NT-30	13,39	13,09	13,69	11,78	11,49	11,74	0,29	0,40	0,43
7	50°C	7,7±0,1	Testemunha	13,29	13,19	13,69	11,84	11,43	11,65	0,29	0,42	0,43
8	50°C	7,7±0,1	KWK	13,29	13,19	13,69	11,92	11,54	11,76	0,29	0,40	0,42
9	50°C	7,7±0,1	NT-30	13,29	13,19	13,69	11,92	11,54	11,79	0,29	0,44	0,44
10	50°C	7,1±0,1	Testemunha	13,29	13,19	13,67	11,79	11,49	11,74	0,28	0,41	0,42
11	50°C	7,1±0,1	KWK	13,29	13,09	13,67	11,81	11,46	11,79	0,28	0,41	0,42
12	50°C	7,1±0,1	NT-30	13,29	13,19	13,69	11,87	11,46	11,76	0,28	0,41	0,44
Caldo Original				13,33	13,12	13,71	11,87	11,46	11,72	0,29	0,42	0,43

QUADRO IV - Resultados obtidos para Gomas, Proteínas e Cinzas no caldo clarificado pelo processo de defecação simples com bentonita.

Nº	Tratamento		Bentonita	Gomas mg/100 g			Proteínas mg/100 g			Cinzas %		
	Temperatura	Calcagem índ. pH		Época			Época			Época		
				I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1	Testemunha	157,09	153,27	259,15	101,50	155,75	252,00	0,728	0,602	0,643
2	Temp. amb.	7,7±0,1	KWK	97,55	125,66	115,48	77,87	120,75	218,75	0,704	0,599	0,640
3	Temp. amb.	7,7±0,1	NT-30	192,97	173,32	123,30	89,25	143,50	229,25	0,703	0,602	0,641
4	Temp. amb.	7,1±0,1	Testemunha	183,13	135,86	247,29	114,62	155,75	241,50	0,707	0,596	0,638
5	Temp. amb.	7,1±0,1	KWK	111,10	103,54	80,36	70,87	119,00	206,50	0,699	0,590	0,637
6	Temp. amb.	7,1±0,1	NT-30	225,49	114,27	146,21	94,50	140,00	224,00	0,694	0,597	0,638
7	50°C	7,7±0,1	Testemunha	228,05	168,70	218,49	102,37	148,75	234,50	0,704	0,604	0,649
8	50°C	7,7±0,1	KWK	71,63	120,42	98,70	68,25	119,00	201,25	0,696	0,600	0,642
9	50°C	7,7±0,1	NT-30	102,60	76,23	121,02	78,75	122,50	211,75	0,703	0,604	0,648
10	50°C	7,1±0,1	Testemunha	196,56	181,49	222,96	92,75	152,25	245,00	0,704	0,597	0,640
11	50°C	7,1±0,1	KWK	113,63	175,27	137,79	66,50	120,75	197,75	0,694	0,586	0,638
12	50°C	7,1±0,1	NT-30	120,67	155,51	164,96	77,87	129,50	227,50	0,704	0,598	0,643
Caldo original				244,04	213,10	274,15	121,76	178,36	252,96	0,665	0,546	0,583

QUADRO V - Resultados obtidos para Cálcio, Magnésio e Fósforo no caldo clarificado pelo processo de defecação simples com bentonita.

Nº	Tratamento		Cálcio mg/100 g			Magnésio mg/100 g			Fósforo mg/100 g			
	Temperatura	Calceagem	Época			Época			Época			
			Bentonita	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1	Testemunha	50,58	45,65	41,95	22,17	18,18	15,96	12,98	10,33	9,41
2	Temp. amb.	7,7±0,1	KWK	48,73	41,33	40,71	21,28	18,62	16,44	9,74	8,90	8,06
3	Temp. amb.	7,7±0,1	NT-30	47,50	45,03	40,71	22,17	18,18	15,96	11,84	9,91	8,73
4	Temp. amb.	7,1±0,1	Testemunha	43,18	39,50	35,16	23,50	19,51	18,18	15,70	10,58	9,32
5	Temp. amb.	7,1±0,1	KWK	43,18	39,50	33,93	20,40	18,62	17,74	11,00	9,82	8,23
6	Temp. amb.	7,1±0,1	NT-30	43,80	39,50	33,31	21,73	18,18	19,07	13,18	10,08	8,82
7	50°C	7,7±0,1	Testemunha	47,50	45,03	40,09	22,61	18,18	19,07	10,83	8,90	8,23
8	50°C	7,7±0,1	KWK	44,41	44,41	37,63	20,84	17,74	18,62	4,54	6,80	5,80
9	50°C	7,7±0,1	NT-30	46,88	45,03	37,01	21,28	18,18	19,51	5,98	7,81	6,43
10	50°C	7,1±0,1	Testemunha	41,33	40,71	37,63	23,50	18,18	18,18	10,50	9,66	8,90
11	50°C	7,1±0,1	KWK	40,71	39,50	33,31	21,73	17,74	17,29	7,06	7,31	7,31
12	50°C	7,1±0,1	NT-30	39,48	40,09	32,08	21,73	18,18	19,07	8,32	8,65	7,98
Caldo original				19,34	12,69	17,53	24,33	18,25	19,12	18,93	11,22	9,47

