

Ricardo Bernardi

Clarificação do Caldo de Cana Mediante Ozonização em Reator Batelada

Maringá-PR, Brasil

Fevereiro de 2017

Ricardo Bernardi

Clarificação do Caldo de Cana Mediante Ozonização em Reator Batelada

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Modelagem, Controle e Automação de Processos.

Universidade Estadual de Maringá – UEM

Departamento de Engenharia Química – DEQ

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Maringá-PR, Brasil

Fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

B523c Bernardi, Ricardo
Clarificação do caldo de cana mediante ozonização
em reator batelada / Ricardo Bernardi. -- Maringá,
PR, 2017.
98 f.: il., figs., tabs. (algumas color.)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos
Jorge.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Caldo de cana-de-açúcar - Clarificação. 2.
Gerador de ozônio. 3. Sistema de controle. I.
Paraíso, Paulo Roberto, orient. II. Jorge, Luiz
Mario de Matos, orient. III. Universidade Estadual
de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.284245

MRPB-003604

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Ricardo Bernardi perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Orientador/Presidente



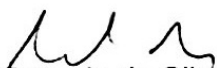
Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador



Prof. Dr. Gilson Junior Schiavon
Membro



Prof. Dr. Rafael Krummenauer
Membro



Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani
Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardes de Faria
Membro

Dedico este trabalho ao meu pai Leozir Luiz Bernardi (em memória).

Agradecimentos

Primeiramente agradecer à Deus pela fé que nos faz otimistas.

Agradecimentos especiais ao Sr. José Adriano da Silva Dias (Superintendente ALCOPAR | SIALPAR | SIAPAR | SIBIOPAR) por aceitar a parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Srs. Júlio César Meneguetti (Diretor), Paulo Meneguetti (Diretor), e Sinobilino Zanusso (Gerente Geral) da Usina Santa Terezinha, por disponibilizar toda a estrutura e equipe necessária para apoiar o projeto.

Ao Sr. Eng. Milton Rogério Pereira (Supervisor do Controle de Qualidade), ao Saulo Renan Ferreira Sottoriva e à Sonia Aparecida da Silva Fernandes também do laboratório da usina que não mediram esforços para auxiliar na realização deste trabalho.

Aos companheiros do Departamento de Engenharia Eletrônica – DAELN da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Campo Mourão, pelo apoio. Em especial aos Professores Jakson Bonaldo e Gilson Junior Schiavon pela disponibilização de equipamentos e demais materias utilizados como base para o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Cristiane Kreutz por disponibilizar o laboratório de química e estagiários para a realização dos testes dentro do câmpus da UTFPR de Campo Mourão.

Aos Técnico Laboratoristas da UTFPR-CM Davi Vriesman e Marcelo Nunes de Jesus pela ajuda dispensada.

À diretoria da UTFPR, Câmpus Campo Mourão, na figura do Prof. Dr. Heron dos Santos Lima.

Ao meu pai Leusir Luiz Bernardi (*em memória*) e minha mãe Glaci Schmidt Bernardi que nunca mediram esforços para garantir um ensino de qualidade e que sempre acreditaram e apoiaram minhas decisões e projetos pessoais.

Ao meu irmão Alexandre Adriano Bernardi pelo suporte prestado e pelas dicas fornecidas quando da construção do protótipo.

À minha esposa Bianka Gemelli Vargas que esteve sempre presente, prestando suporte nos momentos difíceis.

Ao meu filho Valentino G. V. Bernardi por ser responsável por rejuvenescer minhas forças para continuar.

A todos os amigos e também aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ-UEM. Em especial ao Christian Mendes de Oliveira, Gabriela

Nascimento, Állan César Félix e Arielle Cristina Fornari.

E por fim, aos Professores Dr. Paulo Roberto Paraíso e Dr. Luiz Mario de Matos Jorge pela direção, acompanhamento e apoio prestados em todos os aspectos durante a realização deste trabalho.

*“Se fui capaz de ver mais longe,
é porque me apoiei em ombros de gigantes.” .
(Sir Isaac Newton)*

Resumo

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o maior produtor e exportador de açúcar do mundo. Para reduzir a cor do açúcar e, conseqüentemente, produzir açúcar com melhor qualidade, a grande maioria das usinas brasileiras utilizam o processo de clarificação por sulfitação que promove a redução de cor do caldo pelo contato com o dióxido de enxofre (SO_2), resultando em resíduos de enxofre no açúcar produzido. Tais resíduos são indesejados e podem provocar problemas à saúde, tais como broncoespasmos, dermatite de contato, cefaleia e dor abdominal. Por esse motivo, recentemente, o mercado externo vem impondo limites máximos para os resíduos de enxofre presentes no açúcar e forçando os produtores a investirem em novas tecnologias para a substituição da sulfitação no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. A ozonização é uma das alternativas a serem consideradas na substituição da sulfitação nesse processo de clarificação e, embora algumas usinas sucroalcooleiras já estejam utilizando tal processo, ainda não existem trabalhos relevantes publicados com relação a este tipo de tratamento, nem relacionados à cinética de clarificação mediante ozonização. O presente trabalho apresenta a construção de um sistema de controle para auxiliar na determinação dos coeficientes de um modelo matemático, também proposto nesse trabalho, com objetivo de descrever a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando gerador de ozônio por efeito corona em reator batelada. O modelo sugerido apresenta a clarificação do caldo em função da absorvância medida no caldo para o comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$, baseado na unidade internacional de medida de cor do caldo de cana-de-açúcar. O ajuste dos coeficientes do modelo matemático foi obtido numericamente, através do *software* MATLAB, com base em dados experimentais de Absorvância vs. Tempo para 3 temperaturas. Os levantamentos experimentais foram realizados garantindo a saturação do caldo de cana-de-açúcar com ozônio, atendendo as premissas impostas durante a modelagem matemática da cinética de clarificação. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, pode-se concluir que o modelo matemático generalizado mostrou representar bem a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator batelada nas temperaturas envolvidas.

Palavras-chaves: ozônio. cinética de clarificação. caldo de cana-de-açúcar. sistema de controle.

Abstract

Brazil is the largest producer of sugar cane and the largest producer and exporter of sugar in the world. To reduce the color of sugar and produce sugar with best quality, most Brazilian industries are using the clarification process by sulfitation which promotes color reduction of sugarcane juice by contact with sulfur dioxide (SO_2), resulting in residues of sulfur in sugar produced. Such wastes are not desired and can cause health problems such as bronchospasm, contact dermatitis, headaches and abdominal pain. For this reason, recently the export market has imposed maximum limits for residues of sulfur present in the sugar and forcing producers to invest in new technologies to replace the sulfitation in juice clarification of sugar cane process. Ozonation is one of the alternatives to be considered in the substitution of sulfation in the clarification process and, as yet not found in this process, have not yet been worked relevant related to this type of treatment, nor related to clarification kinetics through ozonization. The present work presents the construction of a control system to assist in the determination of coefficients of a proposed mathematical model with the objective of describing a kinetic clarification of sugarcane boiler using ozone generator by corona effect in batch reactor. The suggested model presents a clarification of the broth as a function of the absorbance measured in the broth for the wave length $\lambda = 420 \text{ nm}$. The adjustment of the coefficients of the mathematical model was obtained numerically, through text (MATLAB), based on experimental data of Absorbance vs. Time to 3 temperatures. Experimental surveys were carried out to guarantee the saturation of the cane of sugarcane with ozone, taking into account the assumptions imposed during a mathematical modeling of clarification kinetics. The results obtained with quite satisfactory, it can be concluded that the generalized mathematical model showed to represent well the kinetic of clarification of the sugarcane juice through ozonization in batch reactor in the temperatures involved.

Key-words: ozone. clarification kinetics. sugarcane juice. control system.

Lista de Figuras

Figura 1 – Percentual de área plantada de cana-de-açúcar.	5
Figura 2 – Dupla camada elétrica	11
Figura 3 – Tipos de açúcar.	13
Figura 4 – Processo de Sulfitação	15
Figura 5 – Christian Friedrich Schönbein	16
Figura 6 – Molécula de Ozônio	17
Figura 7 – Geração de Ozônio por Descarga Corona	18
Figura 8 – Gerador de Ozônio - 6 Células Geradoras	22
Figura 9 – Capela	22
Figura 10 – Sistema de Clarificação em Reator Batelada	25
Figura 11 – Borbulhamento de Gás Ozônio (O_3)	31
Figura 12 – Padrões de cores na titulação iodométrica	32
Figura 13 – Diagrama Esquemático do Sistema de Controle	34
Figura 14 – Compressor de ar de 4 saídas	35
Figura 15 – Fluxômetro 0-15 LPM Fêmea para Ar Comprimido	36
Figura 16 – Kit Gerador de Ozônio	36
Figura 17 – Conversor CC-CC	37
Figura 18 – Fonte Chaveada Universal	37
Figura 19 – Sensor Digital de Temperatura à prova d'água - Modelo DS18B20	38
Figura 20 – Circuito Divisor de Tensão - MQ-131	39
Figura 21 – Dispositivo Sensor de Ozônio com MQ-131	39
Figura 22 – Dispositivo Sensor de Ozônio com MQ-131 Ajustado	40
Figura 23 – Curva de Calibração do Sensor de Ozônio	41
Figura 24 – Sensor de Ozônio Ajustado	41
Figura 25 – LED Ultravioleta de 3W de Potência	42
Figura 26 – Lente Colimadora	43
Figura 27 – Fonte de Corrente com LM317	43
Figura 28 – Sensor de cor RBG	44
Figura 29 – Sensor de Absorbância Construído	45
Figura 30 – Bomba Peristáltica	46
Figura 31 – Driver para Motor DC	46
Figura 32 – Reator Construído para o Sistema de Controle	47
Figura 33 – Vista Interna do Reator	48
Figura 34 – Máquina Virtual com sistema Linux Debian 8.6	49
Figura 35 – Tela de Configuração do Banco de Dados MySQL	50
Figura 36 – Tela de Monitoramento	51

Figura 37 – Arquivo de Experimento Exportado para .CSV	52
Figura 38 – Arduíno Uno Rev. 3.	53
Figura 39 – Conversor CC-CC + Potenciômetro de Ajuste da Tensão de Saída	55
Figura 40 – Conjunto Resistivo + Relés de Controle	56
Figura 41 – Excessos de Ozônio	58
Figura 42 – Resultado visual da ozonização em caldo de cana-de-açúcar	61
Figura 43 – Comparativo visual	61
Figura 44 – Resultados Laboratoriais	62
Figura 45 – Absorbância vs Tempo - Experimental	63
Figura 46 – Modelo BPJ 1: Ajustes individuais e Erro Médio Global	64
Figura 47 – Modelo BPJ 2: Ajustes individuais e Erro Médio Global	65
Figura 48 – Modelo BPJ 3: Ajustes individuais e Erro Médio Global	67
Figura 49 – Absorbância em função da temperatura com controle	68
Figura 50 – Absorbância em função somente da temperatura	69
Figura 51 – Absorbância somente em função da ozonização	70
Figura 52 – Ajuste do Modelo BPJ 3 para Ação Somente do Ozônio	71
Figura 53 – Ajuste somente de k_1 para Modelo BPJ 3 para Clarificação Somente com Ozônio	72
Figura 54 – Determinação de Ca e Ea	73
Figura 55 – Curvas Ajustadas pelo Modelo Generalizado e Erro Médio Global	74
Figura 56 – Quantidade média de ozônio gerado em função da tensão aplicada.	77
Figura 57 – Curva de geração de ozônio para a temperatura T_1	78
Figura 58 – Ozônio consumido para a temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$	79
Figura 59 – Cor do caldo em função do ozônio consumido por volume.	80

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação das partículas dispersas no caldo de cana-de-açúcar. . . .	10
Tabela 2 – Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e potencial zeta . . .	12
Tabela 3 – Potencial de oxidação dos principais oxidantes	17
Tabela 4 – Conexões da placa de aquisição e controle com os periféricos.	54
Tabela 5 – Absorbâncias Experimentais para $\lambda = 420 \text{ nm}$	63
Tabela 6 – Quantidade de ozônio gerada em função da tensão aplicada	76

Lista de abreviaturas e siglas

Abs	Absorbância
AR	Açúcares Redutores
ART	Açúcares Redutores Totais
atm	Atmosfera
Brix	Índice de refração de uma solução açucarada
Cl_2	Cloro
ClO_2	Dióxido de Cloro
CSV	Tipo de arquivo que tem os dados separados por vírgulas
g	Gramas
F_2	Flúor
h	Hora
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
I_2	Iodo
HTML	Linguagem de Marcação de Hipertexto
IAC	Instituto Agrônômico
ICUMSA	Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar
K	Kelvin
KI	Iodeto de Potássio
L	Litro
LED	Diodo Emissor de Luz
ln	Logaritmo na base e
log	Logaritmo na base 10

mg	Miligrama
mL	Mililitro
mV	Milivolt
min	Minuto
μm	Micrômetro
ηm	Nanômetro
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de Sódio
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
OH^*	Radical Hidroxila
PEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PET	Politereftalato de Etileno
PHP	Pré-Processador de Hipertexto ou Página de Internet Pessoal
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
Pol	Teor de sacarose em uma solução açucarada
PROCANA	Programa Cana-de-Açúcar do IAC
PVC	Policloreto de Vinil
R^2	Coefficiente de Determinação
SQL	Linguagem de Consulta Estruturada
Se^2	Erro Padrão de Estimativa
TCF	<i>Totally Chlorine Free</i>
V	Unidade de Tensão (dada em volts)
VM	Máquina Virtual
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UNICA	União da Indústria de Cana de Açúcar

USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
α	Alfa
λ	Comprimento de Onda
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius

Sumário

1	Introdução	1
1.1	A História do Açúcar	1
1.2	A História do Açúcar no Brasil	2
1.3	Colocação do Problema e Justificativa	3
1.4	Objetivos	6
1.4.1	Objetivo Geral	6
1.4.2	Objetivos Específicos	6
1.5	Contribuição do Trabalho	7
1.6	Estrutura do Trabalho	7
2	Revisão da Literatura	8
2.1	O caldo de cana-de-açúcar e sua composição	8
2.1.1	Substâncias Coloidais	10
2.1.2	Potencial Zeta e Objetivos da Clarificação	11
2.2	Tratamento do Caldo de Cana-de-Açúcar	12
2.2.1	Determinação da Cor do Açúcar	14
2.3	Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar	14
2.3.1	Sulfitação	14
2.3.2	Substituição do SO_2 pelo O_3	15
2.4	O Ozônio, Geração e Aplicações	15
2.4.1	Geração de Ozônio por Descarga Corona	18
2.4.2	Aplicações do Ozônio	19
3	Materiais e Métodos	21
3.1	Testes Preliminares	21
3.1.1	Teste Visual da Capacidade de Clarificação por Ozonização	23
3.1.2	Teste de Inversão de Sacarose (Açúcares Redutores)	24
3.2	Modelagem Matemática da Cinética de Clarificação do Caldo	25
3.2.1	Modelo BPJ 1: Solução para $\alpha \neq 1$	27
3.2.2	Modelo BPJ 2: Solução para $\alpha = 1$	28
3.2.3	Levantamento Experimental dos Dados de Absorbância vs Tempo	29
3.2.4	Ajuste dos Coeficientes dos Modelos Matemáticos	30
3.3	Levantamento da Curva de Geração de Ozônio	31
3.3.1	Titulação Iodométrica	32
3.4	Sistema de Controle	34
3.4.1	Materiais	35
3.4.1.1	Compressor de Ar	35
3.4.1.2	Fluxômetro	35

3.4.1.3	Gerador de Ozônio	36
3.4.1.4	Conversor CC-CC	37
3.4.1.5	Fonte Chaveada Universal 12-24V	37
3.4.1.6	Sensor de Temperatura	38
3.4.1.7	Sensor de Ozônio	38
3.4.1.8	Sensor de Absorbância	42
3.4.1.8.1	Led Ultravioleta ($\lambda = 420 \text{ nm}$)	42
3.4.1.8.2	Lente Colimadora	43
3.4.1.8.3	Driver de Corrente	43
3.4.1.8.4	Sensor RGB - TCS34725	44
3.4.1.8.5	Encapsulamento	45
3.4.1.8.6	Calibração do Sensor de Absorbância	45
3.4.1.9	Bomba Peristáltica	45
3.4.1.10	Driver para Motor DC - L298N	46
3.4.1.11	Reator Construído	47
3.4.1.12	Resistência e Dispersor	48
3.4.2	Sistema de Aquisição e Controle	49
3.4.2.1	Maquina Virtual + Debian Linux	49
3.4.2.2	Banco de Dados	50
3.4.2.3	Aplicativo de Monitoramento - Website	51
3.4.2.4	Placa de Aquisição e Controle	53
3.4.2.4.1	Conversor CC-CC	55
3.4.2.4.2	Conjunto de Relés	56
3.4.2.5	Escolha do Sistema de Controle	57
3.4.2.6	Sistema de Controle ON-OFF	57
3.4.3	Levantamento Experimental dos Dados de Absorbância vs Tempo utilizando o Controle de Saturação de Ozônio ON-OFF	59
3.4.4	Influência da Temperatura na Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar	60
4	Resultados e Discussão	61
4.1	Resultados Preliminares	61
4.2	Inversão de Sacarose	62
4.3	Clarificação sem Sistema de Controle	62
4.4	Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo BPJ 1	63
4.5	Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo BPJ 2	64
4.6	Modelo BPJ 3	65
4.7	Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo PBJ 3	66
4.8	Resultados do Sistema de Controle	67
4.8.1	Clarificação com Sistema de Controle	68
4.8.2	Influência da Temperatura na Clarificação do Caldo	68

4.8.3	Clarificação do Caldo de Cana Somente pela Ação do Ozônio	69
4.9	Ajuste dos coeficientes do modelo BPJ 3 para clarificação somente com ozônio	70
4.10	Generalização do Modelo BPJ 3	71
4.10.1	Coeficiente de Arrhenius: k'	71
4.10.2	Coeficiente de Arrhenius: k_1	72
4.10.3	Modelo Matemático Generalizado	74
4.10.3.1	Curvas obtidas pelo modelo PBJ 3 generalizado	74
4.11	Curva de Geração de Ozônio	76
4.11.1	Geração de Ozônio de 30 a 60V	76
4.11.2	Geração de Ozônio de 20 V a 27,5 V	77
4.12	Ozônio Consumido em Função do Tempo	79
4.13	Cor do Caldo em Função do Ozônio Consumido por Unidade de Volume	80
5	Conclusões	81
6	Propostas de Trabalhos Futuros	82
6.1	Melhoria do Sistema de Controle	82
6.2	Melhoria no Modelo Matemático	82
6.3	Tratamento de Temperatura após Ozonização	82
6.4	Determinação da Ordem de Reação referente ao Ozônio	82
6.5	Estudo de otimização	83
	Referências	84
	APÊNDICE A Análises Laboratoriais	89
A.1	Brix	89
A.2	Pol	90
A.3	Açúcares Redutores (AR)	91
A.4	Açúcares Redutores Totais (ART)	95

1 Introdução

1.1 A História do Açúcar

Há séculos a humanidade usufrui da felicidade e euforia que o açúcar pode causar agindo no organismo, é impossível imaginar a culinária contemporânea perdendo esse que é um dos ingredientes fundamentais para o preparo de vários pratos, bebidas e a grande maioria, (se não todas) as sobremesas. Entretanto, nem sempre foi assim, só a partir do século XVII que o açúcar começou a se tornar mais acessível passando a ter maior circulação, podendo entrar nos lares das pessoas em todo o mundo (SOUZA, 2016).

Segundo relatos históricos a cana-de-açúcar começou a ser cultivada na Nova Guiné e conseqüentemente suas ilhas vizinhas: Fiji e Nova Caledônia. Foi ganhando espaço chegando às Filipinas, Indonésia, Malásia e China (ITAMARATI, 2016).

Os indianos foram o primeiro povo a extrair o suco da cana-de-açúcar que chegou a Europa Oriental meados do século IV a. C, conquistada por Alexandre Magno, Rei Macedônico, quando mandou um de seus subordinados, o general Niarchos para tomar a Índia Oriental, ele contou que os nativos consumiam regularmente um suco fermentado de uma cana que era capaz de produzir um tipo de “mel” sem o uso de abelhas. Transportaram então para Pérsia mudas de uma gramínea gigante em estado selvagem e as mantiveram guardadas em segredo (SOUZA, 2016).

Durante as cruzadas, os Árabes expandiram o plantio de cana-de-açúcar para a Síria, Mediterrâneo e Egito. Credita-se aos Egípcios o processo de clarificação do caldo de cana e um açúcar de alto nível, levando em consideração as condições de desenvolvimento da época (ARAUJO, 2007).

Na Europa Medieval o açúcar passou a ser conhecido como “sal branco” porque os seus grãos de cristal eram parecidos com o sal marinho, por sua vez não só apreciado pela gastronomia mas também por seus fins medicinais (ITAMARATI, 2016).

Depois que a técnica de refinamento da cana-de-açúcar foi desenvolvida, transformando o suco da cana em açúcar propriamente dito, o seu transporte foi facilitado, porém o seu valor ainda era alto, assim sendo, o açúcar era um produto de luxo, raramente usado como tempero, o seu maior uso era para a conservação de frutas e fabricação de remédios. Consta em um relato britânico do século XIV que a libra do açúcar era vendida por dois xelins que revertido para os dias atuais equivaleria a algo entre 100 e 200 dólares o quilograma (SOUZA, 2016).

O açúcar era então consumido na Europa, por nobres e Reis, que o adquiriam

de mercadores que mantinham relações comerciais com o oriente. No princípio da idade moderna era hábito usar como decoração esculturas feitas de açúcar em solenidades políticas e religiosas, isso demonstrava o status social dos que dispunham para bancar tal luxo. Levando em consideração o elevado valor do doce, Reis e Nobres os deixavam registrados também em seus testamentos (MACHADO, 2016).

No período do Renascimento a Europa caminhava para a evolução, que trouxe novas alianças e a expansão do comércio, que era feito através do mar, visto que os senhores feudais cobravam muito caro para os comboios passarem por suas terras. Portugal, mais precisamente a Ilha da Madeira, estava situada em posição privilegiada, na rota dos navios mercantes. Não demorou para que a Ilha se tornasse um ponto estratégico não só para o comércio, mas também para o cultivo de cana e produção de açúcar, Essa cultura mais tarde se expandiria com a descoberta da América (MACHADO, 2016).

1.2 A História do Açúcar no Brasil

Desde os primórdios o cultivo da cana de açúcar esteve em disputa. Talvez esse seja o único produto de origem agrícola, destinado à alimentação, que tenha gerado tantos conflitos e ao mesmo tempo tantas conquistas. O clima do Brasil foi muito propício para a planta se desenvolver. Na época do Império o país vivia praticamente do plantio da cana e da exportação do açúcar. O mérito do início do cultivo no Brasil cabe a Martin Affonso de Souza, que trouxe a primeira muda de cana de açúcar para o país e também foi o responsável por montar o primeiro engenho de açúcar em São Vicente, embora tenha sido no nordeste, que os engenhos tenham se estabelecido. Com o passar de 50 anos o Brasil passou a monopolizar a produção de cana de açúcar mundial, as regiões produtoras se tornaram muito prósperas, principalmente Salvador e Olinda (MACHADO, 2016).

Em torno de 1655, para diminuir a dependência do Brasil, os Holandeses começaram a produzir a cana no caribe, posteriormente os ingleses e franceses fizeram o mesmo, conseguindo acabar com o monopólio brasileiro. No final do século XVII a descoberta do Ouro em Minas Gerais fez com que o açúcar perdesse o primeiro lugar no *ranking* de geração de riquezas. De qualquer forma durante o Império (1550-1822) a renda proporcionada pelo açúcar foi de quase duas vezes a do ouro e cinco vezes a de vários outros produtos agrícolas juntos, como café, madeiras, algodão, etc (MACHADO, 2016).

Durante o século XVIII até o século XIX o Brasil enfrentou muitos problemas para manter a produção, decorrentes do avanço do cultivo na Europa e o início na África do Sul, enquanto o que havia no Brasil era um modelo ultrapassado de engenho tradicional que não acompanhava o avanço tecnológico que havia no exterior, isso aliado ao fim da escravidão poderia sepultar definitivamente esse modelo de produção que perdurava há mais de quatro séculos. Somente no final do século XIX que começaram a ser tomadas

medidas para que essa situação pudesse mudar.

Empolgado com novas tecnologias Dom Pedro II elaborou um programa moderno e ousado, os engenhos centrais não cultivariam mais a cana, apenas moeriam e processariam, e o plantio seria por conta dos fornecedores. Foram implantados 12 engenhos centrais, o primeiro deles em Quissamã na região de Campos entrou em operação em 1877 e está em atividade até hoje (MACHADO, 2016).

1.3 Colocação do Problema e Justificativa

Conhecido desde a antiguidade, o açúcar foi utilizado inicialmente com propósitos medicinais. Posteriormente, devido aos vários benefícios que ele proporciona ao bom funcionamento do organismo humano, o açúcar começou a ser inserido na nossa dieta alimentar (INMETRO, 2016). Por fornecer energia de forma rápida e criar reservas quando não é utilizado, o açúcar é o combustível preferencial das células que integram o nosso cérebro e restante do sistema nervoso. Têm ainda uma função estrutural, incorporando os diversos compostos celulares do organismo. Os açúcares devem satisfazer entre 45% e 65% das nossas necessidades energéticas diárias. Para um valor médio de 2000 kcal, isso corresponde entre 225 g a 325 g diárias (Fundação Portuguesa de Cardiologia, 2016).

Segundo o relatório da ONU (2016), atual população mundial de 7,2 bilhões está projetada para crescer cerca de 1 milhão nos próximos 12 anos e alcançar cerca de 9,6 bilhões em 2050. Isso significa que a quantidade de açúcar necessária somente para satisfazer as necessidades básicas da atual população mundial, deve ser de 591,3 a 854,1 bilhões de toneladas por ano. E que em 2050, se as projeções se confirmarem, deve aumentar para um valor entre 788,4 e 1138,8 bilhões de toneladas por ano.

O açúcar pode ser extraído além da cana, do milho, do coco, da beterraba e outros. Apesar de o açúcar ser um alimento bastante importante para a nossa dieta alimentar diária, o excedente consumido acaba sendo armazenado no nosso organismo sob forma de gordura. Cientistas Norte Americanos dizem que o açúcar é um dos maiores responsáveis pelo aumento do colesterol e, conseqüentemente, pelas doenças cardiovasculares. Entretanto, Médicos Brasileiros se contrapõem a tal teoria afirmando que o consumo de gordura é mais prejudicial. O açúcar estimula a produção de insulina, um hormônio liberado pelo pâncreas que faz as células usarem a glicose como fonte de energia para as suas atividades. A grande quantidade de insulina impede o emagrecimento, independente do rigor da dieta e da freqüência dos exercícios físicos (INMETRO, 2016).

Atualmente, o açúcar é tratado como uma *commodity* essencial, produzida em várias partes do mundo. A cana-de-açúcar e a beterraba são as matérias-primas básicas utilizadas na produção de açúcar, sendo que a cana-de-açúcar é responsável por mais de 80% da produção mundial de açúcar, segundo dados da *United States Department of*

Agriculture (USDA) (BIOSEV, 2014).

Devido ao alto teor de sacarose que a cana-de-açúcar tem, sua exploração representa uma grande contribuição socioeconômica, fazendo com que ela seja uma das gramíneas mais cultivadas nas regiões tropicais e subtropicais (STUPIELLO, 1987). Da cana-de-açúcar derivam vários produtos, tais como: cachaça, álcool, açúcar, forragem animal, além da produção de garapa mediante moagem elétrica ou manual (BRAZ, 2003).

Introduzida no período colonial, a cana-de-açúcar se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira (Ministério da Agricultura, 2014). O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, segundo a União da Indústria de Cana de Açúcar (UNICA), o maior produtor e exportador de açúcar, segundo a USDA, e o segundo maior produtor de etanol do mundo, segundo a F.O.Licht¹. De acordo com o PROCANA, o setor sucroalcooleiro foi responsável por aproximadamente 2% do PIB nacional e por 31% do PIB da agricultura no Brasil em 2012, tendo empregado cerca de 4,5 milhões de pessoas (BIOSEV, 2014).

Segundo o Ministério da Agricultura (2016), desde o final dos anos 1990, poucos países cresceram tanto no comércio internacional do agronegócio quanto o Brasil. O País é um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários. É o primeiro produtor e exportador de café, açúcar, etanol e suco de laranja.

Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o Brasil conta, na safra 2015/16, com uma área colhida de cana-de-açúcar destinada à atividade sucroalcooleira de 8.654,2 mil hectares. O gráfico da Figura 1 mostra a estimativa brasileira de plantio de cana-de-açúcar para abril de 2016. São Paulo, maior produtor de cana-de-açúcar, possui 52% (4.498,3 mil hectares), seguido por Goiás com 10,2% (885,8 mil hectares) e Minas Gerais com 10% (866,5 mil hectares). O Paraná contribui com 6% (515,7 mil hectares), ocupando a quinta posição (CONAB, 2016).

Apesar de se manter na primeira posição no ranking de exportações, nos últimos anos, o produto brasileiro vem enfrentando uma grande queda. Uma das causas apontadas por Ribeiro (2009), é a rejeição do produto no exterior em razão dos altos teores de dióxido de enxofre. Segundo ele, o decréscimo nas exportações está na tecnologia empregada na clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelas indústrias brasileiras. Ele argumenta que a indústria utiliza o enxofre para branquear o açúcar por tratar-se de tecnologia barata. Segundo Ribeiro (2009), já existe no mercado, no entanto, outra tecnologia de baixo custo desenvolvida por um brasileiro, Raimundo Silton, que permite fazer o clareamento do produto com a utilização de ozônio (JUSBRASIL, 2014).

¹ F.O. Licht é um boletim de renome mundial para a indústria de açúcar. Fornece notícias de mercado, análises econômicas, previsões de produção, balanços mundiais e de cada país e os preços internacionais, que abrange o açúcar bruto, açúcar branco, adoçantes de amido e adoçantes artificiais (AGRA-NET, 2014)

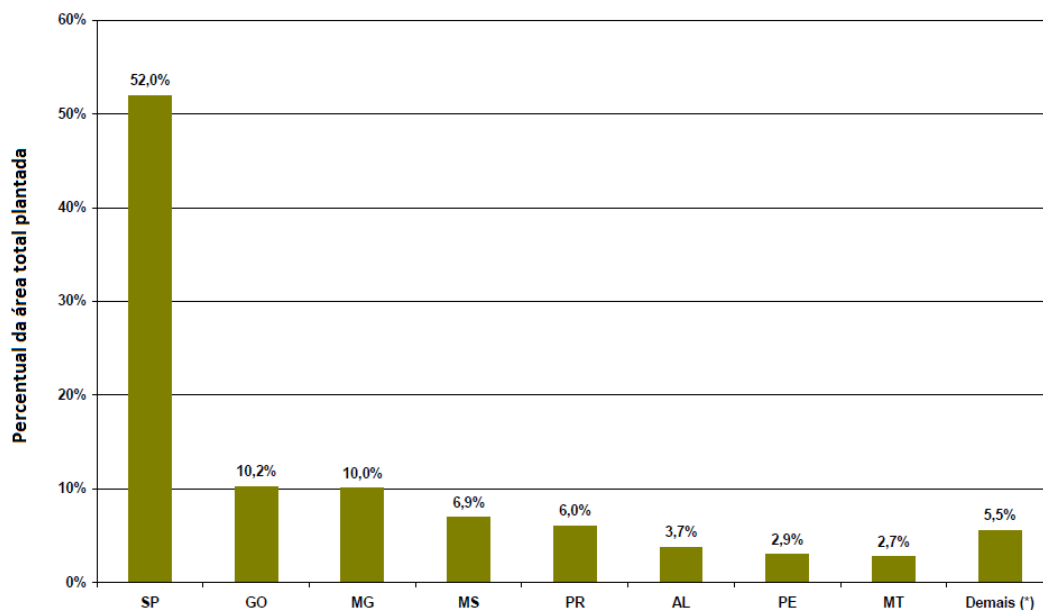


Figura 1 – Percentual de área total de cana-de-açúcar plantada por região.
Fonte: CONAB. Nota: Estimativa em abril/2016.

Sulfitos e compostos sulfitantes são aditivos alimentares comumente empregados em produtos alimentícios. Seu uso é regulamentado e controlado. Pessoas sensíveis a sulfitos apresentam reação alérgica a partir do consumo de 5 mg.

A Câmara dos Deputados analisa o Projeto de Lei 6639/09, que limita a um miligrama por quilograma a quantidade de dióxido de enxofre presente no açúcar para consumo humano. De acordo com o projeto, essa substância pode causar prejuízos à saúde, como broncoespasmos, dermatite de contato, cefaléia e dor abdominal. Ainda de acordo com o projeto, instituições financeiras e fundos constitucionais ficam proibidos de conceder crédito a indústrias que utilizem enxofre para clarear o açúcar (RIBEIRO, 2009).

O diretor do Instituto Nacional de Açúcar da Índia (NSI - National Sugar Institute) e um de seus pesquisadores, Professor SK Mitra, disseram que o açúcar branco, produzido pelas indústrias da Índia pelo processo convencional de sulfitação, não é mais aceito nos mercados internacionais devido aos altos níveis de dióxido de enxofre empregados. Além disso, o emprego da sulfitação incorre em altos prejuízos devido à corrosão sofrida pelos dutos e equipamentos envolvidos durante o processo (VIG, 2009).

Em janeiro de 2016, pesquisadores do Laboratório Químico Nacional da Índia (NCL - National Chemical Laboratory) anunciaram um novo método para clarificação do caldo de cana através da substituição do SO_2 pelo CO_2 sem que houvesse a necessidade de grandes alterações na planta industrial (ROHATGI, 2016). Tal notícia mostra que o principal concorrente do Brasil também está em busca de novas tecnologias para a eliminação do enxofre do processo de clarificação.

A Empresa Pernambucana, Gasil, desenvolveu um novo método de clarificação do caldo de cana-de-açúcar fazendo uso do ozônio (MACHADO, 2010). Trata-se de um método para ser aplicado na fase de clareamento do caldo de cana-de-açúcar, que dispensa totalmente o uso do enxofre e da fórmula de circulação forçada para a queima do enxofre e obtenção do gás sulfídrico (SO_4). O novo método injeta o ozônio na forma de gás diretamente na tubulação de entrada da coluna ou torre de clareamento. Além disso, não requer alteração na estrutura física dos equipamentos, exceto o isolamento da tubulação de entrada de enxofre e uma nova abertura por onde vai ser injetado o ozônio (SILTON, 2007).

O sistema de Silton (2007) foi depositado em patente em 2005, publicado em 2007 e noticiado em rede nacional em 2009. Apesar disso, ainda não existem trabalhos científicos relevantes publicados a respeito da clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização.

Schiavon (2012) construiu, durante seu doutoramento do PEQ-UEM, um sistema modular para a geração de ozônio utilizando o efeito corona. O sistema é capaz de gerar, utilizando eletricidade, aproximadamente $1,2 \text{ gO}_3/h$ utilizando uma vazão de ar de 9 L/min. Tal sistema pode ser modificado para gerar quantidades variáveis e controláveis de ozônio, podendo fazer parte de um sistema de clarificação de caldo de cana-de-açúcar.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral modelar e construir um sistema de controle para clarificação de caldo de cana-de-açúcar, (em escala laboratorial) utilizando o gerador de ozônio desenvolvido por Schiavon (2012), e determinar a cinética da reação de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator batelada.

1.4.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral foram definidos alguns objetivos específicos, que são:

- Modelar matematicamente as cinéticas das reações envolvidas na clarificação do caldo de cana-de-açúcar por meio dos balanços de massa;
- Determinar a quantidade de ozônio necessária para clarificar um determinado volume de caldo de cana-de-açúcar;
- Levantar, experimentalmente, a curva de geração de ozônio pela tensão aplicada;
- Desenvolver uma fonte de tensão controlável para o gerador de ozônio;

- Desenvolver um sensor de absorvância no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$ capaz de determinar a cor do caldo que está sendo clarificado;
- Verificar o tipo de controle a ser utilizado;
- Construir um protótipo do sistema de controle proposto em escala laboratorial;

1.5 Contribuição do Trabalho

O presente trabalho apresenta a cinética de clarificação de caldo de cana-de-açúcar em um reator batelada, utilizando gerador de ozônio eletrônico por efeito corona, tomando como base a absorvância medida no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$ (ICUMSA), admitindo-se que a cor do caldo é proporcional a quantidade de pigmentos presentes no mesmo. Portanto, qualquer outra aplicação do ozônio na clarificação de afluentes ou efluentes que partam desta mesma premissa poderão utilizar o modelo matemático aqui apresentado desde que tenha seus coeficientes reajustados.

Os resultados aqui apresentados poderão ser extrapolados para a escala industrial, tornando possível uma análise técnica e financeira objetivando a construção de um sistema de controle para clarificação de caldo de cana-de-açúcar que possa ser utilizado pelas usinas sucroalcooleiras.

1.6 Estrutura do Trabalho

Após a introdução, este trabalho está dividido em mais 6 capítulos.

No capítulo 2, apresenta-se uma revisão literária. Nesta revisão são incluídos a composição do caldo de cana-de-açúcar, um resumo sobre a obtenção do açúcar e a determinação da sua cor e o processos de clarificação comumente usados. Ainda no capítulo 2 encontra-se um breve histórico da descoberta do ozônio, suas aplicações e formas de geração.

O capítulo 3 traz os materiais e as metodologias utilizadas para a realização deste trabalho. Nele estão incluídos a modelagem matemática da cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar em reator batelada mediante ozonização, e os procedimentos utilizados para o levantamento dos dados experimentais e ajustes de coeficientes.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos, acompanhados das respectivas análises críticas, bem como os ajustes que foram realizados para a validação do modelo.

No capítulo 5, encontram-se as conclusões e, por fim, no capítulo 6, as sugestões para trabalhos futuros.

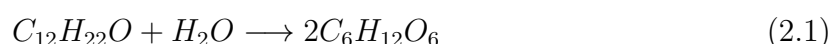
2 Revisão da Literatura

Este capítulo apresenta alguns conceitos referentes à composição do caldo de cana-de-açúcar e dos processos de clarificação mediante sulfitação e ozonização, e mostra como a cor do açúcar é definida. Apresenta, ainda, um breve histórico a respeito do ozônio, suas aplicações e vantagens quando da sua utilização em substituição ao enxofre nas plantas industriais.

2.1 O caldo de cana-de-açúcar e sua composição

O caldo de cana-de-açúcar é um líquido viscoso, amarelo esverdeado, de composição química bastante complexa e variável (PAYNE, 1989). Ele é constituído basicamente por água (80%) e sólidos totais dissolvidos (20%). Dos sólidos totais destacam-se os açúcares: sacarose (17%), glicose (0,4%) e frutose (0,2%); os não açúcares orgânicos, constituídos por substâncias nitrogenadas, gorduras, ceras, pectinas, ácidos orgânicos e matérias corantes; e os não açúcares inorgânicos, representados pelas cinzas (STUPIELLO, 1987).

A sacarose é o componente de maior interesse no processamento do caldo de cana-de-açúcar para obtenção do açúcar. Trata-se de um dissacarídeo conhecido desde o ano 200 a.C. (ROSSISTER, 1992) e produzido em larga escala por diversos países, incluindo o Brasil. Em meio ácido a sacarose sofre hidrólise (ver Equação 2.1), produzindo uma mistura equimolar de D-glicose (aldose) e D-frutose (cetose) conhecida como açúcar invertido (SNYDER, 1995) .



em que:

$C_{12}H_{22}O$ = Sacarose;

$C_6H_{12}O_6$ = Glicose/Frutose.

A glicose e a frutose são os principais monossacarídeos encontrados no caldo de cana-de-açúcar. A fórmula molecular de ambos é $C_6H_{12}O_6$, entretanto diferem em sua conformação estrutural, enquanto a glicose possui um anel contendo 6 átomos de carbono, piranose, a frutose possui um anel contendo apenas 5 átomos de carbono, furanose (OETTERER, 2006).

Os açúcares redutores (AR), tais como: frutose, glicose, são monossacarídeos que possuem a capacidade de reduzir o óxido de cobre. A principal influência dos açúcares redutores no processamento do caldo de cana-de-açúcar é devido aos efeitos dos produtos de sua decomposição que podem formar compostos altamente coloridos e complexos, de

condensação coloidal, além de substâncias melacigênicas como o ácido aspártico, podem ainda interferir negativamente na morfologia final dos cristais de sacarose (HONIG, 1953).

Excluindo os açúcares (sacarose, glicose e frutose) todos os demais componentes presentes no caldo de cana-de-açúcar são considerados não açúcares e são totalmente indesejáveis durante a produção de açúcar, principalmente quando o açúcar é destinado ao refino (SPENCER, 1967).

A cor do caldo de cana-de-açúcar tem sua origem em vários compostos, tais como: fenólicos, flavonoides, melanoidinas, antocianinas, melaninas, além de produtos da degradação alcalina da frutose (FERNANDES, 1999). A cor pode estar ainda relacionada com a maturação, variedade e tipo de solo (GODSHALL, 1988).

Os compostos fenólicos são originados do metabolismo secundário das plantas, derivados dos aminoácidos aromáticos fenilamina e também tirosina. Quimicamente, os compostos fenólicos podem ser definidos como substâncias que possuem um anel aromático contendo um ou mais grupos hidroxilas, incluindo seus derivados. Existe uma grande variedade de compostos fenólicos, incluindo os fenóis simples, derivados do ácido benzoico, ligninas e flavonoides, entre outros (SHAHIDI; NACZK, 2004).

Os flavonoides são derivados das flavonas e ocorrem nas plantas em uma variedade de formas estruturais, todas contendo 15 átomos de carbono em seu núcleo básicos arranjados na configuração $C_6 - C_3 - C_6$, isto é, são dois anéis aromáticos, ligados por três carbonos que podem ou não formar um terceiro anel, ligados a vários substituintes (VILA, 2006).

Os flavonoides glicosilados, como as antocianinas são um grupo a ser estudado, sendo solúveis em água passando através do processo e podendo ser encontrados no açúcar. Estas se decompõem a altas temperaturas e pH formando compostos precursores de cor (GILLETT, 1953).

A formação de compostos coloridos no processo de produção de açúcar acontece principalmente pela degradação do açúcar (sacarose), e pela formação de monossacarídeos (glicose e frutose) (COCA et al., 2004). Tanto a glicose como a frutose, em meio alcalino, possuem o anel rompido e reagem participando de reações de escurecimento não enzimáticas, combinando com aminoácidos e gerando produtos coloridos chamados melanoidinas (Reação de Maillard). No entanto, tem sido sugerido que as melanoidinas podem ser descoloridas pela ação de algumas espécies de oxigênio ativo (O_2, H_2O_2) produzidas por reações catalisadas por enzimas oxidativas (CHANDRA et al., 2008).

A composição química do caldo de cana-de-açúcar pode variar segundo uma série de fatores, tais como: variedade da cana-de-açúcar, grau de maturidade, clima, tipo de solo, adubação, tipo de colheita, demora entre o corte da cana e seu processamento. Assim, haverá sempre um comportamento diferenciado do caldo quando submetido aos processos de clarificação (COPERSUCAR, 2005).

2.1.1 Substâncias Coloidais

O caldo de cana-de-açúcar é uma suspensão coloidal onde as partículas suspensas apresentam diferentes faixas de tamanhos e composição química heterogênea, tendo desde íons até partículas grosseiras. A Tabela 1 mostra a classificação dos materiais dispersos no caldo (COPERSUCAR, 2005).

Tabela 1 – Classificação das partículas dispersas no caldo de cana-de-açúcar.

Dispersões	Diâmetro D (μm)	% Peso	Espécies
Grosseiras	$D > 1$	2-5	Bagacilho, areia, terra, gravetos.
Coloidais	$0,001 < D < 1$	0,05-0,3	Cera, gordura, proteínas, gomas, corantes, dextranas, amido.
Moleculares e Iônicas	$D < 0,001$	8-21	Açúcares: sacarose, glucose, frutose, manose. Sais minerais: sulfatos, cloretos, silicatos, fosfatos de: K, Ca, Mg e Na. Ácidos orgânicos: aconítico, oxálico, málico, etc.

Fonte: Adaptado de (COPERSUCAR, 2005).

De acordo com a classificação da Tabela 1, colóides são partículas finamente divididas com tamanho variando de 1 nm a $1 \mu\text{m}$.

A maioria dos colóides transportam cargas elétricas que são devidas à adsorção de íons sobre a sua superfície. As partículas coloidais estão sujeitas a duas forças: a força de atração (van Der Waals), devido à interação mútua dos elétrons e os núcleos das moléculas, e a força de repulsão eletrocinética, devido à diferença de potencial entre a partícula, com sua camada adsorvida na superfície e a solução (Potencial Zeta).

Geralmente nas soluções coloidais naturais, por exemplo, o caldo de cana-de-açúcar, as partículas são carregadas negativamente (COPERSUCAR, 2005).

2.1.2 Potencial Zeta e Objetivos da Clarificação

Quando se tem diferentes partículas do caldo em contato, estabelece-se uma diferença de potencial que é acompanhada por uma separação de cargas. O modelo de Stern prevê a existência de uma dupla camada rígida que contém os íons especificamente adsorvidos e os íons solvatados (Figura 2) e uma outra camada móvel difusa, contendo a carga elétrica necessária para completar a carga da dupla camada rígida, de modo a se ter o equilíbrio entre a dupla camada e a camada difusa através de um plano imaginário denominado plano externo de Helmholtz.

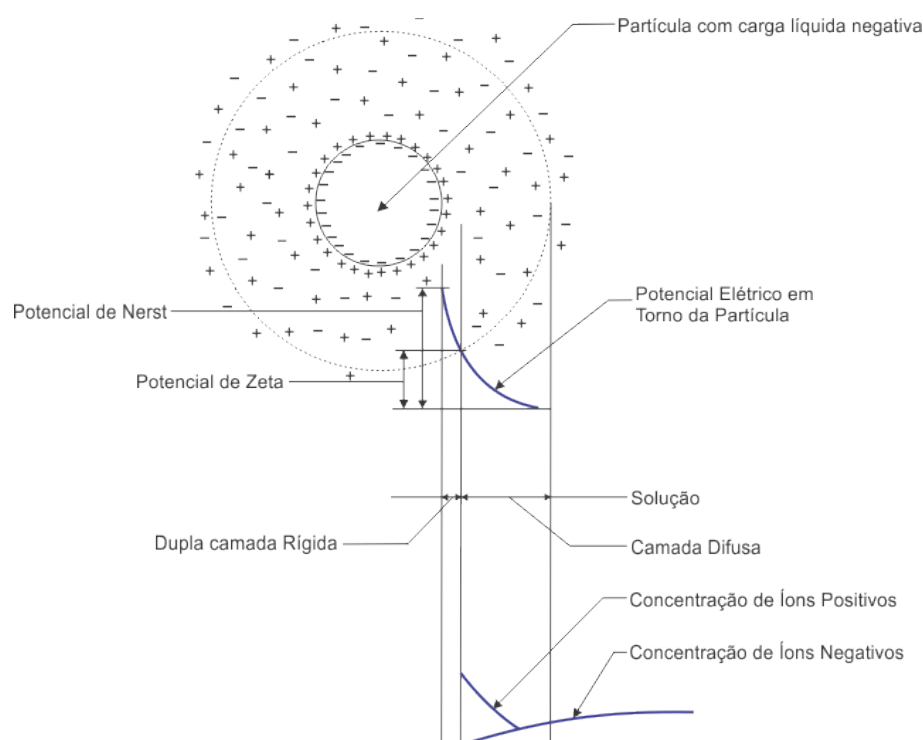


Figura 2 – Dupla camada elétrica.
Fonte: Adaptado de (CHAO, 2006).

Partículas muito pequenas, de dimensões coloidais, num meio líquido, contém a sua própria carga e mais a carga da dupla camada rígida. Esta concentração de cargas forma um campo elétrico e estabelece-se uma diferença de potencial que varia linearmente na dupla camada e assintoticamente na camada difusa, sendo esta última variação o potencial zeta (CHAO, 2006).

A maioria das partículas dispersas no caldo carregam uma carga negativa. A repulsão eletrostática assegura que uma coagulação espontânea não ocorra, portanto, a dispersão se mantém estável (Tabela 2). O potencial zeta da dispersão acaba sendo uma medida indireta da força repulsiva entre as partículas, ou seja, a medida do potencial elétrico em torno destas. A alteração do potencial zeta, levando-o a valores próximos de zero, corresponde a remover a resistência à aglomeração das partículas (CHAO, 2006).

Tabela 2 – Relação entre estabilidade de suspensões coloidais e potencial zeta

Características de Estabilidade	Potencial Zeta Médio (mV)
Máxima aglomeração e precipitação	+3 a 0
Excelente aglomeração e precipitação	-1 a -4
Aglomeração e precipitação razoáveis	-5 a -10
Fronteira de aglomeração (aglomerados de 2 a 10 colóides)	-11 a -20
Patamar de pouca estabilidade (poucos aglomerados)	-21 a -30
Estabilidade moderada	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Estabilidade muito boa	-51 a -60
Excelente estabilidade	-61 a -80
Estabilidade máxima	-81 a -100

Fonte: Adaptado de (CHAO, 2006).

Assim, os três estágios básicos da clarificação são:

- Reduzir o potencial zeta das partículas dispersas para valores próximos de zero, para garantir máxima coagulação;
- Permitir que as partículas coloidais neutras formem aglomerados (floculação primária);
- Agrupar os aglomerados para formar grandes flocos (floculação secundária) que sedimentam rapidamente, arrastando as impurezas.

2.2 Tratamento do Caldo de Cana-de-Açúcar

A fabricação de açúcar acontece mediante o preparo e concentração do caldo de cana-de-açúcar, resultando em vários tipos de açúcares, tais como: refinado, mascavo, cristal, demerara, desidratado (evaporado), light, etc. (ver Figura 3).

Nas usinas, a qualidade do açúcar está associada diretamente à eficiência do processo de clarificação do caldo. A falta de tratamento eficaz traduz-se em um açúcar de baixa qualidade, com coloração mais intensa, com impurezas e pontos pretos (NOVO, 2008). A seguir, uma breve descrição de cada um dos tipos de açúcar apresentados na Figura 3.

Refinado: é o mais comum entre os açúcares. No processo de refino, alguns aditivos químicos, como enxofre, são adicionados para dar a coloração branca. Nesse processo, algumas vitaminas e sais minerais acabam sendo perdidos.



Figura 3 – Tipos de açúcar dependendo da coloração.
Fonte: BioMercado (2016).

Mascavo: é o açúcar em forma bruta, extraído depois do cozimento do caldo de cana. Como não passa por refinamento, apresenta coloração mais escura e sabor mais encorpado, semelhante ao da cana-de-açúcar. Sem refinamento, são preservados o cálcio, o ferro e os sais minerais e sua produção tem baixo impacto ambiental.

Cristal: apresentado na forma de cristais grandes e transparentes, mais difíceis de serem dissolvidos em água. Passa por um leve processo de refinamento, mas mesmo assim 90% das vitaminas são retiradas.

Demerara: Esse tipo de açúcar de nome estranho é um dos tipos mais caros. Ele passa por um refinamento leve e não recebe nenhum aditivo químico. Por isso, seus grãos são marrom-claros e têm valores nutricionais mais altos que o açúcar (branco) refinado, parecidos com os do açúcar mascavo.

Açúcar de cana evaporado ou desidratado: depois de filtrada para retirar impurezas, a seiva da cana-de-açúcar é desidratada através da evaporação da água presente. Por ser minimamente processado, o açúcar desidratado preserva boa parte dos seus nutrientes como cálcio, fósforo, magnésio ferro e potássio. Sua produção tem baixo impacto ambiental.

Light: resulta da combinação do açúcar refinado com adoçantes artificiais que, por si só, podem também causar danos à saúde.

2.2.1 Determinação da Cor do Açúcar

A ICUMSA¹ - Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar determina que a obtenção da cor do açúcar deve ser feita de acordo com a equação,

$$ICUMSA(UI) = \frac{(Abs)}{bc} 100 \quad (2.2)$$

em que:

Abs = Leitura de absorvância da solução no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$;

b = Comprimento interno da cubeta (cm);

c = Concentração de sacarose açucarada (g/L) a 20°C .

A partir da Equação 2.2 pode-se assumir que a cor do caldo, e conseqüentemente do açúcar, é proporcional à absorvância no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$.

2.3 Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar consiste em eliminar as impurezas presentes no caldo, objetivando um caldo claro, límpido e brilhante. Tal resultado é conseguido mediante a coagulação máxima de colóides presentes no caldo e a formação de precipitados que adsorvam e arrastem as impurezas coloidais (SOUZA, 1988). A clarificação do caldo envolve basicamente as etapas de sulfitação (contato contracorrente do caldo com o SO_2), calagem (adição de leite de cal ao caldo) e/ou adição de compostos poliméricos de cadeia longa. Depois da decantação, o caldo clarificado segue para a etapa de concentração (TFOUNI et al., 2007).

2.3.1 Sulfitação

O processo de sulfitação utilizado pelas indústrias sucroalcooleiras brasileiras consiste em adicionar dióxido de enxofre (SO_2) ao caldo de cana-de-açúcar. A indústria de açúcar utiliza a combustão de enxofre para obtenção do gás sulfuroso. Tal operação acontece em fornalhas onde a combustão do enxofre ocorre a 250°C , produzindo o dióxido de enxofre. A Figura 4 ilustra o processo de sulfitação utilizado nas indústrias. Através dela é possível perceber que a implementação da ozonização pode ser feita substituindo-se a fornalha pelo gerador de ozônio.

Após a combustão, o enxofre encontra com o caldo, em contra corrente, enquanto o gás produzido pela queima do enxofre é injetado na parte inferior do reator, o caldo é injetado no reator por gravidade na parte superior. A ação do dióxido de enxofre, SO_2 ,

¹ ICUMSA é a única organização internacional preocupada unicamente com os métodos analíticos para a indústria açucareira. Seus métodos são reconhecidos por autoridades como a *Codex Alimentarius Commission*, *OIML - International Organization of Legal Metrology*, *EU - European Union* e *US Food Chemicals Codex*.

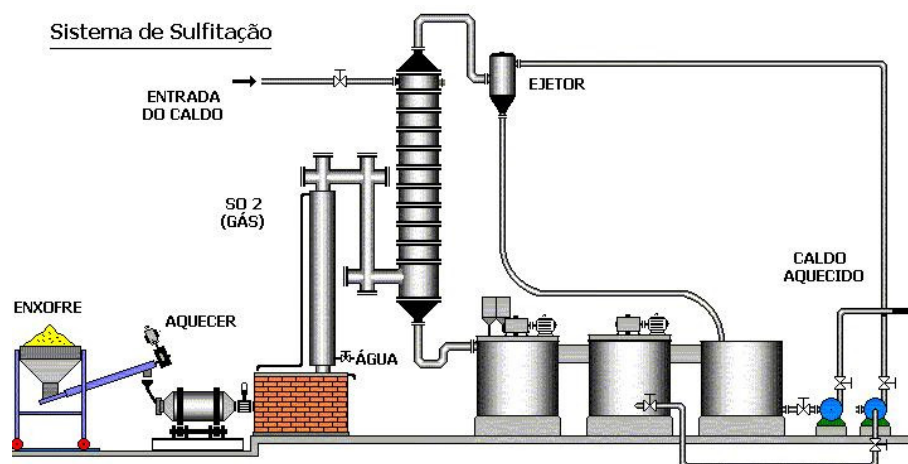


Figura 4 – Processo de Sulfitação Utilizado Comumente pelas Indústrias Brasileiras.
Fonte: (PIRES et al., 2012).

acontece de duas formas: a primeira é a eliminação de materiais corantes, propriedade comum a todos os ácidos, e a segunda é a possível transformação dos sais férricos, resultantes no contato direto com as estruturas e tubulações, em compostos ferrosos incolores (HUGOT, 1977).

Dessa forma, a utilização do SO_2 , além de incorrer em resíduos de enxofre no açúcar produzido, que é totalmente prejudicial à saúde humana, encarece o processo de produção do açúcar a medida que implica no aumento da frequência e número de reparos à tubulação envolvida no processo.

2.3.2 Substituição do SO_2 pelo O_3

A ozonização surge para substituir a sulfitação no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Além da eliminação dos resíduos oriundos do enxofre, presentes no açúcar, um sistema de ozonização possui a vantagem de poder ser facilmente adaptado às plantas industriais que hoje clarificam o caldo utilizando a sulfitação. Por também ser um gás, o ozônio pode ser inserido no reator pela mesma entrada na qual, hoje, se utiliza o SO_2 . Para tanto, basta isolar a entrada do gás sulfuroso proveniente da queima do enxofre e substituir por uma entrada de injeção do gás ozônio. A partir deste ponto, todo o restante da planta industrial é preservada (SILTON, 2007).

2.4 O Ozônio, Geração e Aplicações

O ozônio tem sido conhecido por acompanhar tempestades elétricas durante toda a história da humanidade. Sua primeira identificação como um composto químico distinto deve-se a Christian Friedrich Schönbein (Figura 5), Professor de Química da Universidade da Basileia, na Suíça, desde 1828. Ele dominou o estudo do ozônio em uma extensão bastante

considerável até a sua morte em 1868. A fórmula molecular do ozônio foi determinada em 1865 por Soret ² e confirmada por ele em 1867, pouco antes da morte de Schönbein (RUBIN, 2001).



Figura 5 – Christian Friedrich Schönbein.
Fonte: (RUBIN, 2001).

Em 13 de março de 1839, Schönbein relatou à Sociedade de Pesquisa local, na Basileia, que a eletrólise da água produzia um odor no eletrodo positivo igual ao odor produzido por um arco voltaico entre eletrodos. Muito mais tarde, quando as máquinas de eletricidade estática foram desenvolvidos, van Marum ³ atribuiu o odor que acompanha a operação da máquina no ar ou no oxigênio à eletricidade em si e a batizou de odor da eletricidade. Seus resultados foram amplamente ignorados exceto pelo termo “odor da eletricidade”.

A sugestão de que “odor da eletricidade” era dado por uma substância química distinta foi formalmente proposta em 1840 em uma palestra para a Academia Bávara de Ciências e para um público maior quando uma carta para Faraday foi lida perante a

² Jacques Louis Soret, 1827-1890, editor chefe da revista Ciências Físicas e Naturais. Foi professor da Universidade de Genebra desde 1876, um pioneiro da espectroscopia.

³ Martin van Marum, 1750-1837. Dr. em Filosofia e Medicina. Foi diretor do Museu de Física e História Natural de Teyler'schen. Ele utilizava o gerador de eletricidade estática do museu para realizar seus experimentos. Depois de centelhar o ar e notar o odor formado, van Marum estudou o comportamento do oxigênio na forma mais pura que poderia ser obtido naquela época. Ele observou a diminuição do volume de oxigênio a medida que as faíscas eram provocadas.

Royal Society e outra para Arago ⁴ foi lida perante a Academia Francesa da Ciência. Nesta última carta Schönbein propõe o nome de ozônio para a nova substância.

O ozônio é uma variedade alotrópica do elemento oxigênio, uma molécula triatômica formada por três átomos de oxigênio, de representação química O_3 , sendo menos estável que a molécula diatômica O_2 . A Figura 6 mostra a representação estrutural do ozônio (SOUZA, 2006). Com relação ao seu aspecto físico, apresenta coloração azul em altas concentrações e baixa pressão. Na fase líquida é azul escuro e na fase sólida é violeta escuro. O ponto de ebulição à pressão de 1 atm é de $-111,9^{\circ}\text{C}$ e seu ponto de fusão à 1 atm é de $-192,5^{\circ}\text{C}$ (BONALDO, 2010).

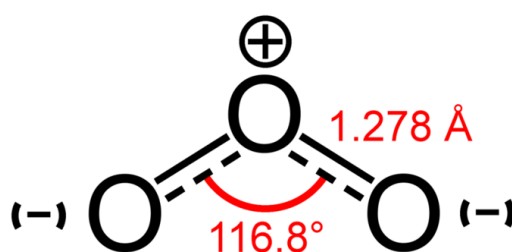


Figura 6 – Molécula de Ozônio.
Fonte: Adaptado de (BONALDO, 2010).

O ozônio é um agente com alto poder de desinfecção e oxidação perdendo apenas para o flúor e o radical hidroxila. A Tabela 3 mostra o potencial de oxidação dos principais oxidantes. Comparado ao cloro, é cerca de 10 vezes mais desinfetante e 3000 vezes mais rápido na inativação de bactérias (ARMAROLI, 2007).

Tabela 3 – Potencial de oxidação dos principais oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila (OH^*)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl_2)	1,36

Fonte: Adaptado de (ARMAROLI, 2007)

Devido à alta instabilidade do ozônio, na maioria das suas aplicações, ele é gerado

⁴ Dominique François Jean Arago, 1786-1853, foi, por indicação de Laplace, secretário da Comissão de Longitudes. Foi membro da Academia de Ciências, diretor do Observatório de Paris e ministro.

localmente através de geradores. A geração de ozônio pode ser dada por eletrólise, Ultra-Violeta ou Descarga Corona.