QUADRO VI - Resultados obtidos para Ferro, Cór e Turbidez no caldo clarificado pelo processo de defecação simples com bentonita.

Nº	Tratamento		Ferro mg/100 g	Cór índ. de absorbância			Turbidez índ. de dispersão			
	Temperatura	Caleagem índ. pH		Época			Época			
				Bentonita	I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1	1,13	1,45	7,14	10,06	5,57	7,14	4,33	8,19
2	Temp. amb.	7,7±0,1	0,64	1,05	4,30	4,25	3,86	6,58	3,71	5,91
3	Temp. amb.	7,7±0,1	0,92	1,39	5,88	4,88	4,06	8,40	3,22	9,83
4	Temp. amb.	7,1±0,1	1,29	1,45	7,83	9,36	5,35	5,37	5,03	8,54
5	Temp. amb.	7,1±0,1	0,71	1,06	5,15	8,87	3,07	4,83	3,46	5,93
6	Temp. amb.	7,1±0,1	1,16	1,40	7,41	9,44	4,55	6,76	5,07	9,29
7	50°C	7,7±0,1	0,93	1,28	7,83	7,20	5,70	4,30	7,20	8,14
8	50°C	7,7±0,1	0,53	1,07	3,26	3,20	4,55	2,24	6,17	4,45
9	50°C	7,7±0,1	0,68	1,15	4,43	5,36	5,33	4,86	9,03	6,43
10	50°C	7,1±0,1	0,81	1,28	5,69	6,12	4,93	8,60	8,28	6,87
11	50°C	7,1±0,1	0,68	0,90	4,99	4,92	2,51	2,15	7,41	5,10
12	50°C	7,1±0,1	0,71	1,19	5,50	6,90	3,82	5,38	7,49	6,75
Caldo original			1,67	1,46	-	-	-	-	-	-



QUADRO VII - Resultados obtidos para Bórra % de Caldo e Bórra Sêca pelo processo de defecação simples com bentonita.

Tratamento		Bentonita			Bórra % de Caldo Volume			Bórra Sêca g/l		
Nº	Temperatura	Caleagem		Época			Época			
		ind.	pH	Tipos	I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1		Testemunha	1,96	1,96	1,96	4,50	3,94	2,20
2	Temp. amb.	7,7±0,1		KWK	6,86	6,86	6,86	6,76	5,08	4,70
3	Temp. amb.	7,7±0,1		NT-30	4,90	2,94	2,94	6,00	4,82	4,16
4	Temp. amb.	7,1±0,1		Testemunha	1,96	1,96	1,96	3,98	3,78	2,06
5	Temp. amb.	7,1±0,1		KWK	4,90	6,86	7,84	6,44	4,84	4,88
6	Temp. amb.	7,1±0,1		NT-30	1,96	1,96	1,96	4,36	4,66	3,82
7	50°C	7,7±0,1		Testemunha	2,94	1,96	1,96	5,18	4,34	2,04
8	50°C	7,7±0,1		KWK	6,86	6,86	7,84	6,66	5,16	4,72
9	50°C	7,7±0,1		NT-30	3,92	1,96	1,96	6,42	4,78	4,22
10	50°C	7,1±0,1		Testemunha	4,90	1,96	1,96	4,34	3,72	2,06
11	50°C	7,1±0,1		KWK	6,86	6,86	7,84	5,52	4,62	4,44
12	50°C	7,1±0,1		NT-30	5,88	1,96	1,96	5,00	4,22	4,06

QUADRO VIII - Resultados obtidos para Pureza Aparente e Não Açúcares Dosados no caldo clarificado pelo processo de defecação simples com bentonita.