2.4.1 Geração de Ozônio por Descarga Corona

No processo de descarga corona, o ozônio é gerado por uma descarga elétrica em um tubo de inox chamado de reator de ozônio. Através deste tubo aplica-se uma descarga elétrica de alta tensão juntamente com um fluxo de ar, no qual o oxigênio escoar em regime laminar e incompressível passando por um processo de descarga elétrica pulsante (descarga corona), gerada por meio de um conversor elevador de tensão. Quando esta tensão excede o potencial de ionização do material dielétrico, os elétrons livres são impulsionados a altas velocidades, rompendo por meio do impacto as duplas ligações das moléculas de oxigênio (O_2) presentes no ar. Após o processo de quebra, as moléculas se agrupam em exatamente três átomos de oxigênio (O), assim formando o ozônio (O_3), um gás com alto poder oxidante. Os geradores de ozônio apresentam melhor eficiência quando alimentados por oxigênio puro (SCHIAVON et al., 2012).

O reator de ozônio utilizado é composto por dois eletrodos de inox e um dielétrico de vidro em um arranjo de cilindros coaxiais, sendo o eletrodo externo submetido ao potencial de aterramento, seguido por um espaçamento por onde o ar/oxigênio escoar e o meio dielétrico em contato com o segundo eletrodo submetido à alta tensão. A Figura 7 apresenta o esquema de geração de ozônio por meio de descarga corona utilizado.

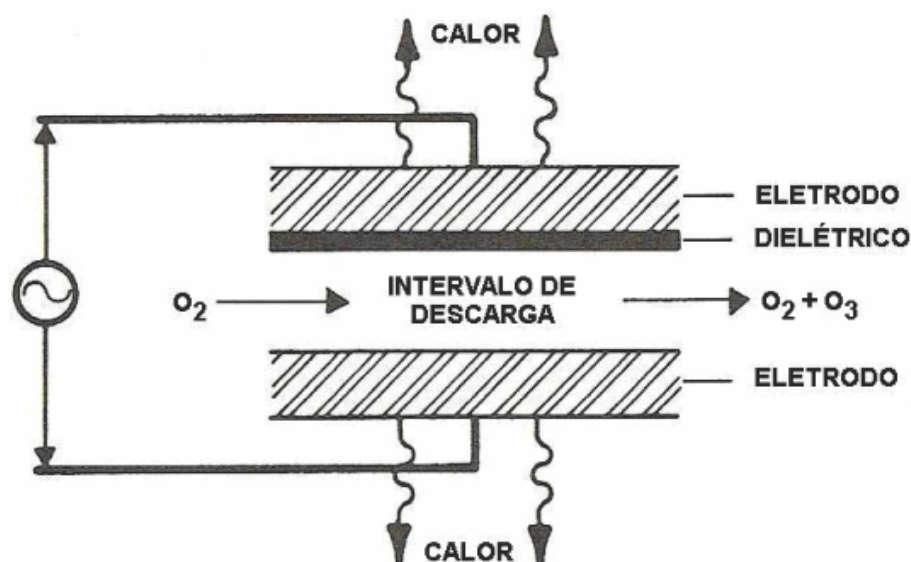


Figura 7 – Geração de Ozônio por Descarga Corona.
Fonte: (SCHIAVON et al., 2012).

2.4.2 Aplicações do Ozônio

Devido ao seu alto poder de desinfecção e oxidação, pode-se encontrar aplicações do ozônio em diversas áreas. Contudo, muitas das aplicações práticas do ozônio não possuem pesquisa científica associada. As aplicações listadas a seguir foram retiradas de textos científicos devidamente publicados.

Odontologia: Supõe-se que o ataque primário do ozônio se dê sobre a parede celular da bactéria e, depois, ao penetrar no interior da célula, este agente promove a oxidação dos aminoácidos e ácidos nucléicos (VELANO, 2001).

Sanificação de Água: A utilização do ozônio (4 mg/L) para a sanificação de galões de 20 L de água mineral mostrou-se uma alternativa eficiente, nas condições testadas (CARDOSO, 2003).

Oftalmologia: Este estudo mostrou que houve reação inflamatória ocular significativamente menor no modelo que recebeu ozonioterapia (LAKE, 2004).

Armazenagem de Grãos: Além do controle de insetos que o ozônio pode promover, outro parâmetro importante a ser observado quanto à sua utilização, é a qualidade do produto armazenado (ROZADO, 2008).

Indústria Florestal: O tratamento com ozônio é ligeiramente mais eficiente para as polpas de eucalipto do que para as de Pinus. Durante o branqueamento com oxigênio, estruturas fenólicas de lignina são, preferencialmente, consumidas e degradadas (MAIA, 2003).

Do ponto de vista prático operacional, o branqueamento de polpa com ozônio tem menor custo se efetuado em valores de pH mais elevados que o considerado ideal (2,5-3,0), já que a polpa que chega a um estágio de ozonólise provém de uma etapa de deslignificação com oxigênio efetuada em meio alcalino (CARVALHO, 2006).

A presença do ozônio é fundamental no branqueamento TCF (*Totally Chlorine Free*) das polpas de kappa baixo, especialmente quando altas alvuras são requeridas (VENTORIM, 1999).

Indústria de Alimentos: O ozônio melhora a qualidade e realça o sabor da maioria dos alimentos perecíveis, pois oxida os pesticidas e neutraliza os gases de amônia e etileno produzidos durante os processos de amadurecimento e decomposição (CHIATTONE, 2008).

As soluções de lavagem avaliadas não foram mais eficientes do que a água na remoção de contaminantes do morango, enquanto a ozonização gasosa por 60 minutos mostrou ter potencial para ser adotada como processo sanificante para morangos (PONCE, 2009).

Medicina Veterinária: Concluiu-se que o ozônio é eficaz na atenuação de lesão

de reperfusão no jejuno de eqüinos submetidos à obstrução vascular ([ALVEZ, 2004](#)).

A exposição de equinos sadios a 500 e 1000 mL da mistura terapêutica de ozônio, mediante administração intravenosa, não acarreta alterações clínicas avaliadas por temperatura corporal, frequências cardíaca e respiratória, coloração das mucosas e tempo de enchimento capilar ([ADDAD, 2009](#)).

Clarificação do Caldo de Cana: Embora tenha sido divulgada pelo Jornal Nacional, em 2009, a notícia de que a empresa Gasil desenvolveu um sistema para clarificação do caldo de cana-de-açúcar por meio da ozonização, não existem trabalhos científicos publicados que descrevam a cinética dessa reação.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia de construção dos sensores e do reator utilizado no sistema de controle. Também serão descritos os materiais utilizados durante os ensaios laboratoriais e a metodologia empregada em cada um deles.

Inicialmente, foram realizados testes para verificar a capacidade de clarificação do ozônio e a sua ação em relação a uma possível inversão de sacarose. Depois disso foi criado um modelo matemático para descrever o comportamento cinético da reação de clarificação do caldo. Em seguida foram realizados ensaios experimentais para obtenção de curvas de clarificação em função da absorvância (cor) do caldo para tornar possível o ajuste dos coeficientes do modelo matemático obtido.

Os ensaios experimentais foram realizados em duas etapas. O primeiro deles sem a utilização de nenhum sistema de controle de ozônio, aplicando a máxima quantidade de ozônio oferecida pelo equipamento gerador de ozônio, garantindo a saturação do caldo com ozônio (com excessos) e o segundo, aplicando um sistema de controle para garantir apenas a quantidade mínima necessária para a saturação do caldo com ozônio (sem excessos).

3.1 Testes Preliminares

Denominou-se testes preliminares os testes que foram realizados antes do emprego do sistema de controle. Os testes preliminares são: um teste visual, para a verificação da capacidade de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, um teste para garantir que o clareamento por ozonização não provoca a inversão da sacarose o que, segundo especialistas, seria prejudicial para a formação do açúcar, e um levantamento experimental de dados de absorvâncias obtidos durante o processo de clarificação por ozonização em reator batelada, sem a utilização de controle, aplicando o máximo de ozônio que o equipamento gerador de ozônio consegue gerar para garantir a saturação de ozônio no caldo, buscando dados empíricos para a determinação dos coeficientes do modelo matemático desenvolvido.

O equipamento utilizado nos testes preliminares de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pode ser visto na Figura 8. Através de um compressor (1), o ar é forçado a passar por dentro de cada uma das células (reatores cilíndricos) do gerador de ozônio por efeito corona (4). A vazão de ar é ajustada através de um fluxômetro (2). As fontes (3) são responsáveis pelas alimentações dos circuitos do gerador. Cada célula é capaz de gerar até $10 \text{ mgO}_3/\text{min}$ quando operando com tensão de 60 V e vazão de ar de 9 L/min.

Para evitar intoxicação com o ozônio, o caldo de cana foi posicionado no interior de uma capela, conforme pode ser visto na Figura 9. O ozônio foi levado até o caldo através

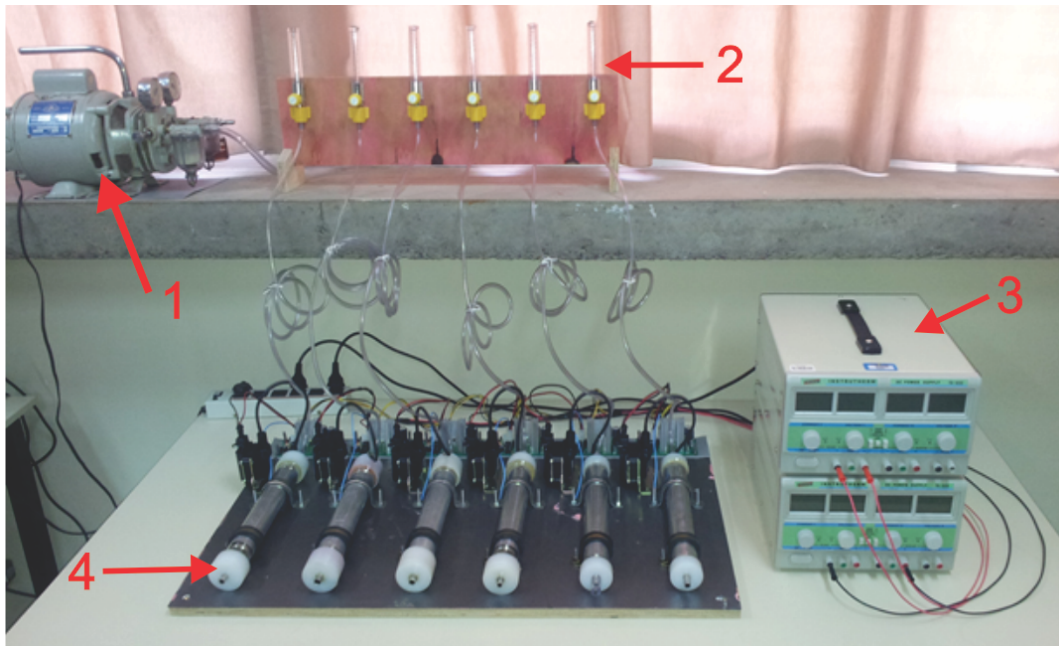


Figura 8 – Gerador de Ozônio por Descarga Corona em que: (1) Compressor; (2) Fluxômetros; (3) Fontes; (4) Células Geradoras.
Fonte: Autoria Própria.

de mangueiras de PVC com dispersores acoplados nas extremidades para aumentar a área de contato da reação. Apesar do equipamento contar com 6 células, apenas duas células foram utilizadas nos testes preliminares.



Figura 9 – Capela.
Fonte: Autoria Própria.

3.1.1 Teste Visual da Capacidade de Clarificação por Ozonização

Antes de iniciar todo um trabalho a respeito da clarificação do caldo de cana mediante ozonização, fez-se necessário um teste para verificar e constatar, visualmente, que o ozônio é mesmo capaz de clarificar o caldo de cana-de-açúcar. Dessa forma, tal teste tem o objetivo único de verificar visualmente os efeitos de clarificação do caldo de cana mediante ozonização.

O teste visual foi realizado com 8 amostras de 50 mL de caldo de cana-de-açúcar puro, adquirido em uma garapeira na região central da cidade de Campo Mourão - PR. O caldo foi obtido através da moagem de canas raspadas (sem casca) e filtragem utilizando peneira de 1 mm. Antes de iniciar cada rodada de teste, as vidrarias, as mangueiras e os dispersores de cada kit gerador de ozônio foram devidamente higienizados.

Cada rodada foi iniciada transferindo-se, com o auxílio de uma pipeta, 50 ml de caldo de cana-de-açúcar para uma proveta de 1 L. A proveta foi, então, centralizada no interior da capela com o exaustor ligado. Em seguida, com o auxílio de dois kits geradores de ozônio por efeito corona (ver Figura 8), com tensão de alimentação ajustada em 60 V e vazão de ar regulada em 9 L/min para cada célula, ozonizou-se cada uma das 8 amostras durante tempos distintos de: 0 min., 1 min., 2 min., 3 min., 4 min., 5 min., 10 min. e 20 minutos. O ozônio foi levado até o interior da proveta, por meio de mangueiras de PVC com dispersores, 10 s após o ligamento do gerador. Esse tempo de atraso serve para garantir que o gerador esteja operando em regime e fornecendo uma quantidade de ozônio constante e uniforme. O cronômetro foi acionado assim que os dispersores entraram em contato com o caldo de cana-de-açúcar. Transcorrido o tempo de cada rodada, as mangueiras foram retiradas de dentro da proveta, as fontes de alimentação dos kits geradores, o compressor de ar e o exaustor da capela foram desligados. Em seguida o caldo foi transferido para frascos de vidro de 50 mL.

Durante o ensaio, a proveta ficou sob agitação manual constante para minimizar a formação de espuma. O resultado deste teste pode ser visto nas Figuras 42 e 43, no capítulo de resultados e discussão.

3.1.2 Teste de Inversão de Sacarose (Açúcares Redutores)

Uma das maiores preocupações a respeito da utilização do ozônio no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar para a fabricação do açúcar é a Inversão de Sacarose dada pela reação 2.1. A sacarose, presente em maior quantidade que a glicose/frutose, é o principal ingrediente na formação do açúcar. A glicose e a frutose dificultam a cristalização do açúcar e, portanto, o aumento dessas substâncias pelo processo de clarificação são indesejáveis. Para tanto, um teste de Açúcares Redutores foi realizado juntamente com outros testes, tais como: Brix, Pol, Pureza e pH. Os testes foram realizados pelo laboratório da Usina Santa Teresinha que, por padrão, realiza todos os testes aqui descritos.

O teste de inversão de sacarose foi realizado com 7 amostras de 500 mL de caldo de cana-de-açúcar (concentração 20%) cedidos pela Usaçúcar. Optou-se pela diluição do caldo para evitar a formação de espuma ocorrida quando da utilização do caldo puro. O caldo utilizado neste experimento foi coletado na Usina Santa Teresinha (Usaçúcar), na cidade de Iguatemi - PR e levado até a UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na cidade de Campo Mourão - PR para a execução dos testes. Antes de iniciar cada rodada de teste, as vidrarias, as mangueiras e os dispersores de cada kit gerador de ozônio foram devidamente higienizados.

Cada rodada foi iniciada transferindo-se o caldo de cana-de-açúcar puro, com o auxílio de um funil de vidro, para um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, o caldo foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL. O volume restante, de 400 ml, foi completado com água deionizada. Dessa forma, obteve-se cada uma das 8 amostras de 500 mL de caldo com concentração de 20%. Posteriormente, com o auxílio de dois kits geradores de ozônio por efeito corona (ver Figura 8), com tensão de alimentação ajustada em 60 V e vazão de ar regulada em 9 L/min para cada célula, ozonizou-se cada uma das 7 amostras durante tempos distintos de: 0 min., 10 min., 20 min., 30 min., 40 min., 50 min., e novamente 30 minutos (duplicata). O ozônio foi levado até o interior da proveta, por meio de mangueiras de PVC com dispersores, 10 s após o ligamento do gerador. Esse tempo serve para garantir que o gerador esteja operando em regime. O cronômetro foi acionado assim que os dispersores entraram em contato com o caldo de cana-de-açúcar. Transcorrido o tempo de cada rodada, as mangueiras foram retiradas de dentro da proveta, as fontes de alimentação dos kits geradores, o compressor de ar e o exaustor da capela foram desligados. Em seguida o caldo foi transferido para frascos de vidro de 500 mL e congelados. Após congeladas, as amostras foram enviadas ao laboratório da Usina Santa Teresinha (Usaçúcar), no município de Iguatemi-Pr. As análises realizadas pela Usaçúcar foram: Brix, Pol, Pureza, pH, AR e ART. Os materiais e métodos utilizados nesses ensaios estão descritos no manual de clarificação da Copersucar (COPERSUCAR, 2005).

Os resultados destas análises podem ser vistos no quadro da Figura 44 apresentado no capítulo de resultados e discussão.

3.2 Modelagem Matemática da Cinética de Clarificação do Caldo

Para o desenvolvimento do modelo matemático que determina a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar em reator do tipo batelada mediante ozonização, ver Figura 10, admitiu-se que a reação é homogênea e dada pela Equação 3.1. Também admitiu-se que a quantidade de ozônio fornecida para a reação é suficientemente alta para manter a solução saturada.

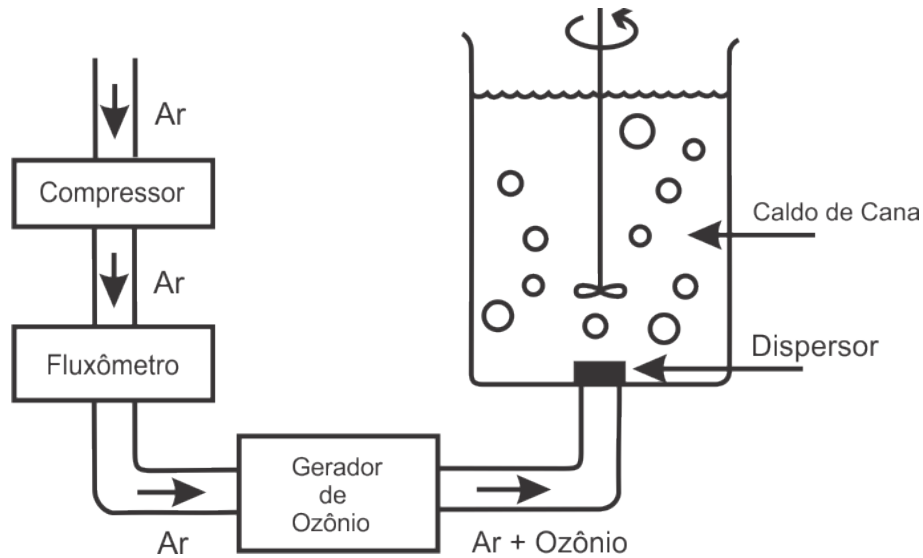


Figura 10 – Sistema de Clarificação em Reator Batelada.
Fonte: Autoria Própria.



em que:

P = Solução pigmentada;

C = Solução clarificada.

e considerou-se a taxa de reação dada pela Equação 3.2 (FOGLER, 2008).

$$-r_p = k_p C_p^\alpha C_{O_3}^\beta \quad (3.2)$$

em que:

r_p = Taxa de reação de pigmentos;

k_p = Constante de velocidade de reação;

C_p = Concentração de pigmentos;

C_{O_3} = Concentração de ozônio;

α = Ordem da reação de pigmentos;

β = Ordem da reação de ozônio.

O balanço de massa para os pigmentos no reator é dada pela Equação 3.3.

$$A = E - S + G - C \quad (3.3)$$

em que:

A = Taxa de massa de pigmentos acumulada no reator;

E = Taxa de massa de pigmentos que entra no reator;

S = Taxa de massa de pigmentos que sai do reator;

G = Taxa de massa de pigmentos que é gerada no reator;

C = Taxa de massa de pigmentos que é consumida no reator.

Sabendo que nenhuma quantidade de massa entra (E=0) ou sai (S=0) do reator e que nenhum pigmento é gerado (G=0) dentro do reator, o balanço de massa de pigmentos fica:

$$A = -C \quad (3.4)$$

Reescrevendo a Equação 3.4, tem-se:

$$\frac{dC_p}{dt} = r_p \quad (3.5)$$

em que:

C_p = Concentração de pigmentos no reator;

r_p = Taxa de reação de pigmentos no reator.

Substituindo a Equação 3.2 na Equação 3.5, tem-se:

$$\frac{dC_p}{dt} = -k_p \cdot C_p^\alpha \cdot C_{O_3}^\beta \quad (3.6)$$

Se a vazão de ozônio é alta suficiente para que a concentração de ozônio no reator mantenha a solução sempre saturada, pode-se admitir que:

$$C_{O_3}^\beta = k_o \quad (3.7)$$

Assim, a Equação 3.6 pode ser reescrita como:

$$\frac{dC_p}{dt} = -k_p \cdot k_o \cdot C_p^\alpha \quad (3.8)$$

Ainda, admitindo que a concentração de pigmentos é proporcional à absorvância no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$, tem-se que:

$$C_p = k_a \cdot A_\lambda \quad (3.9)$$

em que:

A_λ = Absorbância no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$;

k_a = Constante de proporção.

Substituindo a Equação 3.9 na Equação 3.8, tem-se:

$$k_a \cdot \frac{dA_\lambda}{dt} = -k_p \cdot k_o \cdot k_a^\alpha \cdot A_\lambda^\alpha \quad (3.10)$$

Dividindo a Equação 3.10 por k_a , tem-se:

$$\frac{dA_\lambda}{dt} = -k_p \cdot k_o \cdot k_a^{\alpha-1} \cdot A_\lambda^\alpha \quad (3.11)$$

Reescrevendo a Equação 3.11, tem-se:

$$\boxed{\frac{dA_\lambda}{A_\lambda^\alpha} = -k_p \cdot k_o \cdot k_a^{\alpha-1} \cdot dt} \quad (3.12)$$

A Equação 3.12 tem duas soluções diferentes, uma para $\alpha = 1$ e outra para $\alpha \neq 1$. Tais soluções serão apresentadas a seguir, na forma de modelos Bernardi-Paraíso-Jorge (BPJ).

3.2.1 Modelo BPJ 1: Solução para $\alpha \neq 1$

Aplicando a integral na Equação 3.12, tem-se:

$$\int_{A_i}^{A_f} \frac{dA_\lambda}{A_\lambda^\alpha} = -k_p \cdot k_o \cdot k_a^{\alpha-1} \int_{t_i}^{t_f} dt \quad (3.13)$$

Resolvendo a integral, tem-se:

$$\frac{A_f^{1-\alpha} - A_i^{1-\alpha}}{1-\alpha} = -k_p \cdot k_o \cdot k_a^{\alpha-1} \cdot (t_f - t_i) \quad (3.14)$$

Fazendo $k_p \cdot k_o = k'$, tem-se:

$$\frac{A_f^{1-\alpha} - A_i^{1-\alpha}}{1-\alpha} = -k' \cdot k_a^{\alpha-1} \cdot (t_f - t_i) \quad (3.15)$$

Reescrevendo a Equação 3.15, tem-se:

$$\boxed{A_f = [A_i^{1-\alpha} - k' \cdot k_a^{\alpha-1} \cdot (1-\alpha) \cdot (t_f - t_i)]^{\frac{1}{1-\alpha}}} \quad (3.16)$$

em que:

k' = Constante de Proporção ($k' = k_p \cdot k_o$);

k_a = Constante de proporção entre a concentração de pigmentos e a absorbância;

A_f = Absorbância no final do intervalo de tempo;

A_i = Absorbância no início do intervalo de tempo;

t_f = Final do intervalo de tempo;

t_i = Início do intervalo de tempo;

α = Ordem da reação de pigmentos.

3.2.2 Modelo BPJ 2: Solução para $\alpha = 1$

Fazendo $\alpha = 1$ na Equação 3.12, tem-se:

$$\frac{dA_\lambda}{A_\lambda} = -k_p \cdot k_o \cdot dt \quad (3.17)$$

Aplicando-se a integral, tem-se:

$$\int_{A_i}^{A_f} \frac{dA_\lambda}{A_\lambda} = -k_p k_o \int_{t_i}^{t_f} dt \quad (3.18)$$

Resolvendo a integral, tem-se:

$$\ln A_f - \ln A_i = -k_p \cdot k_o \cdot (t_f - t_i) \quad (3.19)$$

Resolvendo o logaritmo e fazendo $k' = k_p \cdot k_o$, a equação fica:

$$\boxed{A_f = A_i \cdot e^{-k' \cdot (t_f - t_i)}} \quad (3.20)$$

em que:

k' = Constante de Proporção ($k' = k_p \cdot k_o$);

A_f = Absorbância no final do intervalo de tempo;

A_i = Absorbância no início do intervalo de tempo;

t_f = Final do intervalo de tempo;

t_i = Início do intervalo de tempo.

3.2.3 Levantamento Experimental dos Dados de Absorbância vs Tempo

As curvas experimentais de absorbância *vs* tempo são necessárias para a obtenção dos coeficientes das equações 3.16 e/ou 3.20 que representam os modelos BPJ 1 e 2 obtidas por meio do balanço de massa de pigmentos do caldo. Uma dessas equações descreve, supostamente, o comportamento cinético da reação de clarificação mediante ozonização, proposto neste trabalho. Os coeficientes das equações serão calculados e ajustados para que as curvas obtidas por meio delas coincidam com as curvas obtidas experimentalmente.

O levantamento das curvas experimentais de absorbância *vs* tempo para o caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator batelada foi realizado para três temperaturas diferentes: $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 30^\circ\text{C}$ e $T_3 = 50^\circ\text{C}$ e para 6 tempos de ozonização diferentes: $t_0 = 0$ min., $t_1 = 2$ min., $t_2 = 4$ min., $t_3 = 6$ min., $t_4 = 8$ min. e $t_5 = 10$ minutos. O caldo de cana-de-açúcar utilizado nesse experimento foi adquirido em garapeiras na região central de Campo Mourão - PR mediante moagem de canas raspadas (sem casca) e filtração em peneira de 1 mm. Foram diluídas em 50 ml de caldo para 200 ml de água deionizada, formando assim amostras de 250 mL de caldo com concentração de 20%. Optou-se pela diluição do caldo para evitar a formação de espuma ocorrida quando da utilização do caldo puro. Antes de iniciar cada rodada de teste, as vidrarias, as mangueiras e os dispersores de cada kit gerador de ozônio foram devidamente higienizados.

Cada rodada foi iniciada transferindo-se, com o auxílio de uma pipeta, 50 ml de caldo de cana-de-açúcar puro para um balão volumétrico de 250 mL. O volume restante, de 200 ml, foi completado com água deionizada para obter-se cada uma das 6 amostras de 250 mL de caldo com concentração de 20%. Posteriormente, com o auxílio de dois kits geradores de ozônio por efeito corona (ver Figura 8), com tensão de alimentação ajustada em 60 V e vazão de ar regulada em 9 L/min para cada célula, ozonizou-se cada uma das 6 amostras durante tempos distintos previamente estabelecidos. O ozônio foi levado até o interior da proveta, por meio de mangueiras de PVC com dispersores, 10 s após o ligamento do gerador. Esse tempo de atraso garante que o gerador esteja operando em regime. O cronômetro foi acionado assim que os dispersores entraram em contato com o caldo de cana-de-açúcar. Transcorrido o tempo de cada rodada, as mangueiras foram retiradas de dentro da proveta, as fontes de alimentação dos kits geradores, o compressor de ar e o exaustor da capela foram desligados.

Após ozonização, foram transferidos 25 mL de caldo, de cada amostra, para cubetas de vidro que, posteriormente, foram levadas até um Espectrofotômetro para que fossem obtidas as médias de absorbâncias. O zero do espectrofotômetro foi calibrado com o uso de água deionizada. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5 no capítulo de resultados e discussão. As amostras foram ozonizadas em duplicatas e, para o ajuste dos coeficientes do modelo matemático proposto, utilizou-se a média dos dois ensaios.

3.2.4 Ajuste dos Coeficientes dos Modelos Matemáticos

Os coeficientes dos modelos matemáticos foram obtidos por meio do ajuste não linear do modelo aos dados obtidos experimentalmente. Tal ajuste foi realizado por meio do *software* MATLAB.

O ajuste dos coeficientes foi realizado considerando o Coeficiente de Determinação (R^2) e o Erro Padrão da Estimativa (Se^2) com grau de liberdade N-2. Somente as curvas com ($0,9 < R^2 \leq 1$) e ($0 < Se^2 \leq 0,01$) foram consideradas curvas ajustadas válidas. Dentre esse conjunto de curvas, a que obteve o maior R^2 e o menor Se^2 foi considerada a curva com melhor ajuste.

O erro médio global entre os valores de absorvâncias calculados através dos modelos e as absorvâncias obtidas experimentalmente foi determinado de acordo com a Equação 3.21.

$$ErroMédioGlobal = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{|Abs_c(n) - Abs_e(n)|}{Abs_e(n)} .100\% \quad (3.21)$$

em que:

N = Número total de amostras ;

$Abs_c(n)$ = Absorvância calculada pelo modelo matemático para a amostra n;

$Abs_e(n)$ = Absorvância obtida experimentalmente para a amostra n.

Os coeficientes obtidos, juntamente com as curvas ajustadas para cada modelo podem ser vistas no capítulo de Resultados e Discussões.

3.3 Levantamento da Curva de Geração de Ozônio

O gerador de ozônio por efeito corona tem a característica de gerar quantidades de ozônio proporcionais à tensão aplicada na célula geradora. A obtenção da função de transferência do gerador de ozônio (O_3 vs V) é importante para que o sistema de controle possa regular a vazão de ozônio mediante o ajuste da tensão na célula geradora. A produção de ozônio foi medida utilizando o método descrito por (VRECHI et al., 2007), que consiste na lavagem do gás rico em ozônio em uma solução de Iodeto de Potássio (KI), e determinação do ozônio que reagiu pela titulação com Tiosulfato de Sódio ($Na_2S_2O_3$).

Inicialmente, com o auxílio de um balão volumétrico de 500 mL e de um funil de vidro, transferiu-se 500 mL da solução para uma proveta de 1 L. Posicionou-se a proveta, centralizada no interior da capela com o exaustor em funcionamento. O compressor de ar e as fontes dos kits geradores de ozônio foram então ligados.

Para uma vazão de ar de 9 L/min, regulada através de um fluxômetro, foram ajustados diversos níveis de tensão nas células geradoras: $V_1 = 30$ V, $V_2 = 35$ V, $V_3 = 40$ V, $V_4 = 45$ V, $V_5 = 50$ V, $V_6 = 55$ V e $V_7 = 60$ V (uma tensão para cada ensaio). Para cada tensão ajustada foram ozonizadas 2 amostras (duplicata). Com o gerador funcionando em regime, a corrente gasosa foi borbulhada na solução de iodeto de potássio (KI), concentração 2%, por um período definido de 1,5 minutos. O gás foi transportado até o fundo da proveta através de mangueiras de PVC, conforme pode ser visto na Figura 11.

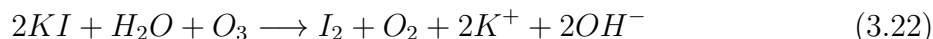


Figura 11 – Borbulhamento de Gás Ozônio (O_3) em Solução de Iodeto de Potássio (KI).
Fonte: Autoria Própria.

Foram utilizados dispersores (pedra porosa) para aumentar a área de contato da reação. Todos os ensaios foram feitos utilizando duas células geradoras em paralelo. O cronômetro foi acionado assim que os dispersores entraram em contato com a solução. Transcorrido o tempo determinado de ozonização, as mangueiras foram retiradas da solução e as fontes de alimentação do gerador, o compressor de ar e o exaustor da capela eram desligados. A solução ozonizada foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL para seguir o processo de titulação.

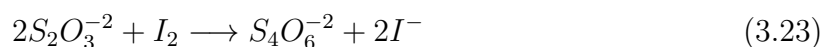
3.3.1 Titulação Iodométrica

A titulação iodométrica é um método utilizado para inferir a quantidade de ozônio que dilui em água através da medição da quantidade de Iodo (I_2) formado pela reação 3.22, de ozonização da solução de iodeto de potássio (KI).



A reação 3.22 consiste na liberação do iodo (I_2) da solução de iodeto de potássio (KI). O iodo, por sua vez, dá uma coloração laranjada à solução. Nesta reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado da molécula de ozônio (O_3), que se reverte em oxigênio molecular (O_2).

A reação de oxidação dos íons tiosulfato ($2S_2O_3^{-2}$) pelo iodo (I_2), dada pela equação 3.23, produz o tetrionato ($S_4O_6^{-2}$) (BACCAN et al., 2001), tornando a solução incolor. Dessa forma, medindo-se a quantidade de tiosulfato de sódio necessária para tornar a solução incolor, consegue-se inferir a quantidade de iodo que estava presente na solução e, conseqüentemente, a quantidade de ozônio que reagiu com o iodeto de potássio.



Para realizar a titulação, adicionou-se 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 2 mol/L, para cada 100 mL da solução de iodeto de potássio, e titulou-se com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), até que a solução atingisse a cor amarelado palha. Adicionou-se, então, 2 mL de amido indicadora para cada 100 mL da solução de iodeto de potássio, para tornar a solução azul escuro (próximo ao preto). Continuou-se a titular com tiosulfato de sódio até o ponto de virada do azul para o incolor, ver Figura 12.

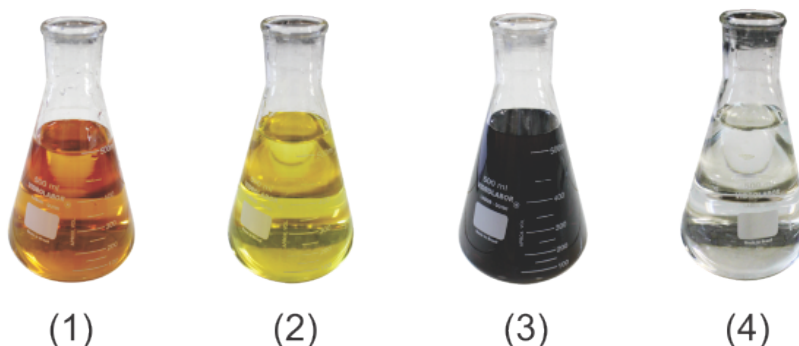


Figura 12 – Padrões de cores na titulação iodométrica: (1) Solução de iodeto de potássio pós ozonização, (2) pós ácido sulfúrico + tiosulfato de sódio, (3) pós amido indicadora e (4) pós virada para incolor.

Fonte: Autoria Própria.

O ozônio produzido foi calculado conforme a equação 3.24. Obtida estequiometricamente das reações 3.22 e 3.23.

$$P_{O_3}(mg/min) = \frac{24 \cdot N_{tio} \cdot V_{tio}}{t} \quad (3.24)$$

em que:

P_{O_3} = Quantidade de ozônio produzido (mg/min);

N_{tio} = Normalidade do tiosulfato de sódio (N);

V_{tio} = Volume de tiosulfato de sódio titulado (mL);

t = Tempo de borbulhamento de ozônio na solução de iodeto de potássio (min). dados provenientes da titulação iodométrica podem ser vistos na Tabela 6 e no gráfico da Figura ?? do capítulo de resultados e discussão.

3.4 Sistema de Controle

Durante a modelagem matemática da cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização, uma das premissas era de que o caldo deveria estar sempre saturado com ozônio. Nos testes preliminares utilizou-se dois kits geradores de ozônio em paralelo com tensão ajustada para 60 V e vazão de ar em 9 L/min. Tais valores representam, praticamente, o limite máximo de geração do equipamento. Essa medida foi tomada para garantir que o caldo estivesse sempre saturado e o indicativo de que isso estava acontecendo era tomado pelo forte odor de ozônio que estava sobrando da reação. A criação do sistema de controle tem como objetivo garantir que a solução de caldo de cana-de-açúcar continue sendo saturada de ozônio. Porém, sem que haja a produção de ozônio em excesso. Dessa maneira, evitando eventuais danos que esse ozônio em excesso possa causar ao meio ambiente e reduzindo o consumo de energia oriundo do gerador de ozônio.

O desenvolvimento do sistema de controle envolveu a construção de um reator com um sensor de temperatura e sistema de aquecimento para ajustar a temperatura do caldo, um sensor de absorbância para aquisição e monitoramento, em tempo real, da cor do caldo, assim como um sensor de ozônio para detectar os excessos oriundos do processo de clarificação. Uma placa de aquisição e controle para captar os sinais dos sensores e atuar no controle da geração de ozônio e uma conexão serial com um computador para monitoramento e armazenamento dos dados. A Figura 13 ilustra o sistema construído. O detalhamento de todos os componentes e equipamentos envolvido na construção do sistema serão detalhados na sequência.

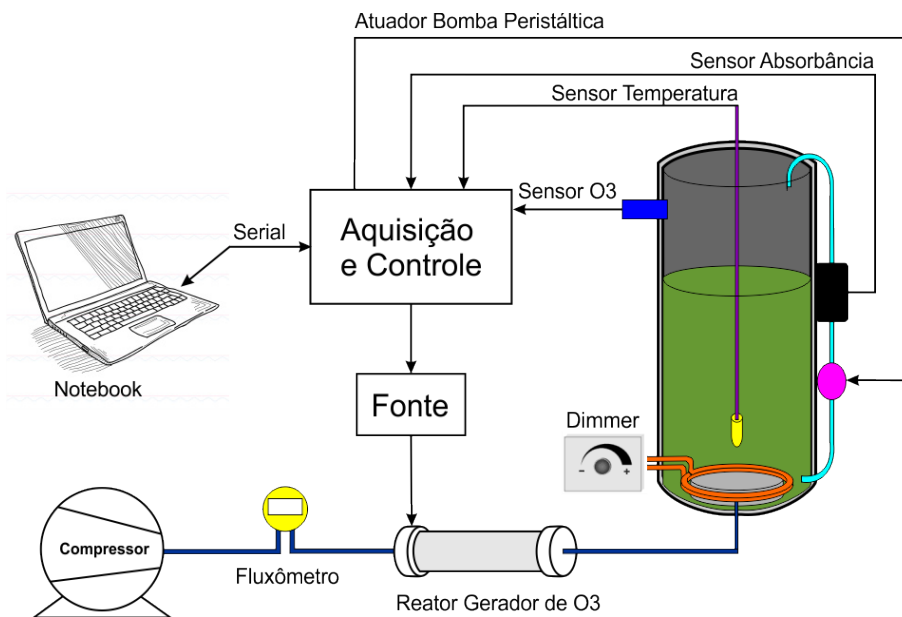


Figura 13 – Diagrama Esquemático do Sistema de Controle.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1 Materiais

Os materiais utilizados na construção do sistema de controle, bem como os detalhes envolvidos, serão descritos em detalhes a seguir.

3.4.1.1 Compressor de Ar

O equipamento utilizado para captar e bombear o ar através da célula geradora de ozônio foi um compressor de ar de 4 saídas da marca Boyu, modelo S-4000B, ver Figura 14. Tal compressor é utilizado para oxigenação de aquários e fornece até 3,2 L/min de ar em cada saída (sem carga) ajustável através de um potenciômetro localizado na parte superior do compressor.



Figura 14 – Compressor de ar de 4 saídas. Marca Boyu, modelo S-4000B.
Fonte: Autoria Própria.

Pretendia-se, com a utilização deste compressor, trabalhar com vazão de ar de 9 L/min de maneira a obter maior eficiência do gerador de ozônio, segundo [Schiavon \(2012\)](#). Contudo, após a inserção do dispersor no interior do reator, que causou uma carga no sistema de ar, a máxima vazão conseguida foi de 7 L/min. Dessa maneira, limitando a quantidade máxima de ar que pôde ser utilizada no sistema. Tal limitação não representa problemas com relação ao sistema de controle pois, com a utilização do sensor de ozônio, tal redução no rendimento acaba por ser compensada através da tensão aplicada ao reator. Porém, num projeto industrial, o ideal seria trabalhar com a vazão de melhor rendimento do reator.

3.4.1.2 Fluxômetro

Para monitorar a vazão de ar que alimenta a célula geradora de ozônio, foi utilizado um fluxômetro, fabricado pela Protec, capaz de ajustar a vazão de ar para valores entre 0 e 15 L/min. Tal fluxômetro possui corpo em latão cromado, bilhas em policarbonato com

esfera em aço inoxidável, borboleta me nylon com rosca metálica e niple de saída em latão cromado. A Figura 15 mostra uma imagem deste fluxômetro.



Figura 15 – Fluxômetro 0-15 LPM Fêmea para Ar Comprimido.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.3 Gerador de Ozônio

O kit gerador de ozônio utilizado na construção do sistema de controle pode ser visto na Figura 3.4.1.3. Tal equipamento é produzido e comercializado pela empresa Hidrovita Soluções Tecnológicas, na cidade de Maringá-PR. Cada kit é capaz de gerar até $10 \text{ mgO}_3/\text{min}$ quando operando com tensão de 60 V e vazão de ar de 9 L/min.

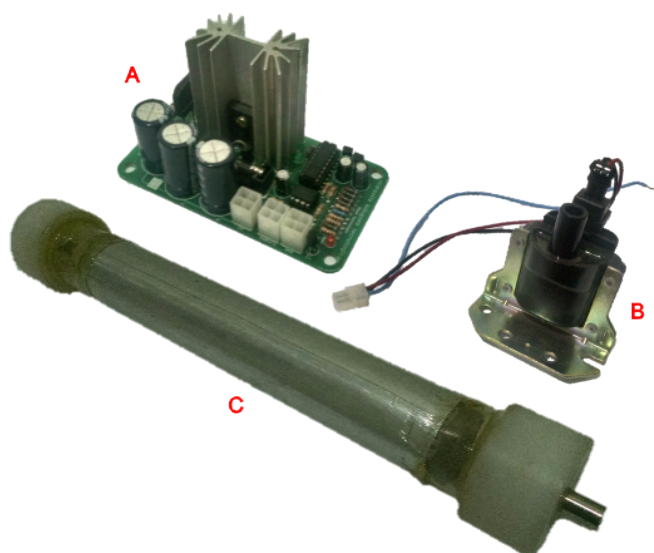


Figura 16 – Kit Gerador de Ozônio. (A) Placa de Alimentação e Controle; (B) Bobina Elevadora; (C) Reator de Tubos Circuncêntricos.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.4 Conversor CC-CC

Para alimentar o kit gerador de ozônio foi utilizado um conversor de tensão CC-CC de 600 W com sinal de entrada de 12 a 60 V e saída entre 12 e 80 V ajustável através de um potenciômetro. A Figura 17 mostra o conversor utilizado.

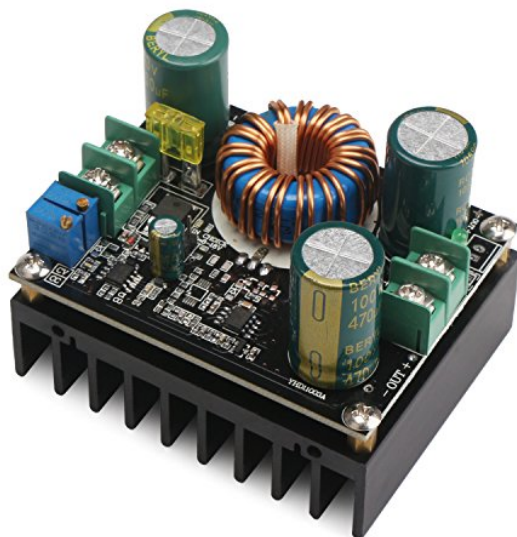


Figura 17 – Conversor CC-CC.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.5 Fonte Chaveada Universal 12-24V

Para fornecimento de energia ao conversor CC-CC e aos diversos circuitos necessários para o funcionamento do sistema, foram utilizadas 2 fontes chaveadas universais com entradas de 100-240 Vac e saídas ajustáveis entre 12-24 Vdc. Tais fontes são comumente utilizadas para carga de *notebooks*. A Figura 18 mostra a foto de uma dessas fontes.



Figura 18 – Fonte Chaveada Universal - Entrada: 100-240 Vac - Saída: 12-24 Vdc.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.6 Sensor de Temperatura

Para medir a temperatura do caldo de cana dentro do reator, durante os experimentos com o sistema de controle, foi utilizado um sensor de temperatura à prova d'água modelo DS18B20 (DALLAS, 2016). Tal sensor possui uma interface a 3 fios, sendo que dois deles servem como alimentação (de 3,0 a 5,5 V) e o terceiro é um fio de comunicação digital serial cujo protocolo segue as instruções fornecidas pela biblioteca do próprio fabricante. O intervalo de temperaturas suportado vai desde -55°C até $+125^{\circ}\text{C}$. Possui um conversor AD interno com resolução configurável entre 9 e 12 bits sendo que o tempo máximo de conversão com 12 bits é de 750 ms. Seu funcionamento não requer nenhum componente externo. Uma foto deste sensor pode ser vista na Figura 19.



Figura 19 – Sensor Digital de Temperatura à prova d'água - Modelo DS18B20;
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.7 Sensor de Ozônio

O sensor utilizado para medir o excesso de ozônio resultante do processo de clarificação do caldo de cana, foi o sensor de ozônio modelo MQ-131. O material sensível do sensor MQ-131 é o WO_2 , que possui baixa resistividade no ar puro. Com a presença do gás ozônio, tal resistividade aumenta, fazendo com que a resistência do sensor também aumente. Dessa forma, através da utilização de um simples circuito elétrico divisor de tensão, pode-se transformar a mudança de resistência do sensor em um sinal de tensão que corresponde à concentração de ozônio presente no ambiente. O circuito sugerido pelo fabricante pode ser visto na Figura 20.

Uma foto do dispositivo utilizado no desenvolvimento do sistema de controle e que possui o sensor MQ-131 incorporado pode ser vista na Figura 21. Tal dispositivo apresenta 4 terminais, dois deles destinados aos sinais de alimentação (+5 V e GND). e os outros dois terminais são as saídas de sinal analógico e de sinal digital. A saída digital

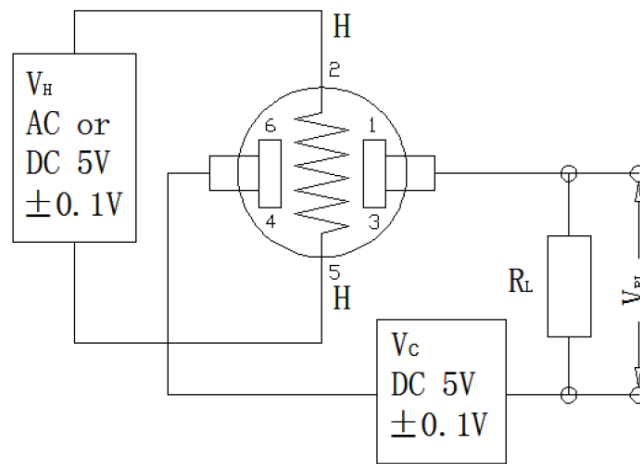


Figura 20 – Circuito Divisor de Tensão sugerido para uso com o Sensor Ozônio - MQ-131.
Fonte: Adaptado de [WINSEN MQ-131 \(2014\)](#).

apresenta um sinal alto ou baixo mediante o uso de um circuito comparador associado a um potenciômetro para ajuste do sinal de referência.



Figura 21 – Dispositivo Sensor de Ozônio com MQ-131.
Fonte: Autoria Própria.

Normalmente, outros modelos de sensores de gases também possuem o mesmo princípio de funcionamento de divisor resistivo que o MQ-131, e medem em ppm - partículas por milhão. Contudo, o MQ-131 mede em ppb - partículas por bilhão, fazendo com que a resistência de carga (R_L) a ser utilizada no circuito seja bem maior em relação aos demais. A resistência sugerida para R_L , no circuito proposto pelo fabricante, gira em torno de 100 k Ω a 200 k Ω . Originalmente, o dispositivo sensor adquirido contava com um resistor de carga (R_L) no valor de 1 k Ω e com as tensões de alimentação (V_H e V_C) unidas. Portanto, para seu correto funcionamento, foram feitos alguns ajustes de hardware. As tensões de

V_H e V_C foram separadas e ligadas em 5 V e 10,5 V respectivamente. A resistência de carga foi substituída por uma de maior valor ($R = 100 \text{ k}\Omega$) associada em série com um potenciômetro (P) de $100 \text{ k}\Omega$. Ainda, foram adicionados um capacitor de filtragem (C) e um diodo zener (D) de 5,1 V para evitar a queima do conversor AD presente na placa de aquisição e controle. A Figura 22 mostra como ficou o circuito final do sensor de ozônio utilizado.

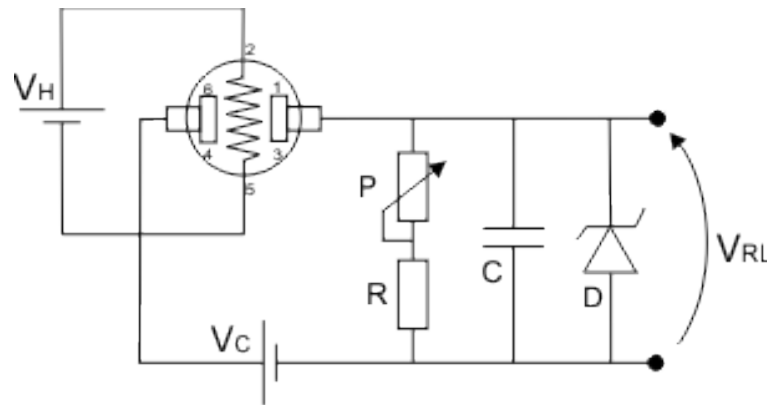


Figura 22 – Dispositivo Sensor de Ozônio com MQ-131 Ajustado. V_H - Tensão de Aquecimento do Sensor (5V); V_C - Tensão do Divisor Resistivo (10,5V); P - Potenciômetro de $100 \text{ k}\Omega$ de ajuste da tensão V_{RL} de saída; R - Resistor de $100 \text{ k}\Omega$; C - Capacitor de $1 \mu\text{F}$; D - Diodo Zener de 5V1.

Fonte: Autoria Própria.

O cálculo da resistência do sensor pode ser realizado através da equação 3.25.

$$R_S = \left[(P + R) \cdot \frac{V_C}{V_A} \right] - (P + R) \quad (3.25)$$

em que:

R_S = Resistência do sensor (Ω);

P = Resistência do potenciômetro de carga (Ω);

R = Resistência do resistor de carga (Ω);

V_C = Tensão aplicada ao divisor resistivo (V);

V_A = Tensão medida na saída analógica do dispositivo sensor (mesmo que V_{RL}).

A quantidade de ozônio presente no ambiente é calculada através da razão entre a resistência apresentada pelo sensor, quando na presença de ar puro (R_O), em relação à resistência apresentada pelo sensor quando na presença de ozônio (R_S). A curva utilizada para calibração do sensor de ozônio pode ser vista na Figura 23. Os dados obtidos para a calibração foram tirados do manual do fabricante (WINSSEN MQ-131, 2014).

Uma foto do dispositivo sensor de ozônio utilizado no sistema de controle, após ajustes de hardware, pode ser vista na Figura 24.

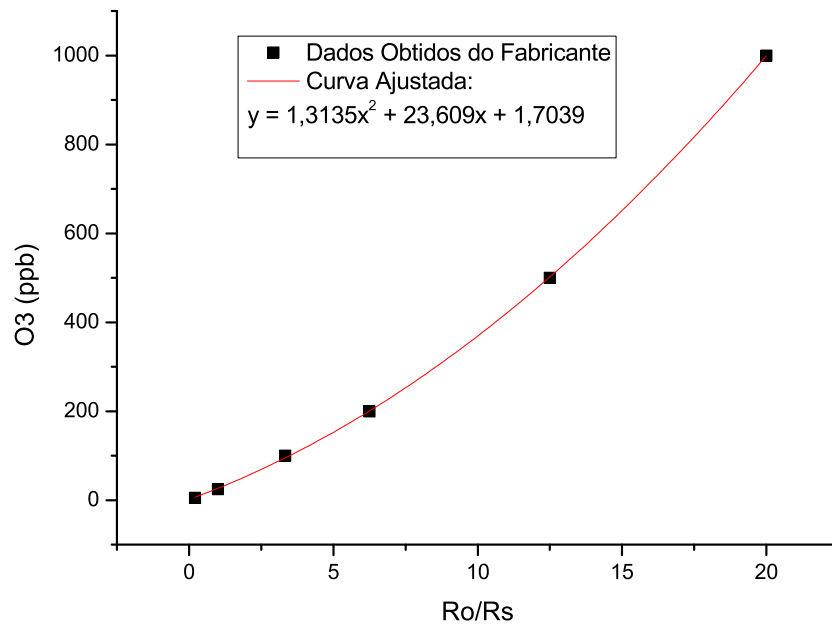


Figura 23 – Curva de Calibração do Sensor de Ozônio Ajustado. A equação obtida foi $O_3 = 1,3135 \cdot \left(\frac{R_O}{R_S}\right)^2 + 23,609 \cdot \frac{R_O}{R_S} + 1,7039$.
Fonte: Autoria Própria.

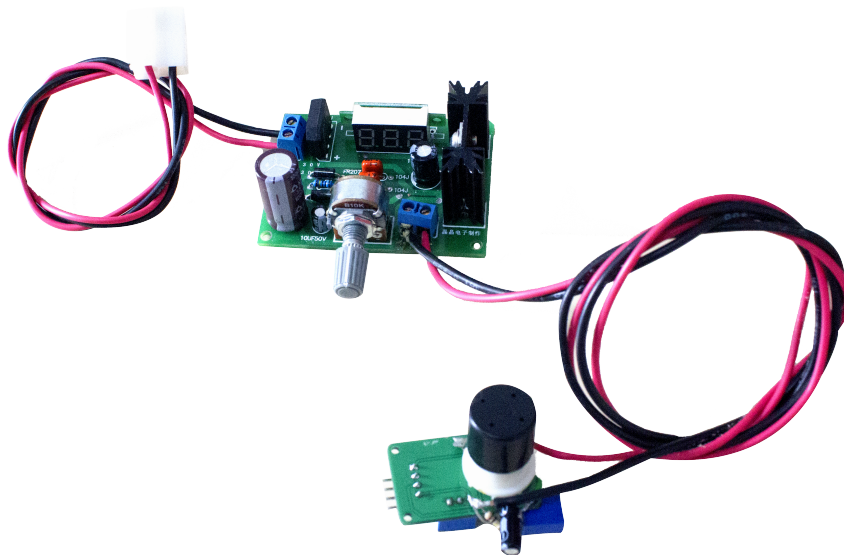


Figura 24 – Sensor de Ozônio Ajustado. A foto também mostra o circuito utilizado para fornecer a tensão $V_C = 10,5$ V, que alimenta o divisor resistivo.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.8 Sensor de Absorbância

A cor do caldo de cana, dada pela equação 2.2, é proporcional à absorbância medida no comprimento de onda de 420 nm. Portanto, para mensurar a cor do caldo (proporcional à concentração de pigmentos), foi desenvolvido um sensor de absorbância utilizando a Lei de Beer-Lambert, que relaciona a quantidade de luz transmitida através de um material pela quantidade de luz que incidiu no mesmo utilizando a função logarítmica, conforme a equação 3.26.

$$A = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (3.26)$$

em que:

A = Absorbância;

I_1 = Luz Transmitida;

I_0 = Luz Incidente.

A construção do sensor de absorbância consiste em utilizar um LED ultravioleta, de alta potência, para emitir feixes paralelos de luz paralelo (colimador), no comprimento de 420 nm, através de uma cubeta. Os feixes que atravessarem a cubeta, são captados por um sensor foto sensível capaz de mensurar a quantidade de luz transmitida. Uma bomba peristáltica faz com que o caldo circule a uma velocidade constante no interior da cubeta. O detalhes da construção do sensor de absorbância serão apresentados a seguir.

3.4.1.8.1 Led Ultravioleta ($\lambda = 420 \text{ nm}$)

Para emitir a luz incidente na cubeta foi utilizado um LED Ultravioleta de 3 W capaz de emitir luz no comprimento de onda $\lambda = 420 \text{ nm}$. A Figura 25 mostra o LED utilizado.

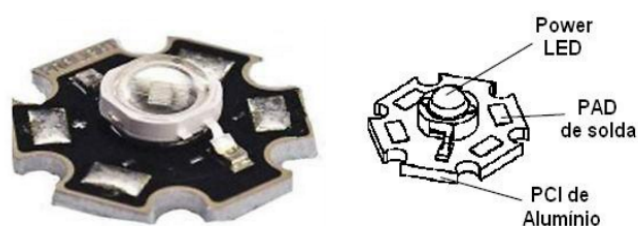


Figura 25 – LED Ultravioleta de 3W de Potência com emissão em $\lambda = 420 \text{ nm}$.

Fonte: Autoria Própria.

Devido à suportar uma potência relativamente alta, o LED é montado em uma base de alumínio que tem a função de dissipar o calor produzido.

3.4.1.8.2 Lente Colimadora

Para garantir que os raios de luz incidentes na cubeta estivessem sempre paralelos e incidissem sempre com ângulo de 90 graus, foi utilizada uma lente colimadora. A Figura 26 mostra uma foto que ilustra a lente utilizada.



Figura 26 – Lente Colimadora, construída especificamente para utilização com LEDs de 1/3/5W. O LED encaixa perfeitamente na lente.

Fonte: [Armazém Componentes \(2016\)](#).

3.4.1.8.3 Driver de Corrente

Para garantir que o LED Ultravioleta operasse sempre com a mesma intensidade de luz emitida, utilizou-se um circuito driver de corrente com o CI LM317, conforme mostra a Figura 27. A corrente é limitada pelo resistor R_1 .

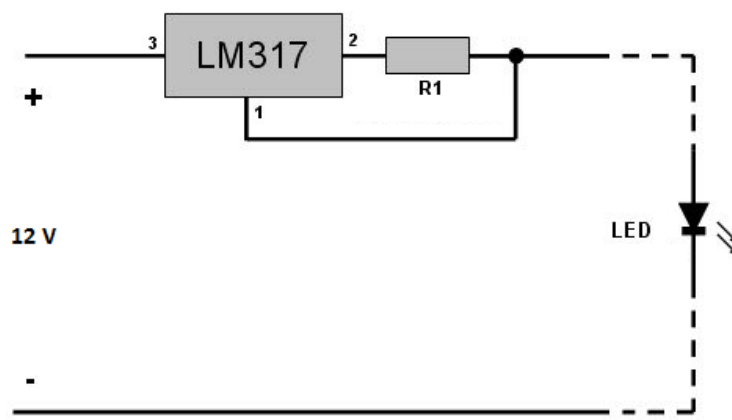


Figura 27 – Fonte de Corrente com LM317. O circuito fornece sempre a mesma corrente ao LED fazendo-o emitir sempre a mesma quantidade de luz.

Fonte: Adaptado de [Comunidade do Hardware \(2016\)](#).

O driver de corrente é um circuito que tem a função de garantir que o LED seja percorrido sempre pela mesma intensidade de corrente, fazendo com que, dessa forma, ele brilhe sempre com a mesma intensidade, independente das oscilações do sinal de tensão de entrada. Sendo assim, fica garantido que a quantidade de luz emitida através da cubeta do sensor de absorbância será sempre a mesma.

3.4.1.8.4 Sensor RGB - TCS34725

O circuito integrado utilizado para captar a intensidade de luz transmitida através da cubeta foi o chip TCS34725. A placa do sensor RGB equipada com o chip foto sensível TCS34725 pode ser vista na Figura 28. Tal placa facilita o desenvolvimento do sensor de absorbância pois já vem preparada com os componentes auxiliares que são necessários ao funcionamento do chip.

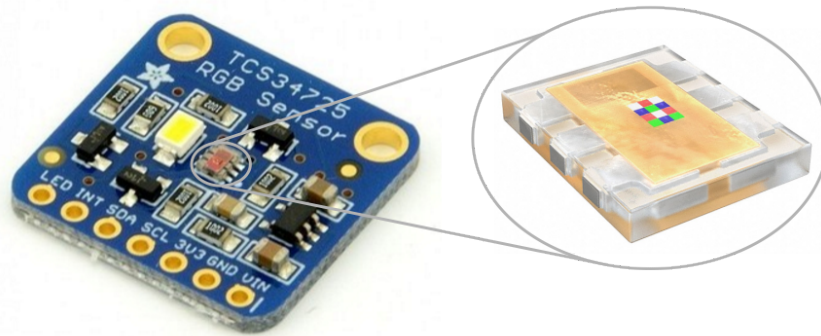


Figura 28 – Sensor de cor RGB com filtro IR. Circuito integrado foto sensível ampliado.
Fonte: Adaptado de [FILIPEFLOP \(2016\)](#).

3.4.1.8.5 Encapsulamento

Para garantir que a cubeta, que está sofrendo incidência da luz ultravioleta, esteja isolada da luz ambiente, o circuito foi todo montado dentro de uma caixa plástica escura, modelo PB-075, fabricada pela Patola. O circuito montado pode ser visto na Figura 29.