No	Tratamento			Pureza Aparente %			Não Açúcares Dosados mg/100 g		
	Temperatura	Caleagem ind. pH	Bentonita Tipos	Época			Época		
				I	II	III	I	II	III
1	Temp. amb.	7,7±0,1	Testemunha	88,47	86,47	85,59	345,45	384,63	579,92
2	Temp. amb.	7,7±0,1	KWK	89,06	88,20	86,92	255,81	316,31	400,31
3	Temp. amb.	7,7±0,1	NT-30	89,26	86,68	86,25	364,65	391,33	418,93
4	Temp. amb.	7,1±0,1	Testemunha	89,06	86,75	85,06	381,42	362,65	552,54
5	Temp. amb.	7,1±0,1	KWK	88,86	87,79	86,32	257,26	291,54	347,57
6	Temp. amb.	7,1±0,1	NT-30	87,95	87,79	85,73	399,86	323,43	342,39
7	50°C	7,7±0,1	Testemunha	89,06	86,68	85,13	412,29	390,84	521,40
8	50°C	7,7±0,1	KWK	89,67	87,50	85,92	210,20	309,44	362,63
9	50°C	7,7±0,1	NT-30	89,67	87,50	86,12	256,17	270,90	396,44
10	50°C	7,1±0,1	Testemunha	88,68	87,09	85,85	365,45	403,57	533,79
11	50°C	7,1±0,1	KWK	88,89	87,59	86,25	250,31	361,47	394,16
12	50°C	7,1±0,1	NT-30	89,29	86,88	85,92	268,78	353,12	452,34
Caldo Original				89,04	87,35	85,48	430,09	435,07	574,64

QUADRO IX - Resultados obtidos para o "teste F" pelo processo de defecação simples com bentonita.

Componentes	Bentonita	Índice pH	Temperatura
Brix Refratométrico	5,58*	0,19	0,31
Pol	4,30*	0,84	0,60
Açúcares Redutores	0,50*	1,00	0,50
Gomas	16,21**	0,95	0,10
Proteínas	139,47**	0,0007	27,69**
Cinzas	6,07*	13,28**	0,04
Cálcio	5,01*	115,92**	5,44
Magnésio	2,53**	1,84	1,07**
Fósforo	12,65**	5,23*	36,82**
Ferro	42,58**	0,10	17,31**
Côr	12,80**	1,74	6,76*
Turbidez	4,39*	0,03	0,005
Borra % de Caldo	72,96**	0,10	1,61
Borra Sêca	42,25**	9,17*	0,04
Pureza Aparente	8,89*	0,82	0,31
Não Açúcares Dosados	30,32**	0,38	1,56

\* Significância ao nível de 5% de probabilidade

\*\* Significância ao nível de 1% de probabilidade

QUADRO IX - Resultados obtidos para o "teste F" pelo processo de defecação simples com bentonita. (continuação).

Componentes	Bentonita x índ. pH	Bentonita x Temperatura	índ. pH x Temperatura	Bent. x Índ. pH x Temperatura
Brix Refratométrico	0,28	1,07	0,57	1,41
Pol	1,68	0,76	0,32	0,18
Açúcares Redutores	0,50	1,75	0,50	1,75
Gomas	0,40	2,11	2,07	0,65
Proteínas	1,63	1,00	2,20	0,48
Cinzas	0,36	1,64	0,21	0,28
Cálcio	0,55	0,31	0,83	0,69
Magnésio	0,56	0,08	2,25	0,39
Fósforo	0,13	0,61	0,22	0,36
Ferro	0,62	2,12	0,04	0,26
Côr	2,40	0,13	3,00	0,15
Turbidez	0,12	0,42	0,50	0,17
Borra % de Caldo	0,47	0,17	2,51	0,69
Borra Sêca	0,40	0,79	0,54	0,15
Pureza Aparente	1,16	1,11	0,10	0,21
Não Açúcares Dosados	0,38	2,27	2,38	0,69

QUADRO X - Resultados obtidos para os tratamentos com Bentonita, em relação às médias, aos erros das médias, às diferenças mínimas significativas e aos coeficientes de variação.