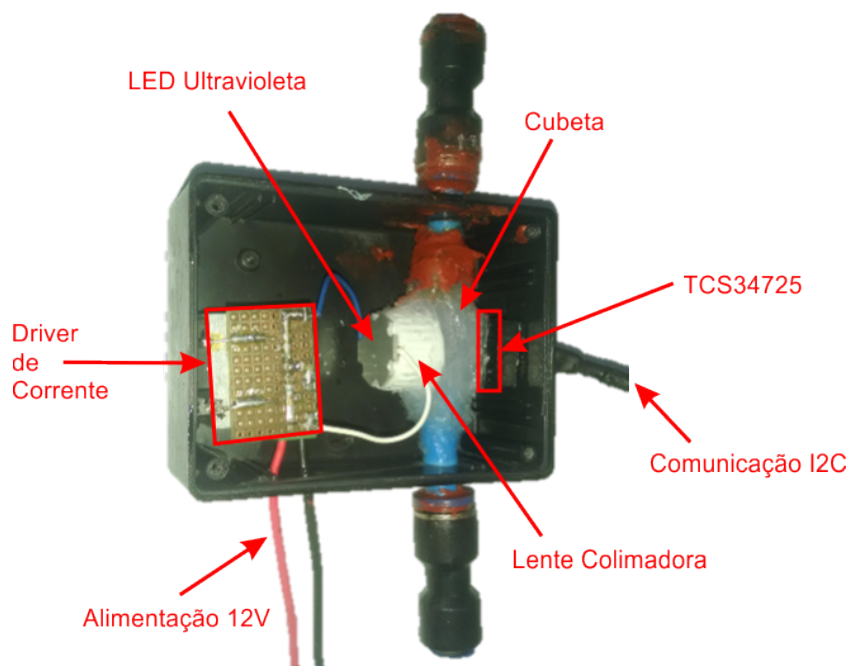


Figura 29 – Sensor de Absorbância Construído. A foto mostra em detalhes: os fios de alimentação do circuito driver de corrente, o Driver de Corrente, o LED acoplado à lente colimadora, a cubeta envolta em silicone e o sensor RGB juntamente ao cabo de comunicação I2C.

Fonte: Autoria Própria.

3.4.1.8.6 Calibração do Sensor de Absorbância

Para calibrar o sensor de absorbância utilizou-se água deionizada. Bombeou-se a água através do sensor e mediu-se a quantidade de luz que foi transmitida até o sensor RGB. Tal valor foi utilizado como luz incidente I_0 nos cálculos de absorbâncias dados pela equação 3.26. Somente a componente azul (dentro da faixa de 420 nm) foi considerada.

3.4.1.9 Bomba Peristáltica

Para bombear o caldo de cana através do sensor de absorbância foi utilizada uma bomba peristáltica comumente utilizada em equipamentos médicos e odontológicos. A Figura 29 mostra a bomba peristáltica utilizada. A vazão desta bomba é de 1 mL/s com alimentação de 12 V.



Figura 30 – Bomba Peristáltica. A figura mostra a bomba instalada na parte traseira inferior do reator. A mangueira mais à esquerda capta o caldo na parte inferior do reator e bombeia pela mangueira à direita através do sensor de absorbância localizado acima.

Fonte: Autorial Própria.

3.4.1.10 Driver para Motor DC - L298N

A velocidade do motor da bomba peristáltica foi controlada pela placa de aquisição e controle através de um driver para motores de corrente contínua modelo L298N. A Figura 31 mostra a foto do driver utilizado.

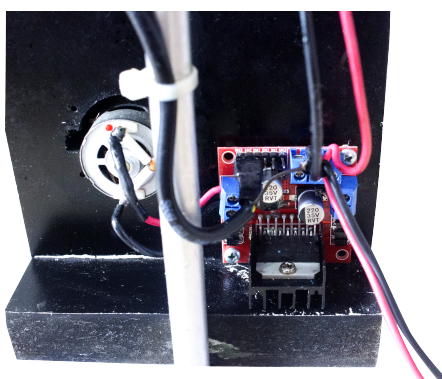


Figura 31 – Driver para Motor DC - L298N. Driver instalado na parte traseira do reator montado, conectado ao motor da bomba peristáltica, à alimentação de 12 V e aos sinais de controle oriundos da placa de aquisição e controle.

Fonte: Autorial Própria.

3.4.1.11 Reator Construído

O reator foi construído utilizando-se um cano de PVC de 75 mm de diâmetro por 36 cm de altura. O conjunto foi montado em cima de uma base e apoiado em uma haste metálica por meio de uma pinça com mufa. A Figura 32 mostra a foto do reator construído.

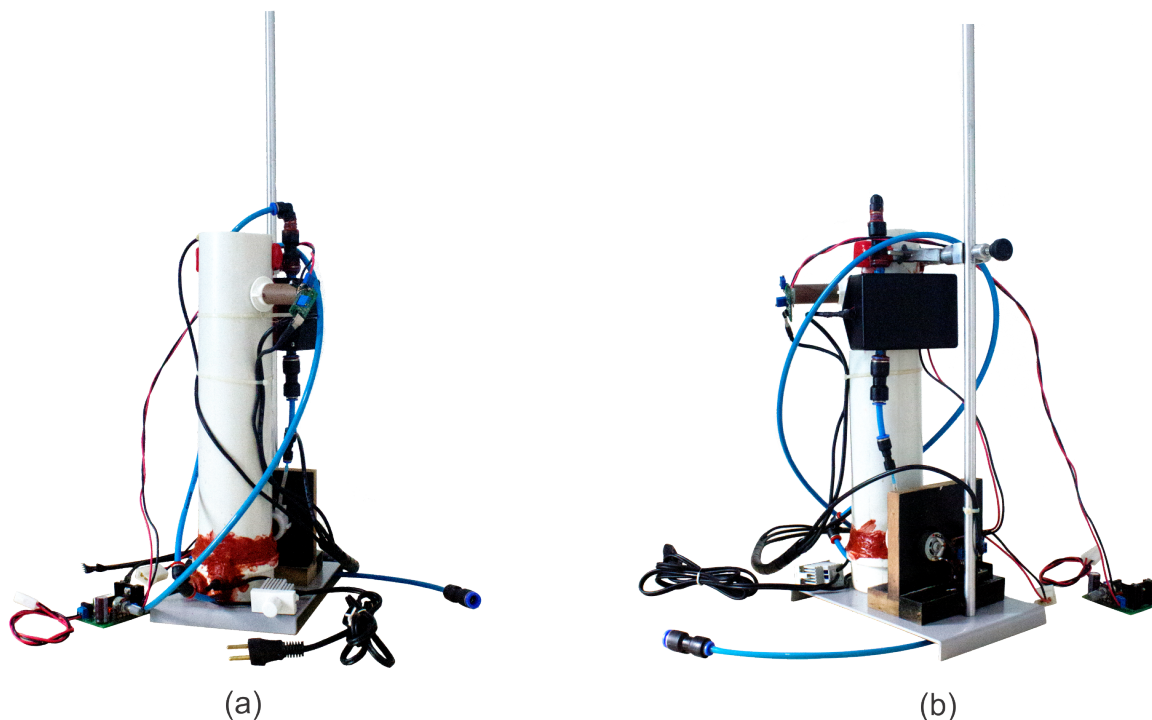


Figura 32 – Reator Construído para utilização do Sistema de Aquisição e Controle.

(a) Vista Frontal, (b) Vista Traseira.

Fonte: Autoria Própria.

A captação do caldo de cana-de-açúcar para a bomba peristáltica que o conduz pelo sensor de absorbância se dá na base do reator. O sensor de ozônio foi posicionado a 30 cm da base através de uma abertura lateral no cano principal. O sensor de absorbância foi fixado logo acima da bomba peristáltica em uma caixa preta para evitar a incidência de luz que pudesse atuar como ruído para o sensor interno. A resistência inoxidável foi colocada na base interna do reator juntamente com o dispersor. Um dimmer externo é responsável pelo ajuste da temperatura. Internamente também foi colocado um sensor de temperatura conforme previsto no projeto. Para evitar vazamentos e descolamento devido ao aquecimento foi utilizado silicone de alta temperatura.

3.4.1.12 Resistência e Dispersor

Na base interna do reator foi inserida uma resistência inoxidável helicoidal de 200Ω com potência de 60 Watts controlada através de um Dimmer de 127 V e 300 Watts. Internamente à resistência foi colocado uma pedra porosa para atuar como dispersor de bolhas. A Figura 33 mostra a foto da vista interna superior do reator mostrando a resistência e o dispersor.



Figura 33 – Vista interna superior do reator mostrando a resistência e dispersor.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.2 Sistema de Aquisição e Controle

O sistema de aquisição e controle foi desenvolvido com objetivo de facilitar e possibilitar os ensaios a serem realizados, uma vez que pretendia-se descrever em detalhes o perfil de clarificação do caldo de cana-de-açúcar durante um período de tempo relativamente longo com amostras a cada 5 segundos. O sistema é capaz de monitorar em tempo real os dados oriundos dos sensores de temperatura, ozônio e absorbância e, além de exibi-los em ambiente *web* e armazená-los em banco de dados para processamentos futuros. Através de um microcontrolador o sistema é capaz de enviar comandos para os atuadores e controlar, desde a velocidade do motor da bomba peristáltica até a tensão aplicada ao kit gerador de ozônio. Os detalhes sobre o sistema de aquisição e controle serão apresentados a seguir.

3.4.2.1 Máquina Virtual + Debian Linux

Para evitar custos com aplicativos e possibilitar que qualquer outro pesquisador, independente da condição financeira para aquisição de softwares, possa dar continuidade e/ou fazer contribuições futuras ao sistema, optou-se por trabalhar com softwares *Open Source*. O sistema operacional escolhido para este trabalho foi o Linux Debian 8.6 que, inclusive, pode ser instalado e utilizado dentro de uma plataforma Windows através de uma máquina virtual. A Figura 34 mostra a tela da máquina virtual com o sistema Debian configurado.

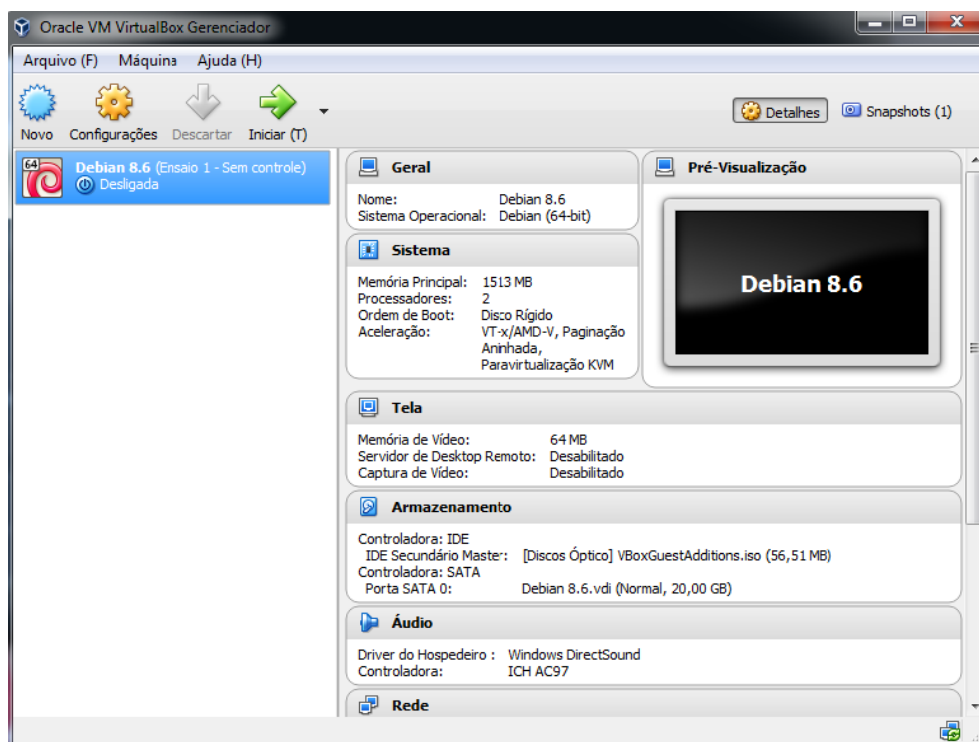


Figura 34 – Máquina Virtual com sistema Linux Debian 8.6.

Fonte: Autoria Própria.

A máquina virtual é responsável por emular um sistema operacional dentro de um sistema operacional diferente. Através dessa máquina é possível se rodar um sistema Linux dentro de um ambiente Windows e vice-versa.

3.4.2.2 Banco de Dados

O Banco de Dados escolhido foi o MySQL que, além de possuir suporte à linguagem PHP, também faz parte do conjunto de softwares *Open Source* e pode ser facilmente instalado e configurado dentro de um sistema operacional linux. A Figura 35 mostra a tela de configuração do banco de dados MySQL rodando na máquina virtual linux Debian 8.6 dentro de um sistema Windows.

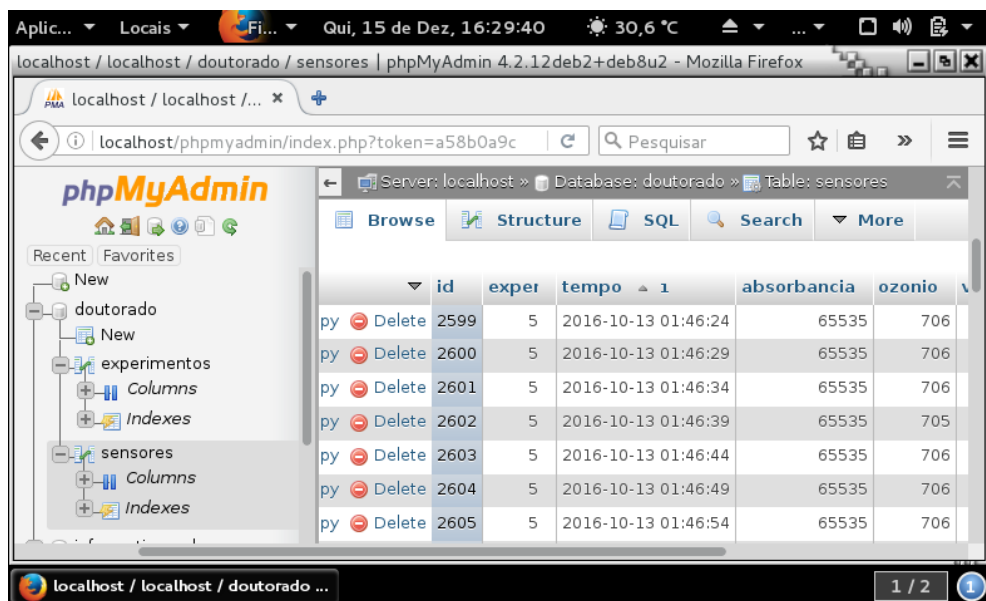


Figura 35 – Tela de Configuração do Banco de Dados MySQL - phpMyAdmin.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.2.3 Aplicativo de Monitoramento - Website

O aplicativo de monitoramento dos dados oriundos dos sensores e que foram armazenados no banco de dados MySQL foi desenvolvido utilizando linguagens de programação comumente utilizadas no desenvolvimento de aplicativos para navegadores de internet tais como: HTML, PHP, JavaScript e SQL. A Figura 36 mostra a principal tela do aplicativo de monitoramento. Nesta tela, pode-se visualizar os dados de absorbância (verde), ozônio em excesso (azul), tensão no gerador de ozônio (preto), temperatura do caldo de cana-de-açúcar (vermelho) e vazão de ar (amarelo).

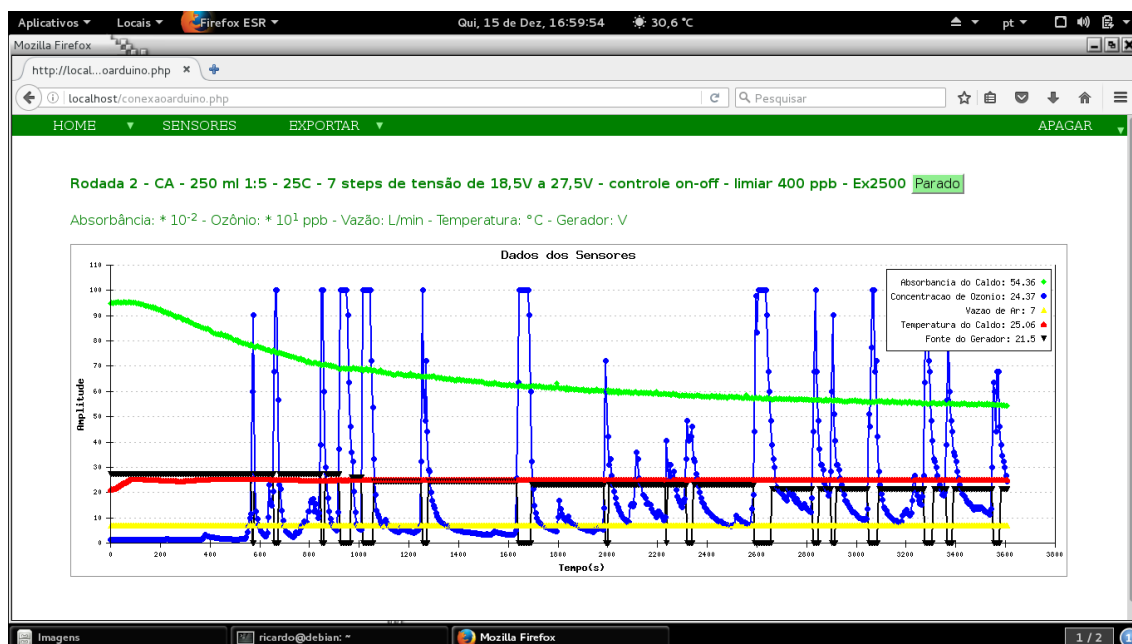


Figura 36 – Tela de Monitoramento dos Dados dos Sensores: absorbância (verde), excesso de ozônio (azul), temperatura do caldo (vermelho), vazão de ar (amarelo) e tensão de alimentação do gerador de ozônio (preto).

Fonte: Autoria Própria.

O aplicativo desenvolvido possibilita ainda, o cadastro de ensaios, edição dos cadastros de ensaios, exclusão dos cadastros de ensaios além da possibilidade de iniciar e pausar a aquisição dos dados dos sensores, zerar os dados do experimento e exportar os dados dos experimentos para arquivos do tipo .CSV (dados separados por vírgula). A Figura 37 mostra o arquivo exportado do experimento mostrado na Figura 36.

Os arquivos do tipo .CSV podem ser utilizados como entrada de dados para diversos softwares matemáticos tais como: MATLAB, OCTAVE, OpenOffice, Microsoft Excel, Origin, SigmaPlot, dentre outros. Dessa maneira, os sistema desenvolvido possibilita que os dados monitorados e armazenados no banco de dados possam ser analisados e manipulados posteriormente por um desses *softwares* matemáticos.

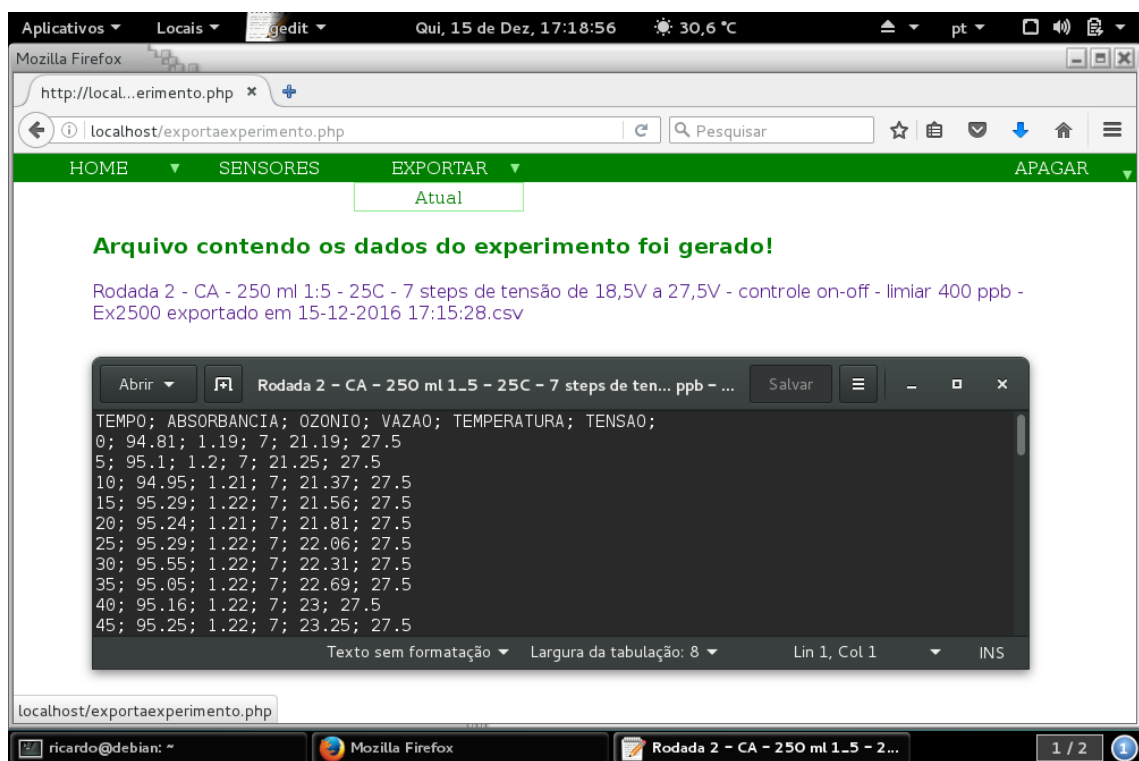


Figura 37 – Arquivo de Experimento Exportado para .CSV. O arquivo .CSV foi aberto e sobreposto à tela do navegador de maneira a aproveitar melhor o espaço.

Fonte: Autoria Própria.

3.4.2.4 Placa de Aquisição e Controle

Normalmente as placas eletrônicas de aquisição e controle de sistemas exigem, para seu correto uso, bastante conhecimento nas áreas de eletrônica e de programação em baixo nível. Contudo, existem ferramentas acessíveis no mercado que visam a facilidade de implementação e utilização de sistemas eletrônicos por pessoas com pouco conhecimento no assunto. Com objetivo de proporcionar, não somente o uso, mas também a contribuição de pesquisadores que não possuem um conhecimento amplo nas áreas de eletrônica e programação, optou-se pelo uso de uma ferramenta chamada Arduino Uno.

O Arduino Uno é amplamente utilizado no mundo todo por pessoas com pouco conhecimento nas áreas de eletrônica e programação devido ao grande suporte que ela recebe das redes sociais, através de artigos e vídeo aulas. Tudo oferecido de maneira gratuita. Dessa forma, a escolha o Arduino fará com que qualquer pesquisador, com formação em eletrônica ou não, possa fazer uso do sistema, além de poder contribuir com atualizações e/ou modificações. A Figura 38 mostra a placa do Arduino Uno Rev. 3 e a placa de conexões de periféricos utilizada para acessar os sensores e atuadores (comumente conhecida como "Shield").

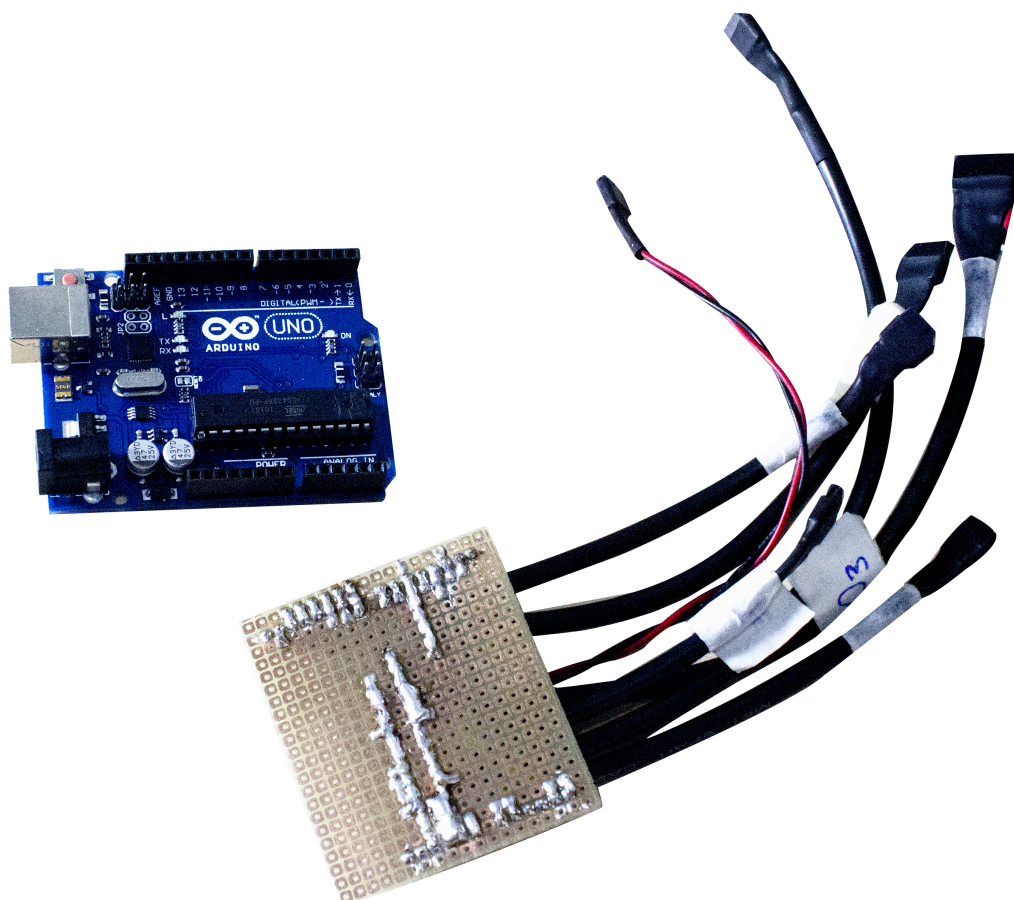


Figura 38 – Arduino Uno Rev. 3 + Shield construído para conexões com periféricos.
Fonte: Autoria Própria.

O *Shield* foi construído para facilitar as conexões durante os testes no laboratório visto que, a cada rodada, todos os sensores e atuadores são desconectados para descarte do caldo e limpeza do reator.

A placa do Arduino Uno Rev. 3 dispõe, além dos pinos de alimentação e referência, 14 pinos para conexões com entradas/saídas digitais mais 6 pinos para conexões com entradas/saídas analógicas. A Tabela 4 mostra as conexões que foram utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Os pinos que não estão presentes na Tabela não foram utilizados.

Tabela 4 – Conexões da placa de aquisição e controle com os periféricos.

Pinagem do Arduino	Nome do Periférico
Digital 2	Relé Liga/Desliga Gerador de Ozônio
Digital 3	Sensor de Temperatura do Caldo
Digital 4	Velocidade de Giro da Bomba Peristáltica
Digital 5	LED do Sensor de Absorbância
Digital 6	Sentido + de Giro da Bomba Peristáltica
Digital 7	Sentido - de Giro da Bomba Peristáltica
Digital 8	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Digital 9	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Digital 10	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Digital 11	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Digital 12	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Digital 13	Relé de Ajuste de Tensão do Gerador de Ozônio
Analógico 0	Comunicação do Sensor de Absorbância
Analógico 1	Comunicação do Sensor de Absorbância
Analógico 4	Tensão do Gerador de Ozônio
Analógico 5	Sensor de Ozônio

Fonte: Autoria Própria.

A placa de aquisição é a responsável por fazer a leitura dos sensores e enviar ao sistema de monitoramento que apresenta-os ao usuário e os insere no banco de dados para uso futuro. Ela também é responsável pelo controle (mediante programação interna) da tensão aplicada aos geradores de ozônio. Tal controle é feito através de um conversor CC-CC e um conjunto de relés que serão descritos a seguir.

3.4.2.4.1 Conversor CC-CC

O conversor CC-CC foi apresentado dentre os materiais que compuseram a construção do sistema de controle. Contudo, uma alteração no circuito adquirido foi necessária para possibilitar que o controle da tensão de saída fosse realizado pela placa de aquisição e controle. Nesse conversor, a tensão de saída pode ser ajustada por um potenciômetro presente na placa do mesmo. Tal potenciômetro foi identificado e substituído por um conjunto resistivo série onde cada elemento do conjunto foi ligado em paralelo a um relé que, por sua vez, foi conectado à placa de aquisição e controle segundo consta na Tabela 4. Dessa forma, o chaveamento dos relés modifica a resistência total do conjunto resistivo, modificando também, a tensão que é aplicada ao kit gerador de ozônio e, conseqüentemente a quantidade de ozônio gerada e entregue ao caldo de cana-de-açúcar presente no interior do reator. A Figura 39 mostra o conversor CC-CC. A figura mostra ainda, a conexão de um potenciômetro responsável pelo ajuste de tensão de saída do módulo. O mesmo que foi substituído posteriormente pelo conjunto resistivo acoplado aos relés de controle.

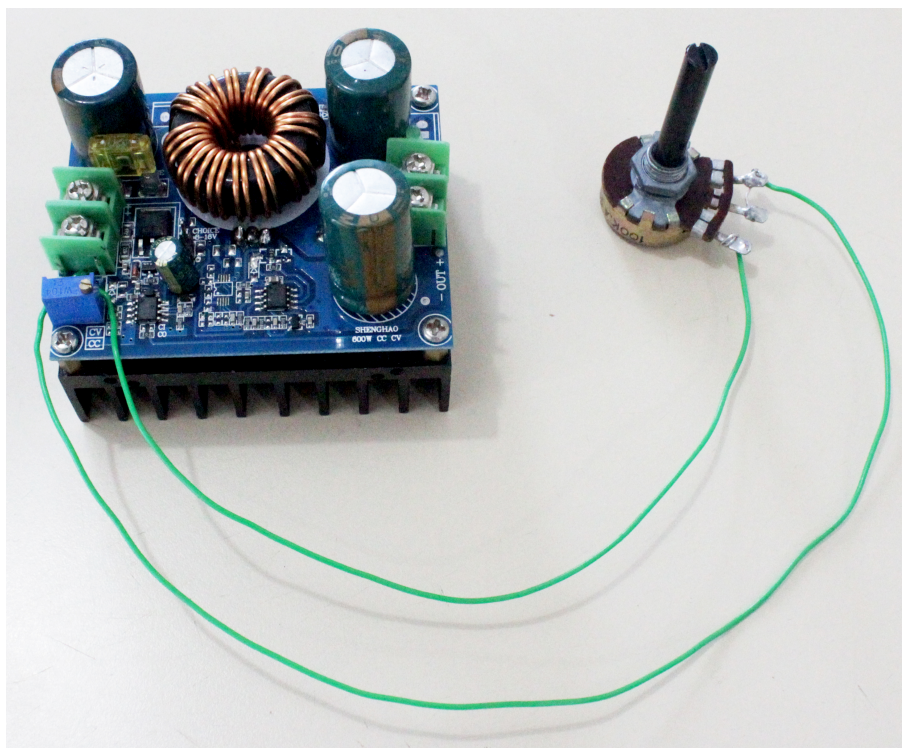


Figura 39 – Conversor CC-CC + Potenciômetro de Ajuste da Tensão de Saída.
Fonte: Autoria Própria.

3.4.2.4.2 Conjunto de Relés

O conjunto de Relés (ver Figura 40) é responsável por curto-circuitar cada um dos elementos do conjunto resistivo, através de comandos oriundos da placa de aquisição e controle, de maneira a alterar o valor da resistência total do circuito e conseqüentemente determinar a tensão que o conversor CC-CC deverá entregar ao kit gerador de Ozônio. O conjunto foi desenvolvido para substituir o potenciômetro que aparece na Figura 39.

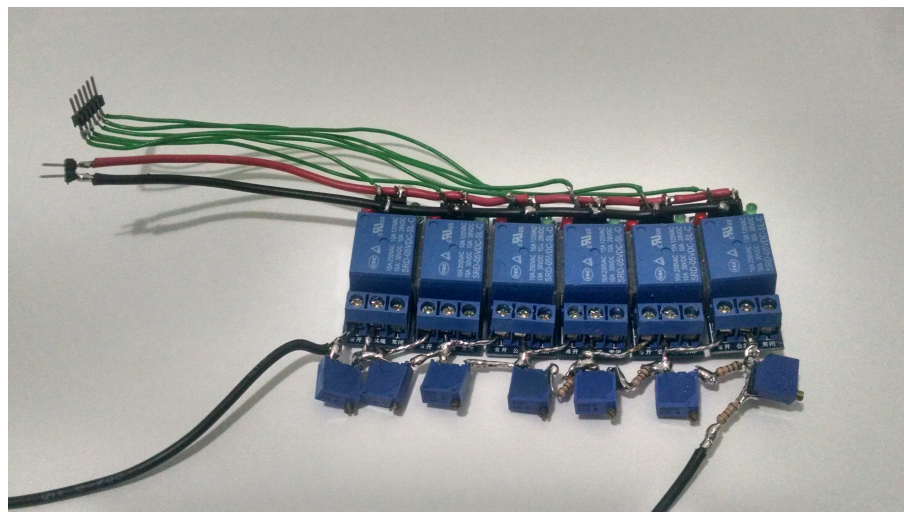


Figura 40 – Conjunto Resistivo + Relés de Controle. Cada relé está conectado em paralelo com um potenciômetro regulado para criar passos de tensão de alimentação do gerador de ozônio.

Fonte: Autoria Própria.

3.4.2.5 Escolha do Sistema de Controle

Durante os testes preliminares, utilizou-se o gerador de ozônio configurado para operar com tensão máxima e vazão de ar com máxima eficiência. Tais valores foram utilizados visando a saturação da solução com ozônio de modo a produzir dados experimentais condizentes com as premissas utilizadas durante a modelagem matemática da cinética de clarificação. No caso do sistema de controle, o objetivo é continuar a saturar a solução de caldo de cana-de-açúcar porém, sem que hajam excessos de ozônio resultantes da reação de clarificação. Garantindo assim, que as premissas utilizadas continuem válidas. Assim sendo, é preciso que o sistema de controle realize o ajuste da geração de ozônio para que seja produzida a quantidade de ozônio necessária para a saturação do caldo mas, evitando a produção de ozônio em excesso.

Como se sabe, o gerador de ozônio por efeito corona utilizado (SCHIAVON, 2012) tem sua produção de ozônio proporcional à tensão que é aplicada ao kit gerador e também tem sua produção dependente da vazão de ar que adentra o reator do kit gerador. Nesse trabalho, optou-se por controlar somente uma dessas variáveis fixando o valor da outra. Assim, fixou-se a vazão de ar em 7 L/min (valor máximo obtido com o compressor utilizado) e variou-se a tensão de alimentação da célula geradora. Somente um kit gerador foi utilizado.

No início do trabalho, esperava-se aplicar um sistema de controle tradicional: Proporcional, Derivativo, Integrativo, ou uma combinação deles. Contudo, devido à faixa reduzida de leitura (de 1 a 1000 ppb) e do alto tempo de resposta apresentado pelo sensor de ozônio, não foi possível se fazer um sistema de controle tradicional operando com realimentação do erro introduzido pela leitura obtida do excesso de ozônio produzido. Dessa forma, optou-se por utilizar um valor dentro da faixa de leitura do sensor de ozônio como valor limite de um sistema liga e desliga (ON-OFF). Assim, quando o sensor acusa excesso de ozônio, acima do limiar estipulado, o sistema de controle desliga o gerador de ozônio e retorna a ligá-lo assim que a leitura de excesso de ozônio volta a ficar abaixo do limite estipulado.

3.4.2.6 Sistema de Controle ON-OFF

O Sistema de controle ON-OFF foi testado para diversos valores de tensão aplicados no kit gerador de maneira que o sensor de ozônio ficou sendo monitorado. A Figura 41 mostra os gráficos de excessos de ozônio obtidos para uma faixa de valores de tensão (de 22 a 27 V) aplicados no gerador que, tornaram aceitável o sistema de controle ON-OFF proposto. Dessa forma, definindo uma região ótima de operação para o arranjo montado.

O sistema ficou atuando, para cada tensão aplicada, ligando e desligando o gerador sempre que o excesso de ozônio transpassava o limiar definido. Assim, conseguiu-se controlar

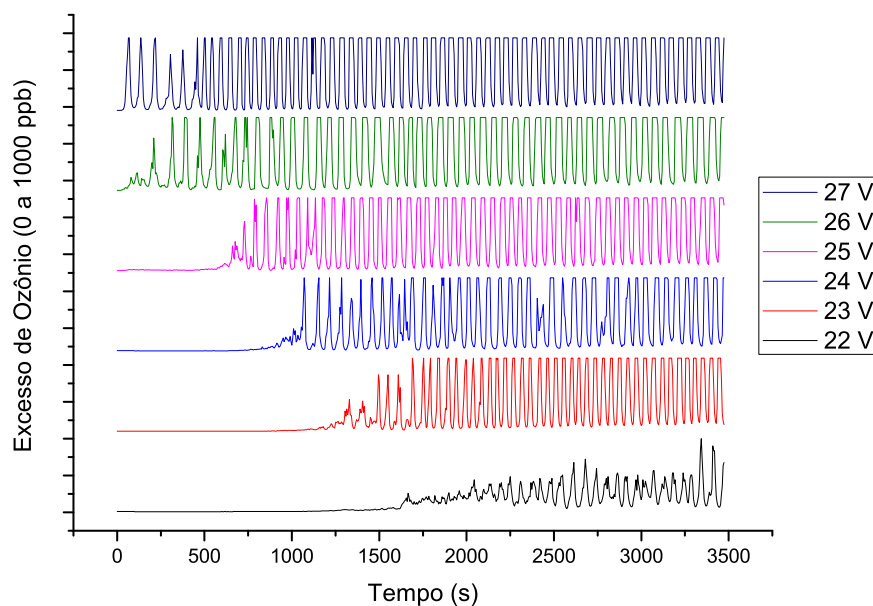


Figura 41 – Excessos de Ozônio. Para cada tensão, os excessos oscilaram dentro da escala de leitura do sensor de ozônio (de 1 a 1000 ppb.)

Fonte: Autoria Própria.

a quantidade e ozônio entregue à solução de caldo de cana-de-açúcar, minimizando a quantidade de excessos de ozônio mas mantendo a solução sempre saturada. Contudo, observando os gráficos da Figura 41 pode-se notar que, quanto menor a tensão de chaveamento, mais tarde a solução irá saturar e, que, no início do chaveamento de cada tensão, a quantidade de ozônio que excede não chega a saturar por muito tempo o sensor de ozônio, o que indica que a medida que a solução vai sendo clarificada, a tensão de geração pode ser reduzida. Tal resultado era esperado, uma vez que, em um sistema tradicional de controle isso aconteceria naturalmente. Porém, devido a estreita faixa do sensor de ozônio, não se consegue fazer isso em tempo real. Dessa forma, surgiu a idéia de se aplicar um Sistema de Controle ON-OFF adaptativo. Tal sistema estipularia um período máximo de saturação do sensor de ozônio e, assim que este tempo fosse ultrapassado, o sensor chavearia para a próxima tensão imediatamente abaixo e iniciaria um novo ciclo de marcação do tempo de saturação do sensor de ozônio mediante aos excessos gerados. Esse sistema, foi então implementado utilizando 7 passos de tensão de 1,5 V (iniciando em 18,5 V e encerrando em 27,5 V) configuradas e gerenciadas através do conjunto resistivo apresentado na Figura 40.

Tal adaptação tornou o sistema ON-OFF um pouco mais próximo de um sistema de controle proporcional, o que garantiu que o ozônio pudesse estar saturado num período de tempo mais curto, com uma melhor precisão no controle (dentro das limitações do sensor de ozônio) da saturação do caldo com ozônio, evitando os excessos indesejáveis.

3.4.3 Levantamento Experimental dos Dados de Absorbância vs Tempo utilizando o Controle de Saturação de Ozônio ON-OFF

Após a construção do sistema de controle e configuração dos passos de tensão para a correta operação com a quantidade de caldo de cana-de-açúcar a ser utilizada (250 mL), foram realizados ensaios para o levantamento experimental dos dados de absorbância do caldo de cana mediante ozonização em reator batelada com controle de saturação de ozônio ON-OFF para 3 diferentes temperaturas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$ durante o período de 40 minutos cada ensaio.

O caldo utilizado nesse ensaio foi obtido em garapeira da região central de Maringá - PR. As canas foram moídas (sem cascas) e filtradas utilizando peneira de 1 mm. O caldo foi mantido refrigerado em caixa de isopor com gelo desde a moagem, até o final dos experimentos.

Inicialmente, com o auxílio de um balão volumétrico, transferiu-se 50 mL de caldo de cana-de-açúcar para um balão volumétrico de 250 mL e o volume de 200 mL foi completado com água deionizada até formar uma solução de 250 mL de caldo de cana com concentração de 20%. Em seguida, a solução foi transferida para dentro do reator que foi colocado no interior da capela com o exaustor rodando a 2500 rpm. O sistema de monitoramento e controle foi então ligado. Os dados foram automaticamente registrados no banco de dados MySQL do sistema de controle. A temperatura foi monitorada pelo sistema e controlada manualmente com o auxílio de um *dimmer*. Transcorrido o tempo, o sistema foi desligado, devidamente higienizado para prosseguir para a próxima rodada do ensaio. Os dados foram então exportados para arquivos .CSV e analisados. Os resultados deste ensaio podem ser vistos na Figura 49 no Capítulo de Resultados e Discussões.

3.4.4 Influência da Temperatura na Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar

Com objetivo de verificar a influência somente da temperatura no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, optou-se pela realização de um levantamento experimental submetendo o caldo somente à ação de cada uma das três temperaturas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$. Exatamente nas mesmas condições do levantamento experimental anterior, durante o mesmo período de tempo, com exceção da aplicação do ozônio.

O caldo utilizado nesse ensaio foi obtido em garapeira da região central de Maringá - PR. As canas foram moídas (sem cascas) e filtradas utilizando peneira de 1 mm. O caldo foi mantido refrigerado em caixa de isopor com gelo desde a moagem, até o final dos experimentos.

Inicialmente, com o auxílio de um balão volumétrico, transferiu-se 50 mL de caldo de cana-de-açúcar para um balão volumétrico de 250 mL e o volume de 200 mL foi completado com água deionizada até formar uma solução de 250 mL de caldo de cana com concentração de 20%. Em seguida, a solução foi transferida para dentro do reator que foi colocado no interior da capela com o exaustor rodando a 2500 rpm. O sistema de monitoramento e controle foi então ligado com as mesmas configurações do experimento anterior, exceto pelo gerador de ozônio que, desta vez, ficou desligado. O caldo ficou somente sob ação da temperatura gerada pela resistência. Os dados foram automaticamente registrados no banco de dados MySQL do sistema de controle. A temperatura foi monitorada pelo sistema e controlada manualmente com o auxílio de um *dimmer*. Transcorrido o tempo, o sistema foi desligado, devidamente higienizado para prosseguir para a próxima rodada do ensaio. Os dados foram então exportados para arquivos .CSV e analisados. Os resultados deste ensaio podem ser vistos na Figura 50 no Capítulo de Resultados e Discussões.

4 Resultados e Discussão

4.1 Resultados Preliminares

No teste preliminar visual pretendia-se verificar se o ozônio era capaz ou não de clarificar uma amostra de caldo de cana-de-açúcar. Pela imagem apresentada na Figura 42 ficou evidente que o ozônio foi, sim, capaz de clarificar a amostra de caldo de cana-de-açúcar.



Figura 42 – Resultado visual da ozonização em caldo de cana-de-açúcar. Amostras ozonizadas com uma vazão de, aproximadamente, $20 \text{ mgO}_3/\text{min}$. Os tempos de ozonização para cada amostra foram, da esquerda para a direita, 0 min., 1 min., 2 min., 3 min., 4 min., 5 min., 10 min. e 20 minutos.

Fonte: Autoria Própria.

O comparativo visual entre uma amostra inicial e outra após receber $20 \text{ mgO}_3/\text{min}$ durante 20 minutos pode ser visto na Figura 43.



Figura 43 – Comparativo visual. À esquerda uma amostra do caldo de cana natural e à direita uma amostra de caldo de cana-de-açúcar (50 mL) ozonizada com uma vazão de O_3 de $20 \text{ mg}/\text{min}$ durante 20 minutos.

Fonte: Autoria Própria.

4.2 Inversão de Sacarose

Os resultados visuais apresentados anteriormente não teriam valor caso o ozônio degradasse a sacarose contida no caldo de cana-de-açúcar. Porém, conforme o quadro dos resultados laboratoriais fornecidos pela Usaçúcar (Figura 44), a coluna referente aos Açúcares Redutores (AR) se mantém praticamente inalterada para todas as amostras indicando que a ozonização não resultou na inversão da sacarose. A metodologia empregada nos testes laboratoriais pode ser vista no Apêndice A.


 USINA SANTA TEREZINHA		Laboratório Industrial Unidade de Iguatemi				
Nº amostra	Brix	Pol	Pureza	pH	AR	ART Calculado
1 - Inicial	7,57	5,3	70,01	5,6	0,3859	5,96
2 - 10 min.	7,49	5,24	69,96	5,62	0,3672	5,88
3 - 20 min.	7,67	5,51	71,84	5,63	0,3695	6,17
4 - 30 min.	7,46	5,24	70,24	5,63	0,3941	5,91
5 - 40 min.	7,66	5,47	71,41	5,63	0,3104	6,07
6 - 50 min.	7,62	5,43	71,26	5,63	0,3813	6,10
7 - 30 min.	7,61	5,35	70,30	5,64	0,3095	5,94

Figura 44 – Resultados Laboratoriais realizados pela Usina Santa Terezinha.

Fonte: Usaçúcar - Iguatemi - PR

A descoberta de que o ozônio é capaz de clarificar o caldo de cana-de-açúcar sem provocar a inversão da sacarose vem reforçar ainda mais a idéia de que o sistema de clarificação do caldo de cana-de-açúcar por ozonização pode ser uma alternativa viável em substituição à sulfitação, atualmente utilizada pela maioria das usinas sucroalcooleiras.

4.3 Clarificação sem Sistema de Controle

Para ajustar os coeficientes das Equações 3.16 e 3.20, obtidas no através do modelamento matemático da cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar em reator batelada, foram levantadas curvas experimentais de absorbância em função do tempo e de três temperatura distintas: $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 30^\circ\text{C}$ e $T_3 = 50^\circ\text{C}$. Os dados obtidos com os ensaios, sem o uso do sistema de controle, podem ser vistos na Tabela 5. A tabela apresenta o valor médio dos ensaios que foram realizados em duplicata.

Graficamente, tem-se:

Tabela 5 – Absorbâncias Experimentais obtidas para $\lambda = 420 \text{ nm}$ nas temperaturas: $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 30^\circ\text{C}$ e $T_3 = 50^\circ\text{C}$.

n	t(s)	A_{10}	A_{30}	A_{50}
0	0	1,125	1,113	1,082
1	120	1,006	0,868	0,757
2	240	0,829	0,601	0,493
3	360	0,720	0,503	0,322
4	480	0,671	0,405	0,276
5	600	0,582	0,370	0,242

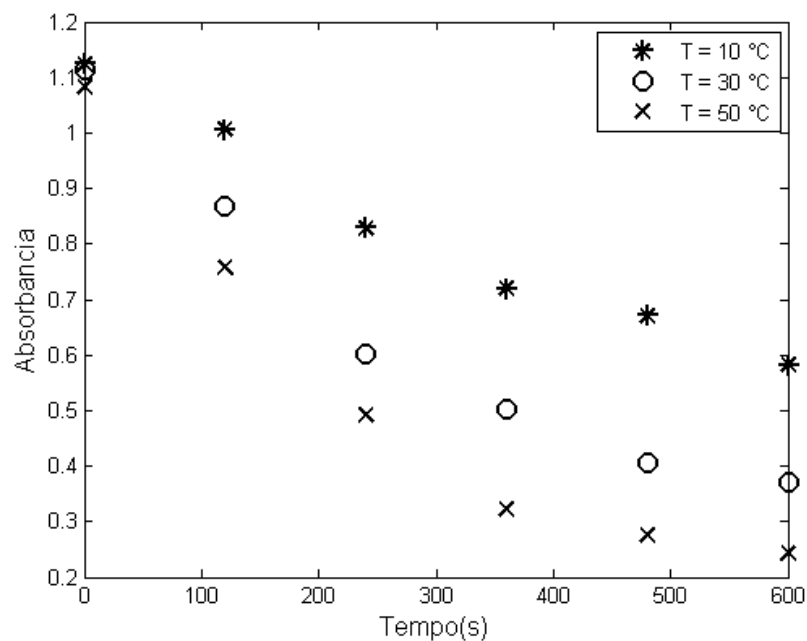


Figura 45 – Absorbâncias vs Tempo obtidas experimentalmente para $\lambda = 420 \text{ nm}$ nas temperaturas $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 30^\circ\text{C}$ e $T_3 = 50^\circ\text{C}$.

Fonte: Autoria Própria.

4.4 Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo BPJ 1

Com o auxílio do *software* MATLAB, ajustaram-se os coeficientes individualmente para cada uma das temperaturas estudadas. A Equação 3.16 foi utilizada como modelo matemático de ajuste. Para a $T_1 = 10^\circ\text{C}$, os coeficientes obtidos foram: $\alpha = 1,39$, $k_a = 0,069$ e $k' = 0,0034$ e a curva ajustada apresentou Coeficiente de Determinação ($R^2 = 0,995087$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 = 0,000552$). Para $T_2 = 30^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,54$, $k_a = 0,097$ e $k' = 0,0090$ e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,995501$ e $Se^2 = 0,000970$. E, para $T_3 = 50^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,32$, $k_a = 0,093$ e $k' = 0,0075$, e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,996065$ e $Se^2 = 0,001089$.

Pelos resultados obtidos com os ajustes individuais, pode-se perceber que todas as curvas obtidas pelo modelo BPJ 1 apresentaram Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,99$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 < 0,01$). A Figura 46(a) mostra os pontos referentes aos dados de absorvâncias experimentais juntamente com as curvas ajustadas. Um gráfico das absorvâncias experimentais vs absorvâncias calculadas pode ser visto na Figura 46(b).

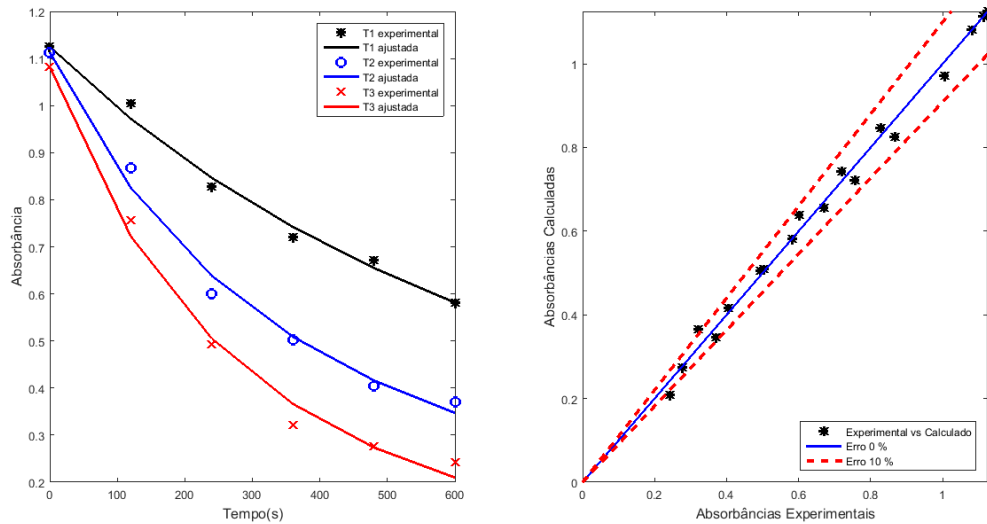


Figura 46 – Modelo BPJ 1: (a) Pontos Experimentais de Absorbância vs Tempo e curvas ajustadas. (b) Absorbâncias Experimentais vs Absorbâncias calculadas.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 46(b) é possível verificar que os erros entre os valores de absorvância calculados pelo modelo BPJ 1 e os obtidos experimentalmente estão, em sua grande maioria, dentro da faixa de $\pm 10\%$. O erro máximo foi de 13,73% e o erro médio para o conjunto de pontos ajustados individualmente de acordo com cada uma das três diferentes temperaturas foi de 3,73%.

4.5 Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo BPJ 2

Utilizando o MATLAB, ajustou-se os coeficientes do Modelo BPJ 2, individualmente para cada uma das temperaturas estudadas. A Equação 3.20 foi utilizada como modelo matemático de ajuste. Neste modelo somente existe um coeficiente a ser ajustado, que é k' , pois o coeficiente α é unitário. Para $T_1 = 10^\circ C$, o coeficiente foi $k' = 0,001134$, e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,993938$ e o $Se^2 = 0,000656$. Para $T_2 = 30^\circ C$, o coeficiente foi $k' = 0,002134$, e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,991257$ e $Se^2 = 0,002068$. Para $T_3 = 50^\circ C$, o coeficiente foi $k' = 0,003013$, e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,993766$ e o $Se^2 = 0,001891$.

Todas as curvas obtidas individualmente pelo modelo BPJ 2 também apresentaram Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,99$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 < 0,01$). A Figura 47(a) mostra os pontos referentes aos dados de absorvâncias experimentais juntamente com as curvas ajustadas. Um gráfico das absorvâncias experimentais vs absorvâncias calculadas pode ser visto na Figura 47(b).

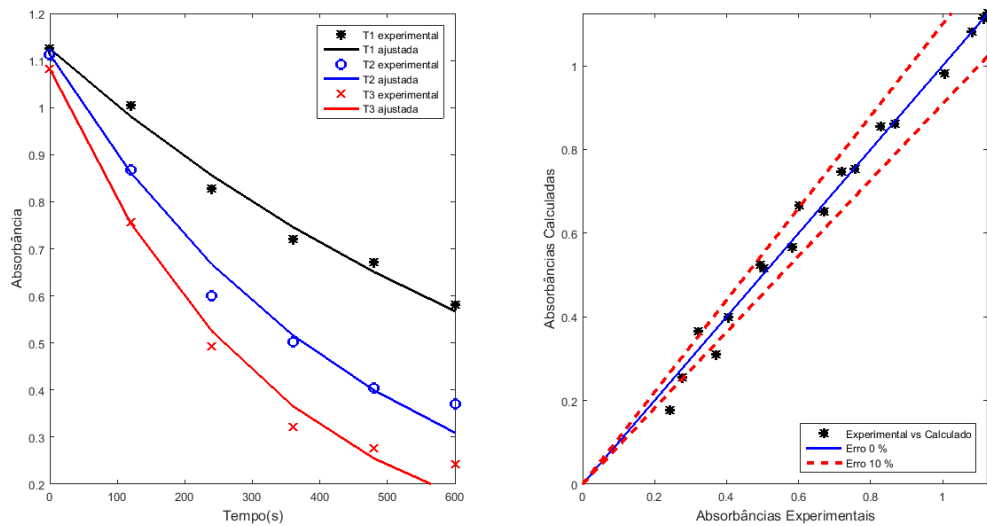


Figura 47 – Modelo BPJ 2: (a) Pontos Experimentais de Absorbância vs Tempo e curvas ajustadas. (b) Absorbâncias Experimentais vs Absorbâncias calculadas.

Fonte: Autoria Própria.

O erro médio global entre os valores de absorvâncias calculados através do modelo BPJ 2 e as absorvâncias obtidas experimentalmente foi determinado de acordo com a Equação 3.21. Na Figura 47(b) é possível verificar que os erros entre os valores de absorvância calculados e os obtidos experimentalmente estão, em sua grande maioria, dentro da faixa de $\pm 10\%$. O erro máximo foi de 26,67% e o erro médio para o conjunto de pontos ajustados individualmente de acordo com cada uma das três diferentes temperaturas foi de 5,65%.

4.6 Modelo BPJ 3

A Equação 3.20, que descreve o Modelo BPJ 2, tem uma solução exponencial bastante conhecida. Tal função descreve um comportamento exponencial decrescente com tendência a zero.

Pelas curvas de ajuste apresentadas na Figura 47 pode-se perceber que o último ponto de cada uma das curvas experimentais estão sempre acima do valor obtido com a equação matemática do modelo BPJ 2. Tal fato sugere que as curvas experimentais

tendem a estabilizar em valores diferentes para cada temperatura, e superiores a zero. Indicando a existência de um coeficiente de Arrhenius.

Matematicamente, sabe-se que, uma exponencial é definida por dois pontos. Neste caso, adicionando-se um coeficiente k_1 na Equação 3.20 de modo a definir um ponto final diferente de zero, mantendo o mesmo ponto inicial, é possível obter um melhor ajuste. Assim, a nova equação para o Modelo BPJ 2 será denominada Modelo BPJ 3, que fica:

$$A_f = (A_i - k_1).e^{-k'.(t_f - t_i)} + k_1 \quad (4.1)$$

em que:

k' = Constante de Proporção ($k' = k_p.k_o$);

k_1 = Constante de Arrhenius;

A_f = Absorbância no final do intervalo de tempo;

A_i = Absorbância no início do intervalo de tempo;

t_f = Final do intervalo de tempo;

t_i = Início do intervalo de tempo.

4.7 Curvas Ajustadas Individualmente para o Modelo PBJ 3

Os resultados obtidos com o ajuste dos coeficientes da Equação 4.1 em relação aos dados experimentais foram:

Para $T_1 = 10^\circ C$ foram obtidos os coeficientes $k' = 0,001581$ e $k_1 = 0,24$ e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,995266$ e $Se^2 = 0,000535$.

Para $T_2 = 30^\circ C$ foram obtidos os coeficientes $k' = 0,003259$ e $k_1 = 0,23$, e a curva ajustada apresentou $R^2 = 0,996504$ e $Se^2 = 0,000767$.

Para $T_3 = 50^\circ C$ foram obtidos os coeficientes $k' = 0,004034$ e $k_1 = 0,14$ e curva ajustada apresentou $R^2 = 0,997240$ e $Se^2 = 0,000792$.

Todas as curvas obtidas individualmente pelo modelo PBJ 3 apresentaram Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,99$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 < 0,01$). A Figura 48(a) mostra os pontos referentes aos dados de absorbâncias experimentais juntamente com as curvas ajustadas. Um gráfico das absorbâncias experimentais vs absorbâncias calculadas pode ser visto na Figura 48(b).

O erro médio global entre os valores de absorbâncias calculados através do modelo BPJ 3 e as absorbâncias obtidas experimentalmente foi determinado de acordo com a Equação 3.21. Na Figura 48(b) é possível verificar que os erros entre os valores de absorbância calculados e os obtidos experimentalmente estão, em sua grande maioria, dentro da faixa de $\pm 10\%$. O erro máximo foi de 11,95% e o erro médio para o conjunto de

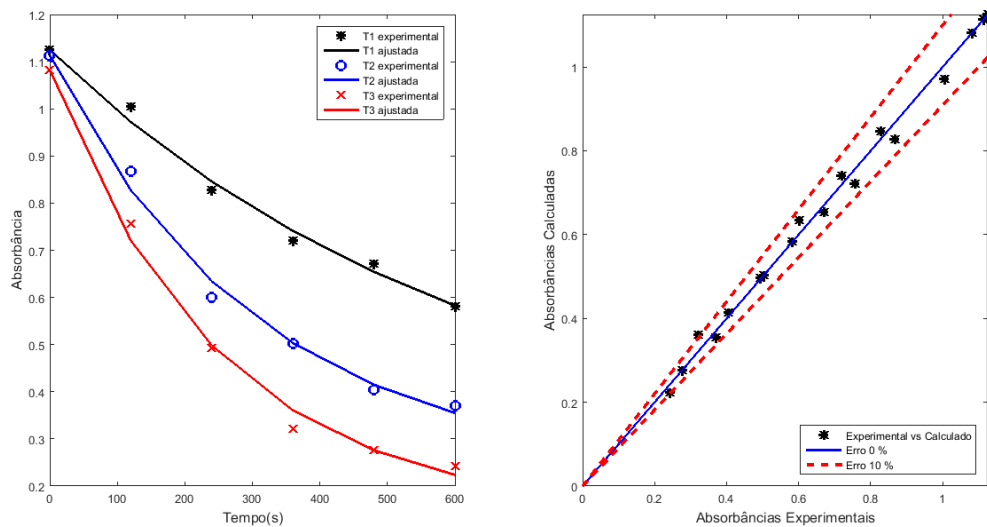


Figura 48 – Modelo BPJ 3: (a) Pontos Experimentais de Absorbância vs Tempo e curvas ajustadas. (b) Absorbâncias Experimentais vs Absorbâncias calculadas.

Fonte: Autoria Própria.

pontos ajustados individualmente de acordo com cada uma das três diferentes temperaturas foi de 2,94%.