Componentes	Médias			s (m)	d.m.s.	Coeficiente de Variação
	Testemunha	KWK	NT-30			
	Brix	13,39	13,35			
Pol	11,66	11,71	11,70	0,01	0,05	0,43
Açúcares Redutores (%)	0,379	0,375	0,377	0,004	0,01	3,76
Gomas (mg/100 g)	196,00	112,59	143,04	10,80	37,36	24,81
Proteínas (mg/100 g)	166,39	132,27	147,36	1,45	5,16	3,37
Cinzas (%)	0,651	0,644	0,648	0,001	0,005	0,79
Cálcio como CaO (mg/100 g)	42,36	40,61	40,86	0,42	1,50	3,53
Magnésio como MgO (mg/100 g)	19,77	18,92	19,44	0,26	0,96	4,80
Fósforo como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100 g)	10,44	7,88	8,98	0,36	1,29	13,77
Ferro como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/100 g)	1,19	0,81	1,00	0,03	0,10	10,20
Côr (índ. de absorbância)	6,90	4,41	5,63	0,35	1,24	21,55
Turbidez (índ. de dispersão)	6,83	4,83	6,87	0,56	1,99	31,29
Borra % de Caldo (em volume)	2,29	6,94	2,86	0,30	1,05	25,56
Borra Sêca (g/l)	3,51	5,32	4,71	0,14	0,50	10,85
Pureza Aparente	86,89	87,75	87,42	0,13	0,45	0,50
Não Açúcares Dosados (mg/100 g)	436,16	313,08	360,78	11,28	40,17	10,55

QUADRO XI - Resultados obtidos para os tratamentos: Índice pH e Temperatura, em relação às médias e aos erros das médias.

Componentes	Médias				s (m)
	Índice pH		Temperatura		
	7,7±0,1	7,1±0,1	Temp. amb.	50°C	
Brix	-	-	-	-	-
Pol	-	-	-	-	-
Açúcares Redutores (%)	-	-	-	-	-
Gomas (mg/100 g)	-	-	-	-	-
Proteínas (mg/100 g)	-	-	153,07	144,28	1,18
Cinzas (%)	0,651	0,644	-	-	0,001
Cálcio como CaO (mg/100 g)	43,90	38,66	41,85	40,71	0,34
Magnésio como MgO (mg/100 g)	-	-	-	-	-
Fósforo como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100 g)	8,62	9,58	10,37	7,83	0,29
Ferro como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/100 g)	-	-	1,10	0,90	0,02
Côr (ind. de absorbância)	-	-	6,17	5,13	0,28
Turbidez (ind. de dispersão)	-	-	-	-	-
Borra % de Caldo (em volume)	-	-	-	-	-
Borra Sêca (g/l)	4,76	4,27	-	-	0,10
Pureza Aparente	-	-	-	-	-
Não Açúcares Dosados (mg/100 g)	-	-	-	-	-

QUADRO XII - Resultados das diferenças médias percentuais entre o caldo original e o caldo clarificado dos tratamentos.

Componentes	Caldo		Caldo Clarificado				Diferença % pela Clarificação			
	Original	Testemunha	Tratamentos			Testemunha	Tratamentos			
			KWK	NT-30	S (m)		KWK	NT-30	NT-30	
Brix	13,39	13,39	13,35	13,38	+ 0,01	0,00	-	0,22	-	0,07
Pol	11,68	11,66	11,71	11,70	+ 0,01	0,17	+	0,26	+	0,17
Açúcares Redutores (%)	0,380	0,379	0,375	0,377	+ 0,004	0,26	-	1,31	-	0,79
Gomas (mg/100 g)	243,76	196,00	112,59	143,04	+ 10,80	19,59	-	53,81	-	41,32
Proteínas (mg/100 g)	184,36	166,39	132,27	147,36	+ 1,45	9,75	-	28,25	-	20,07
Cinzas %	0,598	0,651	0,644	0,648	+ 0,001	8,86	+	7,69	+	8,36
Cálcio como CaO (mg/100 g)	16,52	42,36	40,61	40,86	+ 0,42	156,42	+	145,82	+	147,34
Magnésio como MgO (mg/100 g)	20,57	19,77	18,92	19,44	+ 0,26	3,89	-	8,02	-	5,49
Fósforo como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100 g)	13,21	10,44	7,88	8,98	+ 0,36	20,97	-	40,35	-	32,02
Ferro como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/100 g)	1,52	1,19	0,81	1,00	+ 0,03	21,71	-	46,71	-	34,21
Pureza Aparente	87,23	87,08	87,71	87,44	+ 0,13	0,17	-	0,55	+	0,24
Não Açúcares Dosados (mg/100 g)	479,93	436,16	313,08	360,78	+ 11,28	9,12	-	34,76	-	24,82