Pode-se perceber que o erro apresentado pelo ajuste do modelo BPJ 3 é inferior ao erro referente ao modelo BPJ 2. Tal resultado corrobora para a existência do coeficiente de Arrhenius da equação do Modelo BPJ 3.

4.8 Resultados do Sistema de Controle

Durante modelamento matemático da cinética de clarificação do caldo, desenvolvido no capítulo 3, levou-se em consideração que o caldo estaria saturado de ozônio. Após a saturação do caldo, o ozônio injetado em excesso é, supostamente, desperdiçado.

Com o auxílio de um sensor de ozônio, posicionado acima do nível de caldo, e de um sistema eletrônico de monitoramento e controle, foi possível controlar o fornecimento de ozônio pelo equipamento gerador de maneira a minimizar a quantidade de ozônio excedente da reação mantendo, contudo, a solução de caldo de cana sempre saturada com ozônio.

Através do sistema de monitoramento, obteve-se curvas de absorbância em função do tempo e de três temperaturas distintas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$, para servir como parâmetro de ajuste dos coeficientes da equação matemática desenvolvida.

A seguir, os dados experimentais obtidos com o uso do sistema de controle serão apresentados.

4.8.1 Clarificação com Sistema de Controle

O gráfico apresentado na Figura 49 mostra as absorvâncias vs tempo para três temperaturas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$. Nesse experimento, o sistema de controle garantiu a saturação de ozônio sem que houvessem excessos.

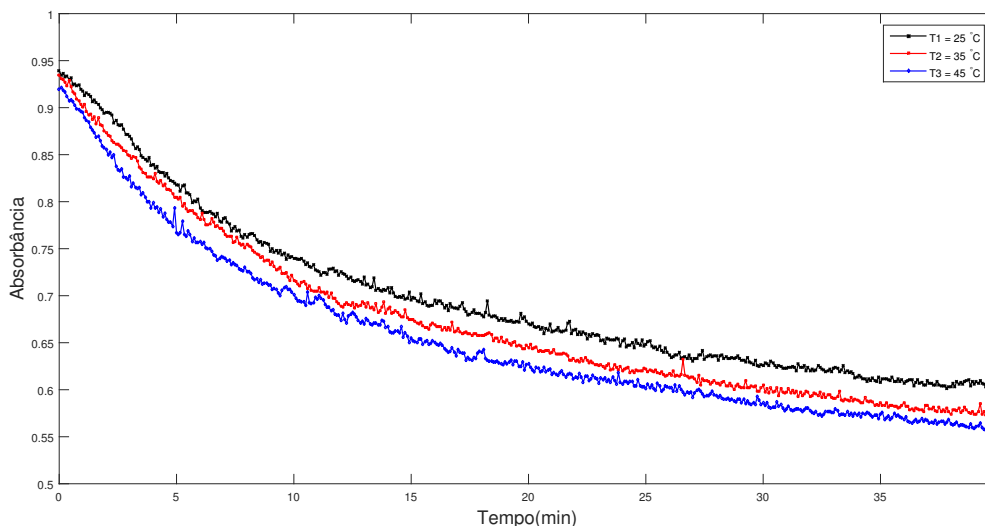


Figura 49 – Absorbância do caldo de cana em função da temperatura durante clarificação em reator batelada com sistema de controle de saturação de ozônio.

Fonte: Autoria Própria.

Pelo gráfico da Figura 49 pode-se notar que os dados de absorbância vs tempo apresentam um comportamento, aparentemente exponencial, decrescente que tende a valores diferentes dependendo da temperatura envolvida. Além disso, pode-se perceber que ela tende a valores diferentes de zero, o que leva a crer que o modelo BPJ 3 é o mais indicado para representar a cinética de clarificação.

4.8.2 Influência da Temperatura na Clarificação do Caldo

Algumas das moléculas orgânicas que auxiliam na coloração do caldo de cana-de-açúcar se degradam pela ação da temperatura. Por esse motivo, realizou-se um levantamento experimental de dados de absorbância em função do tempo e de três temperaturas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$ porém, sem a ação do ozônio. Tais dados são importantes para que se possa verificar qual a real influência somente do ozônio no processo de clarificação. O gráfico apresentado na Figura 50 mostra os resultados obtidos.

O gráfico da Figura 50 mostra que quanto maior a temperatura do caldo, maior é a degradação de cor. Possivelmente devido a componentes orgânicos que dão cor ao caldo. Além disso, pode-se notar que para a temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$ não ocorre praticamente nenhuma degradação na cor do caldo. Esse resultado é importante para definir-se uma

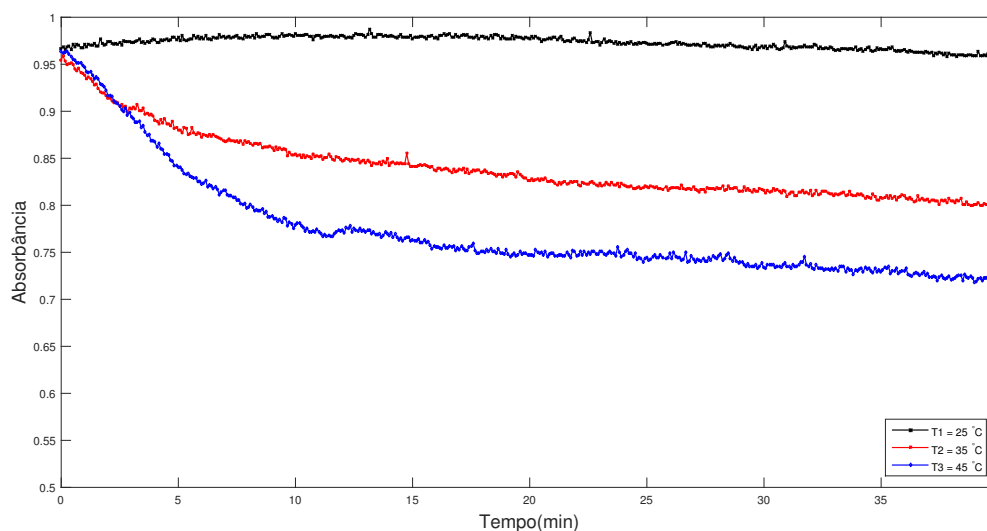


Figura 50 – Absorbância do caldo de cana somente em função da temperatura.
Fonte: Autoria Própria.

temperatura mínima, ideal, para o armazenamento e transporte do caldo durante os preparativos dos ensaios. Esse resultado vem a reforçar o fato do caldo ter sido mantido em ambiente refrigerado antes de ser submetido ao processo de clarificação.

4.8.3 Clarificação do Caldo de Cana Somente pela Ação do Ozônio

De posse dos dois dados experimentais obtidos anteriormente, um com ação do ozônio e da temperatura e outro somente com a ação da temperatura, foi possível se obter um gráfico com, supostamente, somente a ação do ozônio. O gráfico da Figura 51 mostra o resultado obtido para as temperaturas: $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$.

Analisando o gráfico da Figura 51 pode-se perceber que ocorreu uma "troca" de posição entre as curvas de temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$ e $T_3 = 45^\circ\text{C}$. Agora, a curva que produz maior clarificação é relativa à temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$. Uma possível explicação para este fato está na solubilidade do ozônio ser maior em baixas temperaturas.

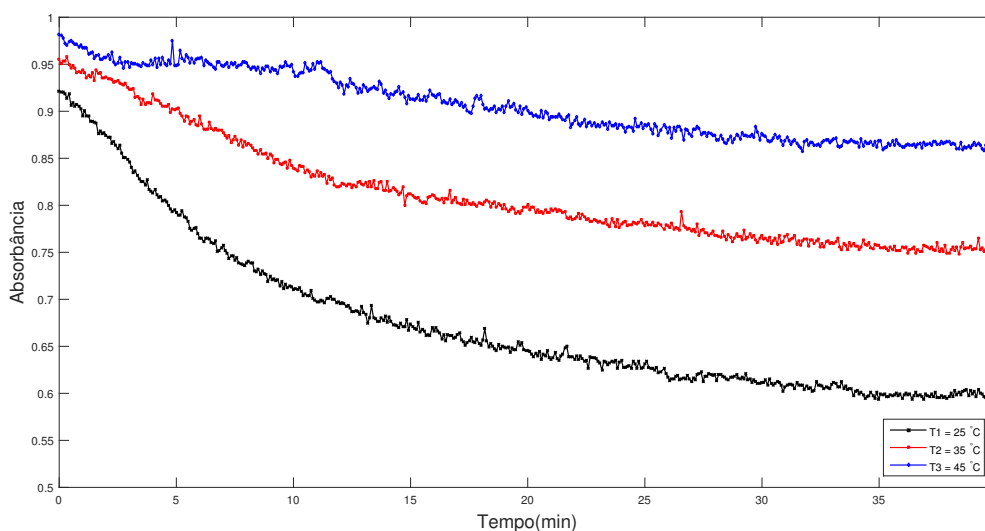


Figura 51 – Absorbância do caldo de cana somente em função da aplicação do ozônio.
Fonte: Autoria Própria.

4.9 Ajuste dos coeficientes do modelo BPJ 3 para clarificação somente com ozônio

Com os dados experimentais da Figura 51, que foram obtidos através da subtração dos dados de absorbância obtidos somente através da aplicação da temperatura (sem ozonização) pelos dados obtidos pela clarificação mediante aplicação de temperatura mais ozonização, ajustou-se os coeficientes do Modelo BPJ 3, representado pela equação 4.1, para as três temperaturas envolvidas. Para $T_1 = 25^\circ\text{C}$, foram obtidos os coeficiente $k' = 0,00163$ e $k_1 = 0,594$, e a curva ajustada apresentou Coeficiente de Determinação ($R^2 = 0,9978$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 = 0,0038$). Para $T_2 = 35^\circ\text{C}$, $k' = 0,00115$ e $k_1 = 0,738$ com $R^2 = 0,9962$ e $Se^2 = 0,0032$. E, para $T_3 = 45^\circ\text{C}$, $k' = 0,00052$ e $k_1 = 0,806$ com $R^2 = 0,9809$ e $Se^2 = 0,0058$.

As curvas obtidas pelo modelo PBJ 3 apresentaram Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,99$) e o Erro Padrão da Estimativa ($Se^2 < 0,01$) para as temperaturas $T_1 = 25^\circ\text{C}$ e $T_2 = 35^\circ\text{C}$, enquanto que para a temperatura $T_3 = 45^\circ\text{C}$ o Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,98$) ligeiramente inferior. A Figura 52(a) mostra os pontos referentes aos dados de absorbâncias experimentais juntamente com as curvas ajustadas. Um gráfico das absorbâncias experimentais vs absorbâncias calculadas pode ser visto na Figura 52(b).

O erro médio global entre os valores de absorbâncias calculados através do modelo BPJ 3 e as absorbâncias obtidas experimentalmente foi determinado de acordo com a Equação 3.21. Na Figura 52(b) é possível verificar que os erros entre os valores de absorbância calculados e os obtidos experimentalmente estão, em sua grande maioria, dentro da faixa de $\pm 3\%$. O erro máximo foi de 2,88% e o erro médio para o conjunto de

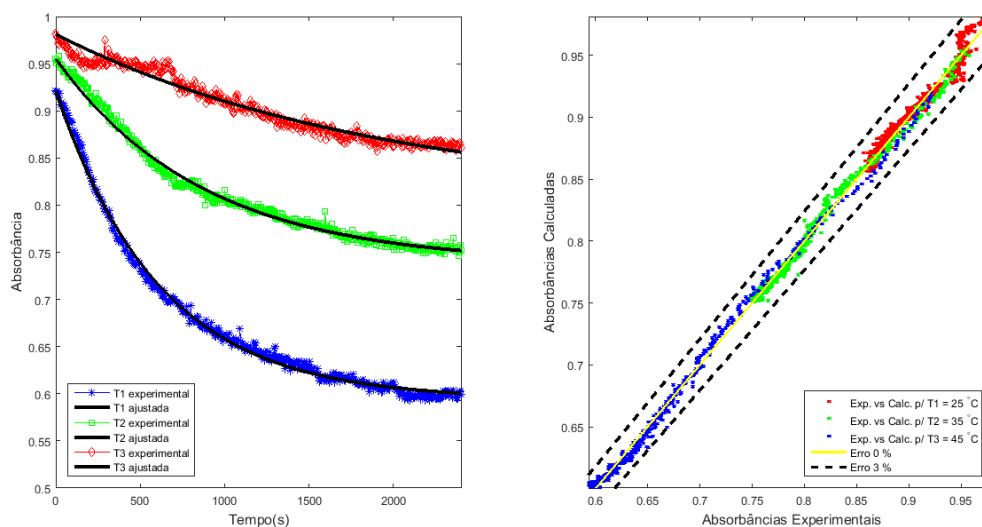


Figura 52 – Modelo BPJ 3: (a) Pontos Experimentais de Absorbância vs Tempo e curvas ajustadas. (b) Absorbâncias Experimentais vs Absorbâncias calculadas.

Fonte: Autoria Própria.

pontos ajustados individualmente de acordo com cada uma das três diferentes temperaturas foi de 0,58%.

4.10 Generalização do Modelo BPJ 3

O modelo BPJ 1, apesar de apresentar baixos valores de erro nos ajustes, é um modelo que pode apresentar valores diferentes para α (ordem da reação) numa mesma reação. Além disso, a presença de valores diferentes para o coeficiente k_a , que representa a constante de proporção entre a absorbância medida no caldo e a quantidade de pigmentos que dão cor ao caldo, também deveria ser constante para uma mesma condição de reação. Tais fatores levaram à opção pelo modelo PBJ 3, que é uma versão melhorada do modelo BPJ 2. O modelo BPJ 3, além de apresentar os valores mais baixos de erro global, é o que mantém a ordem da reação constante.

O erro médio global obtido mostra que o modelo BPJ 3 representa bem a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator do tipo batelada. Contudo, o modelo deve ser único para qualquer temperatura utilizada. Dessa forma, uma generalização do modelo BPJ 3 se faz necessária.

4.10.1 Coeficiente de Arrhenius: k'

Para que o modelo matemático BPJ 3 seja único para qualquer temperatura do caldo durante a clarificação por ozonização, o coeficiente $k' = kp.ko$, foi mantido constante,

reajustando-se novamente o coeficiente k_1 para as três temperaturas. Os resultados obtidos podem ser vistos no gráfico da Figura 53.

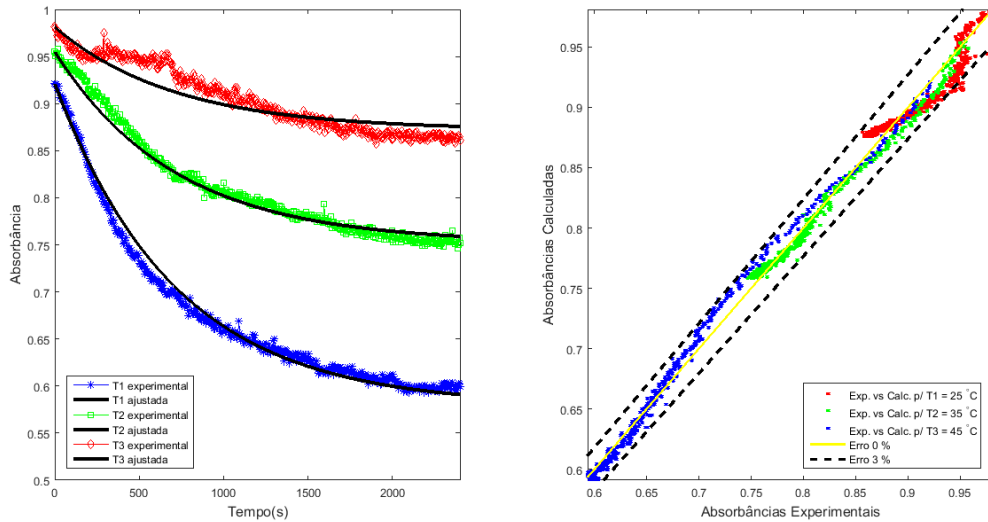


Figura 53 – Modelo BPJ 3: (a) Pontos Experimentais de Absorbância vs Tempo e curvas ajustadas. (b) Absorbâncias Experimentais vs Absorbâncias calculadas.

Fonte: Autoria Própria.

Os coeficientes obtidos para k_1 foram:

- Para $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $k_1 = 0,579$;
- Para $T_2 = 35^\circ\text{C}$, $k_1 = 0,752$;
- Para $T_3 = 45^\circ\text{C}$, $k_1 = 0,872$.

O erro máximo foi de 3,97% e o erro global foi de 0,99%. O que mostra que o modelo BPJ 3 representa bem a cinética de clarificação do caldo. Contudo, para finalizar o modelo, é preciso um ajuste do coeficiente k_1 .

4.10.2 Coeficiente de Arrhenius: k_1

Pelos dados de absorbância obtidos experimentalmente foi possível perceber que a velocidade de clarificação do caldo de cana-de-açúcar é dependente da temperatura. Arrhenius foi o primeiro cientista a reconhecer a dependência da constante de velocidade com a temperatura, através da expressão matemática 4.2. No modelo BPJ 3, utilizado neste trabalho, a constante que representa tal dependência é k_1 e que, portanto, será denominada coeficiente de Arrhenius.

$$k = Ca.e^{-Ea/R.T} \quad (4.2)$$

ou

$$\ln k = \ln C_a - \frac{E_a}{R.T} \quad (4.3)$$

em que:

k = Constante de velocidade;

C_a = Constante de Arrhenius ou fator pré-exponencial;

E_a = Energia de ativação;

R = Constante dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹);

T = Temperatura absoluta.

Dessa forma, traçando-se um gráfico de lnk vs 1/T foi possível se obter a constante de Arrhenius (C_a) e a energia de ativação (E_a) globais através dos coeficientes linear e angular da reta ajustada. Sendo o coeficiente linear igual a lnC_a e o coeficiente angular igual a -E_a/R.

Utilizando-se o logaritmo neperiano dos coeficientes obtidos para as curvas ajustadas anteriormente foi possível determinar, graficamente, C_a e E_a.

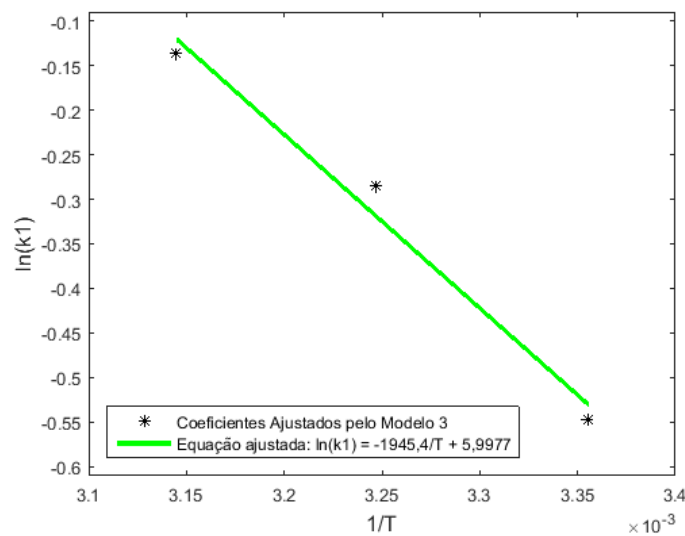


Figura 54 – Determinação do Coeficiente de Arrhenius e Energia de Ativação.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 54 mostra o gráfico lnk vs 1/T utilizado juntamente com a reta ajustada pelo *software* MATLAB.

A equação ajustada pelo MATLAB foi:

$$\ln k = -1945,4/T + 5,9977. \quad (4.4)$$

Comparando a equação 4.4 à equação 4.3 obteve-se -E_a/R = -1945,4 e lnC_a = 5,9977. Portanto, E_a = 16174,9 e C_a = 402,5.

Assim, o coeficiente k' foi substituído no modelo matemático pela equação 4.2 com $E_a = 16174,9$ e $C_a = 402,5$. Dessa forma, o modelo matemático generalizado resultou na equação 4.5.

4.10.3 Modelo Matemático Generalizado

Reescrevendo a equação do Modelo BPJ 3, inserindo E_a e C_a obtidos, o modelo matemático que representa a clarificação do caldo de cana mediante ozonização em reator batelada fica:

$$A_f = A_0 \cdot e^{-k' \cdot t} + C_a \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \cdot (1 - e^{-k' \cdot t}) \quad (4.5)$$

em que:

$$C_a = 16174,9;$$

$$E_a = 402,5;$$

$$R = 8,314.$$

4.10.3.1 Curvas obtidas pelo modelo PBJ 3 generalizado

As curvas obtidas com o modelo matemático generalizado podem ser vistas na Figura 55(a). As absorvâncias experimentais e as absorvâncias obtidas pelo modelo generalizado podem ser vistos na Figura 55(b).

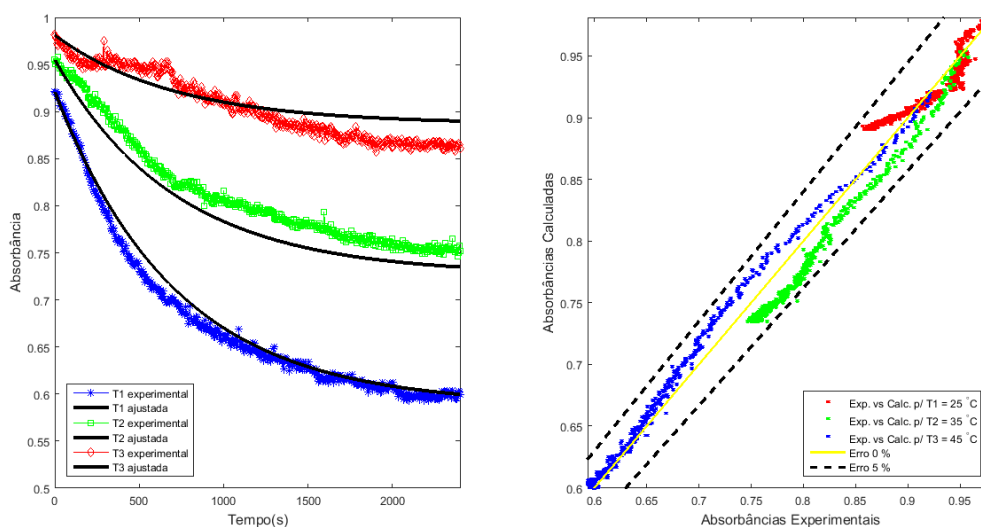


Figura 55 – (a) Pontos obtidos experimentalmente e curvas ajustadas pelo modelo matemático generalizado. (b) Absorvâncias experimentais vs Absorvâncias calculadas pelo modelo matemático generalizado.

Fonte: Autoria Própria.

Pela Figura 55(b) pode-se verificar que os erros entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente continuaram, em sua grande maioria, dentro da faixa de $\pm 5\%$. O erro máximo foi de 5,32% e o erro médio global, calculado após a generalização do modelo, foi de 1,77%.

4.11 Curva de Geração de Ozônio

A obtenção da curva de geração do gerador de ozônio é importante para a definição da quantidade de ozônio gerada em virtude da tensão aplicada. Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram realizados dois experimentos para o levantamento da curva de transferência do gerador: o primeiro durante os testes preliminares, no qual foram utilizadas tensões de 30 a 60 V, e um segundo, após o desenvolvimento do sistema de controle, no qual foram utilizadas tensões de 20 a 27,5 V.

4.11.1 Geração de Ozônio de 30 a 60V

Este ensaio foi realizado durante os testes preliminares e foi realizado em duplicata para 7 tensões distintas: 30 V, 35 V, 40 V, 45 V, 50 V, 55 V e 60 V. O primeiro ensaio foi realizado com o gerador frio e o segundo foi realizado com o gerador quente (após 15 minutos ligado). Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade de ozônio gerada em função da tensão aplicada de 30 a 60 V. Experimento realizado com duas células em paralelo com vazão de ar ajustada para 9 L/min em cada célula.

Tensão (V)	Amostra 1 $O_3(mg/min)$	Amostra 2 $O_3(mg/min)$	Média $O_3(mg/min)$
30	8,237	5,702	6,970
35	9,979	8,078	9,029
40	11,880	9,504	10,692
45	13,781	12,830	13,306
50	15,365	14,573	14,969
55	16,949	16,474	16,712
60	18,850	18,374	18,612

O gráfico da quantidade média de ozônio gerada em função da tensão aplicada, juntamente com a equação matemática de ajuste, pode ser visto na Figura 56.

Utilizando o *software* MATLAB, ajustou-se a função de produção de O_3 em função da Tensão (V) aplicada na célula do gerador de ozônio. Segue a equação 4.6.

$$P_{O_3} = 0,3898V - 4,6424 \quad (4.6)$$

em que:

P_{O_3} = Produção de ozônio (mg/min);

V = Tensão aplicada no gerador (entre 30 e 60 V).

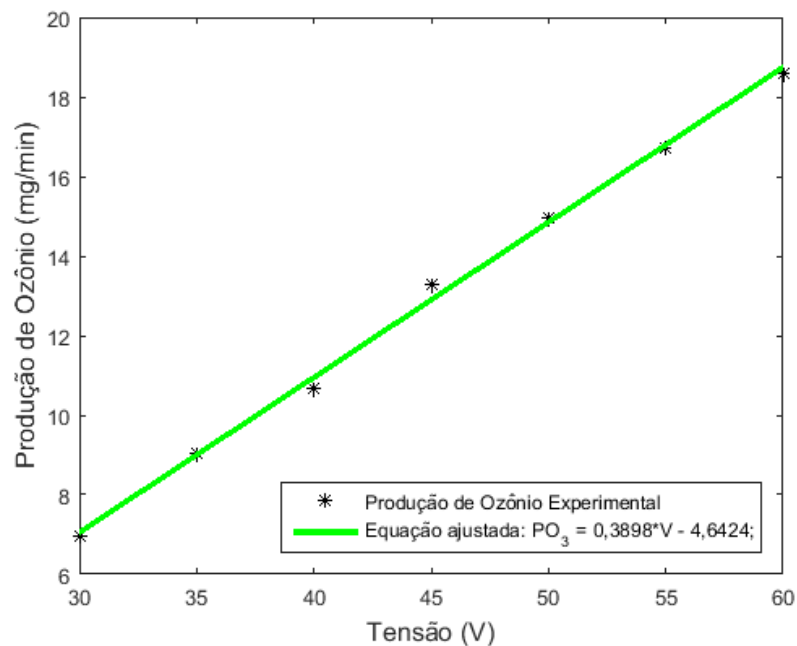


Figura 56 – Quantidade média de ozônio gerado em função da tensão aplicada.
Fonte: Autoria Própria.

4.11.2 Geração de Ozônio de 20 V a 27,5 V

Este ensaio foi realizado após a construção do sistema de controle, utilizando apenas uma célula e vazão de ar de 7 L/min. Ou seja, com as mesmas configurações utilizadas pelo sistema de controle. O gráfico apresentado na Figura 57 apresenta a curva de geração de ozônio para a temperatura de 25°C. Tal temperatura foi escolhida por ser a temperatura que demonstrou melhor eficiência na clarificação quando somente o ozônio foi levado em consideração.

Utilizando o *software* MATLAB, ajustou-se a função de produção de O_3 em função da Tensão (V) aplicada na célula do gerador de ozônio. Segue a equação 4.7.

$$P_{O_3} = 0,2746V - 5,251 \quad (4.7)$$

em que:

P_{O_3} = Produção de ozônio (mg/min);

V = Tensão aplicada no gerador (entre 20 e 27,5 V).

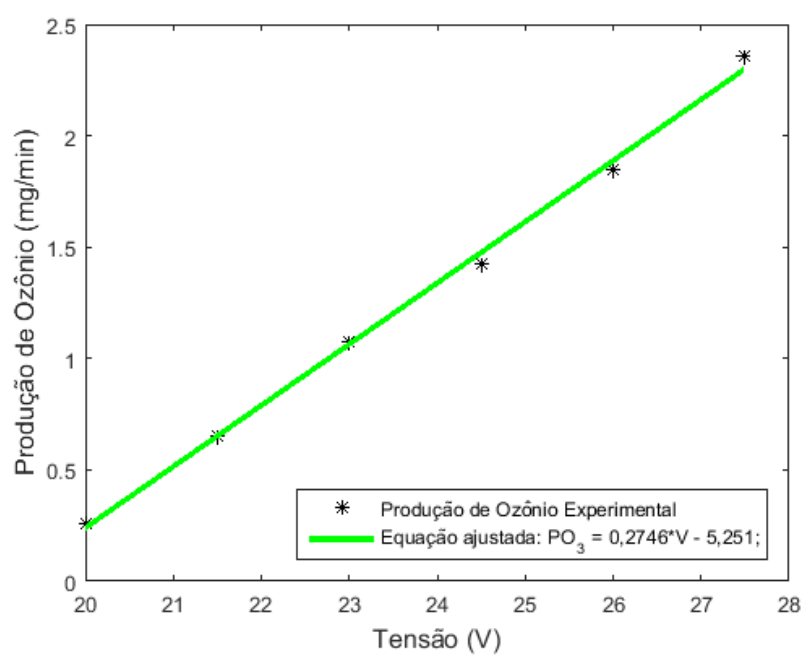


Figura 57 – Curva de geração de ozônio para a temperatura T_1 .
Fonte: Autoria Própria.

4.12 Ozônio Consumido em Função do Tempo

Durante os ensaios de clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando o sistema de aquisição e controle, todos os dados envolvidos no processo foram armazenados no banco de dados, inclusive a tensão aplicada a cada momento no gerador de ozônio. Dessa forma, com os dados de tensão aplicada no gerador, em conjunto com a curva de geração de ozônio em função da tensão aplicada no gerado, apresentada na Figura 57 é possível se obter a quantidade de ozônio consumida durante o processo.

Visto que, analisando-se somente a atuação do ozônio (descontando a ação da temperatura), o melhor rendimento aconteceu para a temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$, foi levantado um gráfico do ozônio consumido durante a clarificação utilizando o sistema de controle para essa temperatura. O resultado obtido pode ser visto na Figura 58.

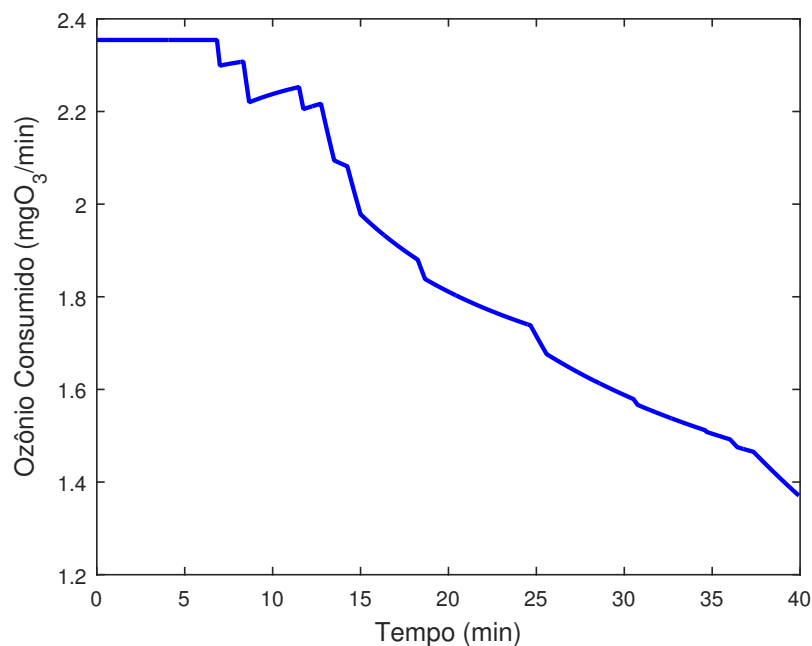


Figura 58 – Ozônio consumido ao longo do tempo para a temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$ com o uso do sistema de controle.

Fonte: Autoria Própria.

A área abaixo da curva representa a quantidade total de ozônio consumida durante o processo de clarificação. Pode-se notar que houve uma economia de ozônio se comparado com um sistema sem controle. O sistema sem controle apresentaria uma linha reta, entregando sempre a mesma quantidade de ozônio.

4.13 Cor do Caldo em Função do Ozônio Consumido por Unidade de Volume

Com os dados apresentados no gráfico da Figura 58 foi possível criar um gráfico da cor do caldo em função do ozônio consumido na reação por unidade de volume do caldo. A cor do caldo foi obtida segundo a Equação 2.2, considerando o comprimento interno da cubeta igual a 1 cm e a concentração de sacarose açúcarada da solução igual a 30 g/L. A Figura 59 mostra o resultado obtido. É importante lembrar que os experimentos foram realizados com caldo diluído em 20 %.

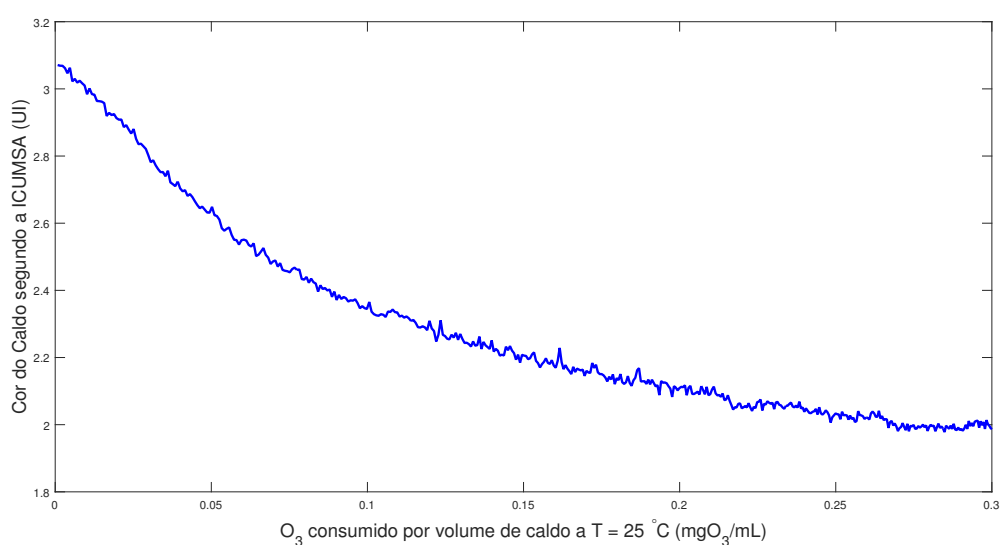


Figura 59 – Cor do caldo em função do ozônio consumido por unidade de volume para a temperatura $T_1 = 25^\circ\text{C}$.
Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados no gráfico da Figura 59 possibilitam a extrapolação de valores para outras escalas, determinando, por exemplo, a quantidade de ozônio necessária para reduzir a cor de um volume pré determinado de caldo.

5 Conclusões

Os resultados dos testes preliminares obtidos confirmaram que o ozônio é, sim, capaz de clarificar o caldo de cana-de-açúcar em reator do tipo batelada sem incorrer na inversão de sacarose. Além disso, os dados de consumo de ozônio em função da clarificação do caldo por unidade de volume apresentados neste trabalho são de suma importância para um futuro estudo de viabilidade técnica e financeira, podendo fazer com que a ozonização se torne uma alternativa a ser considerada na substituição da sulfitação no processo comumente utilizado pelas indústrias sucroalcooleiras.

Os levantamentos de dados experimentais realizados, respeitando as premissas impostas durante a fase de modelagem matemática possibilitaram que os ajustes dos coeficientes fossem obtidos. O Modelo Matemático apresentado neste trabalho com o nome de Modelo BPJ3, com melhor ajuste, foi generalizado e, com erro médio global de 1,77%, mostrou representar bem a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator do tipo batelada para as temperaturas envolvidas. Também foi possível concluir, com os resultados obtidos neste trabalho, que a clarificação do caldo de cana depende da temperatura e que o ozônio possui maior rendimento em temperaturas mais baixas.

Conclui-se, ainda, que o sistema construído, além de ter possibilitado o controle dos excessos de ozônio previstos durante a modelagem matemática da cinética de clarificação do caldo de cana, torna possível a análise futura dos dados armazenados, podendo ser utilizado na continuidade dos trabalhos nesta área.

6 Propostas de Trabalhos Futuros

Sabe-se que o conhecimento científico é construído através de gerações por meio da publicação e continuação de trabalhos. Todo trabalho pode receber melhorias ou ter uma continuação. A seguir, seguem algumas propostas de trabalhos futuros que podem ser realizados com relação ao presente trabalho.

6.1 Melhoria do Sistema de Controle

Através da aquisição de um sensor de ozônio com melhor tempo de resposta e um maior fundo de escala é possível se obter uma solução melhor e mais elegante para o sistema de controle de saturação de ozônio, obtendo melhores curvas de clarificação e melhorando o ajuste das curvas.

6.2 Melhoria no Modelo Matemático

O modelo matemático apresentado mostrou representar bem a cinética de clarificação do caldo de cana-de-açúcar mediante ozonização em reator do tipo batelada. Contudo, algumas questões podem ser melhoradas. A primeira delas é em decorrência do início da curva. O modelo não prevê o primeiro ponto de inflexão da curva de clarificação por ter sido desenvolvida considerando o caldo sempre saturado. Contudo, existe um certo tempo para que o caldo atinja a saturação e, provavelmente, isso pode explicar o primeiro ponto de inflexão da curva.

6.3 Tratamento de Temperatura após Ozonização

Visto que, tanto a temperatura, quanto a ozonização são responsáveis pela clarificação do caldo de cana-de-açúcar, um estudo pode ser feito ozonizando-se a baixa temperatura e posteriormente submetendo o caldo a altas temperaturas.

6.4 Determinação da Ordem de Reação referente ao Ozônio

O presente estudo foi desenvolvido considerando a solução de caldo de cana-de-açúcar sempre saturada com ozônio. Contudo, um novo estudo pode ser realizado considerando a ordem de reação referente à concentração de ozônio.

6.5 Estudo de otimização

Tendo em vista que a velocidade da reação é maior quanto maior for a quantidade de ozônio aplicada ao caldo, um estudo de otimização visando estabelecer um ponto ótimo entre tempo de clarificação, eficiência energética, custo de operação e impacto ambiental pode ser realizado.

Referências

- ADDAD, M. A. *Comportamento de componentes bioquímicos do sangue em equinos submetidos à ozonioterapia*. [S.l.]: Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., 2009. Citado na página 20.
- AGRA-NET. *F.O. Licht's International Sugar & Sweetener Report*. 2014. Disponível em: <<http://www.agra-net.com/portal2/showservice.jsp?servicename=as044>>. Citado na página 4.
- ALVEZ, G. E. S. *Efeitos do ozônio nas lesões de reperfusão do jejuno em equinos*. [S.l.]: Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., 2004. Citado na página 20.
- ARAUJO, F. A. D. de. *Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação*. 2007. Citado na página 1.
- ARMAROLI, J. G. *Nova abordagem de ozonizadores para tratamento de água de esgoto por descarga corona*. São Carlos - SP: [s.n.], 2007. Citado na página 17.
- Armazém Componentes. *LENTE POWER LED 1/3/5W*. 2016. Disponível em: <<http://armazemcomponentes.com.br/site/inicio/55-lente-1-3-5w.html>>. Acesso em: 04.12.2016. Citado na página 43.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J. de; GODINHO, O. E. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3. ed. São Paulo: Edgard Bluncher e Instituto Mauá de Tecnologia, 2001. Citado na página 32.
- BIOMERCADO, N. S. *Você conhece a diferença entre os vários tipos de açúcar de cana? Existe um tipo mais saudável?* 2016. Disponível em: <<https://biomercadobrasil.com.br/acucar-de-cana-quem-ve-cara-deve-ver-conteudo/>>. Acesso em: 04.12.2016. Citado na página 13.
- BIOSEV. *Setor Sucroalcooleiro*. 2014. Disponível em: <http://ri.biosev.com/biosev/web/conteudo_pt.asp?idioma=0&conta=28&tipo=30884>. Citado na página 4.
- BONALDO, J. P. *Conversores para Alimentação de Células Geradoras de Ozônio*. Campinas - SP: [s.n.], 2010. Citado na página 17.
- BRAZ, H. *Garapa boa deve vir de cana apropriada*. São Paulo - SP: Suplemento Agrícola - O Estado de São Paulo, 2003. Citado na página 4.
- CARDOSO, C. C. *Avaliação microbiológica de um processo de sanificação de galões de água com a utilização de ozônio*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas - SP, 2003. Citado na página 19.
- CARVALHO, F. de. *Branqueamento com ozônio em PH neutro – Um novo conceito*. Santa Maria - SC: Ciência Florestal, 2006. Citado na página 19.
- CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N.; RAI, V. *Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation*. USA, 2008. Citado na página 9.

- CHAO, I. R. S. *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. São Paulo - SP: [s.n.], 2006. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- CHIATTONE, e. a. P. V. *Aplicação do Ozônio na Indústria de Alimentos*. Araraquara - SP: Alim. Nutr., 2008. Citado na página 19.
- COCA, M. et al. *Study of coloured components formed in sugar beet processing*. [S.l.]: Food Chemistry v.86, 2004. Citado na página 9.
- Comunidade do Hardware. *Fonte de Corrente de 350 mA*. 2016. Disponível em: <<http://www.hardware.com.br/comunidade/driver-led/1122512/>>. Acesso em: 04.12.2016. Citado na página 43.
- CONAB. *Acompanhamento da Safra Brasileira - Monitoramento agrícola - Cana-de-açúcar - V. 2 - SAFRA 2015/16 - N.4 - Quarto levantamento*. Brasília - DF, 2016. Citado na página 4.
- COPERSUCAR. *Manual de Clarificação*. Usina Santa Terezinha, Iguatemi - PR, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 9, 10 e 24.
- CTC, C. de T. C. *Manual de Controle Químico da Fabricação de Açúcar*. Fazenda Santo Antonio, Piracicaba - SP, 2005. Citado na página 89.
- DALLAS. *Programmable Resolution 1-Wire® Digital Thermometer*. [S.l.], 2016. Disponível em: <www.dalsemi.com>. Citado na página 38.
- FERNANDES, A. C. *Atualidades*. [S.l.]: STAB, 1999. Citado na página 9.
- FILIPEFLOP. *Sensor de Cor RGB TCS34725 com Filtro IR*. 2016. Disponível em: <<http://www.filipeflop.com/pd-13aa53-sensor-de-cor-rgb-tcs34725-com-filtro-ir.html>>. Acesso em: 04.12.2016. Citado na página 44.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. Citado na página 25.
- Fundação Portuguesa de Cardiologia. *Os Açúcares - Parte I*. 2016. Disponível em: <<http://www.fpcardiologia.pt/os-acucares-parte/>>. Acesso em: 07.12.2016. Citado na página 3.
- GILLET, T. R. *Color and colored nonsugars*. Amsterdam: Elsevier Publishing Co, 1953. Citado na página 9.
- GODSHALL, A. M. *Phenolic content of maturing sugar cane*. [S.l.]: International Sugar Journal v.90 n. 1069, 1988. Citado na página 9.
- HONIG, P. *Principles of sugar technology*. New York: Elsevier Publishing Company, 1953. Citado na página 9.
- HUGOT, E. *Manual de Engenharia Açucareira*. São Paulo - SP, 1977. Citado na página 15.
- INMETRO, I. N. de Metrologia Qualidade e T. *Informação ao Consumidor - Açúcar*. 2016. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/>>. Acesso em: 07.12.2016. Citado na página 3.

ITAMARATI, U. *A Origem do Açúcar*. 2016. Disponível em: <http://www.acucaritamarati.com.br/textos/origem_acucar.htm>. Citado na página 1.

JUSBRAZIL. *Uso de enxofre para clarear açúcar poderá ser proibido*. 2014. Disponível em: <<http://cd.jusbrasil.com.br/noticias/2084372/uso-de-enxofre-para-clarear-acucar-podera-ser-proibido>>. Citado na página 4.

LAKE, J. C. *Efeito terapêutico da aplicação intra-ocular de ozônio em modelo experimental de endoftalmite por Staphylococcus epidermidis em coelhos*. [S.l.]: Arq. Bras. Oftalmol., 2004. Citado na página 19.

MACHADO, F. de B. P. *Brasil, a doce terra*. 2016. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=993>>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 3.

MACHADO, J. *Açúcar branco, mas sem enxofre*. 2010. Disponível em: <<http://www.jallesmachado.com.br/saladeimprensa/2010/04/acucar-branco-mas-sem-enxofre/>>. Citado na página 6.

MAIA, J. L. C. E. P. *Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio*. Viçosa - MG: Revista Árvore, 2003. Citado na página 19.

Ministério da Agricultura. *Cana-de-açúcar*. 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Citado na página 4.

Ministério da Agricultura. *Exportação de Cana-de-açúcar*. 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/exportacao>>. Acesso em: 07.12.2016. Citado na página 4.

NOVO, E. *Clarificação de xarope por flotação*. Rio de Janeiro - RJ, 2008. Citado na página 12.

OETTERER, M. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Barueri - SP: Manole, 2006. Citado na página 8.

ONU, O. das N. U. *Relatório das Nações Unidas*. 2016. Disponível em: <<http://www.unric.org/pt/actualidade/31160-relatorio-das-nacoes-unidas-estimaque-a-populacao-mundial-alcance-os-96-mil-milhoes-em-2050>>. Acesso em: 07.12.2016. Citado na página 3.

PAYNE, J. H. *Operações unitárias na produção de açúcar de cana*. São Paulo - SP: Nobe: STAB, 1989. Citado na página 8.

PIRES, A. J. et al. *Diferenças entre os processos de clarificação de caldo de cana-de-açúcar para a produção de açúcar branco*. Monografia (TCC) — Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Viradouro - SP, 2012. Citado na página 15.

PONCE, e. a. Adriana dos R. *Características físico-químicas e microbiológicas de morango minimamente processado*. Campinas - SP: Alim. Nutr., 2009. Citado na página 19.

RIBEIRO, P. *PL-6639/09*. 2009. Disponível em: <<http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=464804>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.

- ROHATGI, M. *Sulphur-free sugar with health benefits a reality*. 2016. Disponível em: <<http://timesofindia.indiatimes.com/life-style/health-fitness/health-news/Sulphur-free-sugar-with-health-benefits-a-reality/articleshow/50529297.cms>>. Citado na página 5.
- ROSSISTER, B. T. *Chemical Reviews*. [S.l.], 1992. Citado na página 8.
- ROZADO, A. F. *Aplicação de ozônio contra Sitophilus zeamais e Tribolium castaneum em milho armazenado*. [S.l.]: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2008. Citado na página 19.
- RUBIN, M. B. *The History of Ozone. The Schönbein Period, 1839-1868*. [S.l.]: Technion-Israel Institute of Technology, 2001. Citado na página 16.
- SCHIAVON, G. J. *Modelagem, Desenvolvimento e Análise de um Sistema Gerador de Ozônio operando em Alta Frequência com Controlador Digital de Sinais*. Tese (Doutorado) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 6, 35 e 57.
- SCHIAVON, G. J. et al. *Design and Analysis of an Ozone Generator System Operating at High Frequency with Digital Signal Controller*. 2012. Disponível em: <<http://www.revista.unisal.br/sj/index.php/123/article/view/193>>. Citado na página 18.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. *Phenolics in food and nutraceuticals*. Boca Raton: CRC Press, 2004. Citado na página 9.
- INPI. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. Raimundo Nonato Coelho Siltón. *Processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar por ozonização*. 2007. PI 0505003-0 A, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 15.
- SNYDER, C. H. *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*. USA: John Wiley & Sons, 1995. Citado na página 8.
- SOUZA, J. *Estudo da eficiência de alguns polielitrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana*. Piracicaba: [s.n.], 1988. Citado na página 14.
- SOUZA, J. B. de. *Avaliação de métodos para desinfecção de água, empregando cloro, ácido peracético, ozônio e o processo de desinfecção combinado ozônio/cloro*. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2006. Citado na página 17.
- SOUZA, R. G. *História do Açúcar*. 2016. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/curiosidades/historias-acucar.htm>>. Citado na página 1.
- SPENCER, C. L. *Manual del azúcar de caña*. Barcelona, 1967. Citado na página 9.
- STUPIELLO, J. P. *A cana-de-açúcar como matéria-prima*. Campinas: Fundação Cargill: Cana-de-açúcar: cultivo e utilização, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 8.
- TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H. P.; TOLEDO, M. C. de F. *Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. [S.l.]: Ciência e Tecnologia de Alimentos v.27, 2007. Citado na página 14.

VELANO, H. E. *Avaliação in vitro da atividade antibacteriana da água ozonizada frente ao Staphylococcus aureus*. [S.l.]: Pesqui. Odontol. Bras., 2001. Citado na página 19.

VENTORIM, G. *Branqueamento ECF e TCF de celulose de fibras secundárias*. Santa Maria - SC: Ciência Florestal, 1999. Citado na página 19.

VIG, S. *Indian scientists develop sulphur free sugar*. 2009. Disponível em: <<http://timesofindia.indiatimes.com/city/kanpur/Indian-scientists-develop-sulphur-free-sugar/articleshow/5110512.cms>>. Citado na página 5.

VILA, F. C. *Identificação dos flavonóides com atividade antioxidante da cana-de-açúcar sacharum officinarum L*. São Carlos - SP: [s.n.], 2006. Citado na página 9.

VRECHI, M. P. et al. Determinação da vazão de ozônio produzida por um gerador de ozônio automatizado. 2007. Citado na página 31.

WINSEN MQ-131. *Ozone Gas Sensor Model: MQ131 Low Concentration*. 1.3. ed. WINSEN, 2014. Disponível em: <www.winsen-sensor.com>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

APÊNDICE A – Análises Laboratoriais

Todas as análises laboratoriais foram realizadas no laboratório da Usina Santa Terezinha no município de Iguatemi-PR com supervisão do Engenheiro responsável: Milton Rogério Pereira. As análises seguiram a metodologia descrita no Manual de Controle Químico da Fabricação de Açúcar desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Canavieira. (CTC, 2005)

A.1 Brix

O índice de refração de uma solução de sacarose é uma medida do teor de sacarose, e seu conceito é estendido para indicar sólidos solúveis ou Brix em soluções impuras, que é denominado Brix refratométrico.

Os resultados do Brix refratométrico são mais próximos dos sólidos reais dissolvidos porque é menos afetado pelos sólidos suspensos no caldo ou méis que o Brix aerométrico. Além do mais, o índice de refração varia pouco com a adição de impurezas, e não é afetado pela tensão superficial.

Materiais

- Refratômetro ótico ou digital com correção a 20°C;
- Banho de água com refrigeração (opcional);
- Béquer, 250 mL;
- Funil sem haste, ϕ 100 mm;
- Pisseta, 250 mL;
- Bastão plástico;
- Lenço de papel fino e absorvente;
- Algodão.

Técnica

- Filtrar cerca de 50 mL de caldo em algodão, desprezando-se os primeiros 10 mL do filtrado;

- Limpar os prismas do refratômetro com água destilada e enxugar com papel absorvente;
- Com auxílio do bastão plástico colocar algumas gotas do filtrado sobre o prisma;
- Aguardar alguns segundos para que a temperatura da amostra atinja a temperatura dos prismas;
- Anotar a leitura como Brix.

A.2 Pol

O teor de sacarose em uma solução açucarada pode ser determinado com suficiente precisão pela medição do ângulo de rotação do plano de vibração da luz polarizada. O valor obtido é considerado como um valor aproximado do teor de sacarose (pol) em virtude da presença de impurezas que afetam o resultado. Pol é então, a porcentagem, em peso, de sacarose aparente contida em uma solução açucarada.

Materiais

- Sacarímetro automático, peso normal 26,00 g;
- Tubo de polarização, $200 \pm 0,02$ mm;
- Agitador magnético (opcional);
- Funil sem haste, ϕ 120 mm;
- Proveta sem graduação, base expandida com ϕ 50 x 125 mm;
- Béquer, 250 mL;
- Bastão de vidro ou plástico;
- Papel de filtro qualitativo, ϕ 180 mm.

Reagente

- Mistura de clarificante - Cloreto de Alumínio;

Técnica

- Separar cerca de 200 mL de caldo e adicionar de 8 a 10 g da mistura clarificante e agitar;
- Filtrar sobre papel de filtro, dobrado em pregas, colocando no funil sobre a proveta;

- Desprezar os primeiros 25 mL do filtrado;
- Com o filtrado, límpido, lavar o tubo de polarização, 3 vezes e encher o mesmo, evitando a formação de bolhas;
- Fazer a leitura sacarimétrica (LAI) e anotar.

Cálculo

A leitura sacarimétrica com Cloreto de Alumínio deve ser transformada em leitura equivalente ao Subacetato de Chumbo através da expressão:

$$LPb = 1,0078 * LAI + 0,0444$$

onde:

LPb = Leitura sacarimétrica equivalente ao subacetato de chumbo;

LAI = Leitura sacarimétrica com cloreto de alumínio.

$$Pol\%caldo = LPb * FatordePol$$

O Fator de Pol é obtido em função do Brix.

A.3 Açúcares Redutores (AR)

O teor de açúcares é determinado usando o método de Lane & Eynon, fundamentado na redução dos íons cúpricos em cuprosos, tendo como indicador do ponto final azul de metileno. O cálcio, sacarose e outras substâncias que reduzem o cobre, influenciam o resultado final da análise, bem como, o tempo da solução atingir a ebulição e a padronização da solução de Fehling.

Assim, as condições utilizadas devem ser mantidas constantes em todas as análises, para que os resultados sejam consistentes e apresentem variações mínimas entre as repetições.

O método Lane & Eynon é adequado para amostras contendo entre 0,15 a 2,35% de açúcares redutores, o que abrange todos os materiais em processo, com ou sem diluição prévia.

Materiais

- Bureta de Mohr, 50 mL;
- Balão volumétrico, 100 e 200 mL;

- Pipeta volumétrica, 10, 20, 25 e 50 mL;
- Pipeta graduada, 5 mL;
- Erlenmeyer, 250 mL;
- Funil sem haste, ϕ 100 mm;
- Béquer, 250 mL;
- Pérolas de vidro;
- Tela de ferro galvanizado com centro de amianto medindo 200 x 200 mm;
- Tripé de ferro;
- Haste de ferro com base e suporte para bureta;
- Pinça de Mohr;
- Bico de gás, tipo Mecker, ou aquecedor elétrico com regulagem de aquecimento;
- Cronômetro;
- Algodão.

Reagentes

- Solução de Fehling A;
- Solução de Fehling B;
- Solução de azul de metileno, 1 %;
- Solução de EDTA, 4 %;
- Solução de açúcar invertido, 1 % e 0,2 %.

Técnica

- Filtrar a amostra de caldo misto em algodão para eliminar as partículas em suspensão;
- Diluir a amostra em volume ou peso, visando consumir na titulação um volume em torno de 35 mL, de maneira a reduzir os erros de análise;
- No quadro a seguir indicam-se algumas diluições que podem ser realizadas;
- A quantidade de EDTA deve ser adicionada antes de completar o volume de 100 mL;

Volume de Caldo (mL)	Volume de Solução EDTA (mL)	Fator de Diluição (f)
10	2	10
20	4	5
25	5	4
50	10	2

- Lavar a bureta com a solução antes de encher e ajustar a zero;
- Transferir com auxílio de pipetas volumétricas para erlenmeyer de 250 mL, 5 mL da solução de Fehling B e 5 mL da solução de Fehling A;
- Colocar algumas pérolas de vidro;
- Adicionar da bureta 15 mL da solução e aquecer a mistura até ebulição, o que deve ser conseguido em 2,5 min;
- Se não ocorrer mudança de cor na solução, indicando que o licor de Fehling não foi reduzido, deve-se adicionar mais solução da bureta até que a cor original desapareça;
- Adicionar 3 a 4 gotas de azul de metileno e continuar a titulação até que a cor azul desapareça tornando-se a mistura vermelho tijolo;
- Anotar o volume gasto (V') como um valor aproximado da titulação;
- Repetir as mesmas operações adicionando no erlenmeyer além do licor de Fehling, o volume da solução consumido na titulação anterior menos 1 mL ($V'-1$);
- Aquecer a mistura até ebulição e então cronometrar exatamente 2 min., mantendo o líquido em ebulição constante;
- Adicionar 3 a 4 gotas de solução de azul de metileno;
- Completar a titulação, adicionando a solução gota a gota, até completa eliminação da cor azul; (O tempo total desde o início da ebulição até o final da titulação deve ser de 3 min;)
- Anotar o volume gasto na bureta e corrigi-lo com o fator de licor de Fehling anotando-o como V .

Observações

- O volume de solução necessário para a completa titulação é inversamente proporcional ao teor de açúcares redutores presentes na mesma;
- Não deixar escorrer a solução ou o indicador pela parede do erlenmeyer;

- Adicionar sempre a solução A sobre a solução B;
- O licor de Fehling pode ser preparado em quantidade suficiente para realizar as análises diárias, misturando-se volumes iguais das soluções A e B;
- A diferença entre duas titulações não deve ser maior que 0,2 mL, caso contrário, repetir a análise;
- Não clarificar a amostra a ser analisada com subacetato de chumbo ou outro agente clarificante, evitando precipitação de açúcares redutores da solução.

Cálculo

A porcentagem de açúcares redutores pode ser obtida por diluição da amostra em volume ou em peso utilizando-se as fórmulas abaixo exemplificadas.

Diluição em Volume

$$AR(\%) = \frac{f * t}{V * me}$$

onde:

f = fator de diluição;

V = volume gasto corrigido;

me = massa específica do caldo, dada por:

$$me = 0,00431 * Brix + 0,99367$$

onde:

Brix = Brix % caldo, expressão válida para $9 \leq Brix \leq 23$.

t = fator que considera a influência da sacarose na análise, dado por:

$$t = 5,2096 - 0,2625 * \sqrt[3]{0,26 * LPb * V/500}$$

onde:

L = leitura sacarimétrica do caldo (LPb);

V = volume gasto corrigido.

Diluição em Peso

$$AR(\%) = \frac{100 * t}{V * m}$$

onde:

V = volume gasto corrigido;

m = massa de caldo em 100 mL da solução a titular;

$$t = 5,2096 - 0,2625 * \sqrt[3]{s}.$$

onde:

$$s = \frac{m * S\% * V}{10.000}$$

onde:

S = quantidade de sacarose contida na amostra;

V = volume gasto corrigido.

A.4 Açúcares Redutores Totais (ART)

A análise de açúcares redutores totais compreende a medida da sacarose invertida por meio ácido mais os açúcares redutores originais na amostra.

O método empregado é o de Lane & Eynon após inversão ácida em condições definidas.

Materiais

- Balança de precisão, legibilidade 0,01 g;
- Banho-maria com aquecimento;
- Bureta de Mohr, 50 mL;
- Balão volumétrico, 100 e 200 mL;
- Pipeta volumétrica, 10, 20, 25, 50 e 100 mL;
- Pipeta graduada, 5 e 10 mL;
- Erlenmeyer, 250 mL;
- Béquer, 250 mL;
- Funil sem haste, 100 mm;
- Pérolas de vidro;

- Termômetro, 0 a 100°C, divisão de 1°C;
- Tela de ferro galvanizado com centro de amianto, 200 x 200 mm;
- Tripé de ferro;
- Haste de ferro com base e suporte para bureta;
- Pinça de Mohr;
- Bico de gás, tipo Mecker ou aquecedor elétrico com regulagem de aquecimento;
- Cronômetro;
- Algodão.

Reagentes

- Solução de Fehling A;
- Solução de Fehling B;
- Solução de azul de metileno, 1 %;
- Solução de ácido clorídrico 6,34 N (24,85 °Brix);
- Solução de hidróxido de sódio 20 %;
- Solução de EDTA, 4 %;
- Solução de açúcar invertido, 1 % e 0,2 %;
- Solução indicadora de fenolftaleína 1 %;
- Solução de ácido clorídrico 0,5 N;
- Solução de hidróxido de sódio 1 N.

Técnica

- Pesar 25,0 g do caldo previamente filtrado em algodão e transferir quantitativamente para o balão volumétrico de 200 mL;
- Adicionar 5 mL da solução de EDTA 4 %, completar o volume e homogeneizar;
- Pipetar 20 mL para outro balão volumétrico de 200 mL e adicionar água destilada suficiente para cobrir o bulbo do termômetro introduzido no balão e aquecer em banho-maria até atingir 65°C;

- Retirar do banho-maria e adicionar 10 mL de ácido clorídrico 6,34 N, ao mesmo tempo que se retira o termômetro;
- Agitar o balão com movimentos rotatórios e deixar em repouso por 30 min.;
- Adicionar 3 a 4 gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1 % e sob agitação;
- Adicionar lentamente solução de hidróxido de sódio 20 % até leve coloração rósea, a qual deverá ser posteriormente eliminada pela adição de 1 ou 2 gotas de solução de ácido clorídrico 0,5 N;
- Resfriar, completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- Lavar a bureta com a solução, antes de enchê-la e acertar o zero;
- Pipetar 10 mL de licor de Fehling para um erlenmeyer de 250 mL;
- Colocar algumas pérolas de vidro;
- Adicionar da bureta de 20 mL da solução e aquecer a mistura até a ebulição, o que deve ser conseguido em 2,5 min.;
- Se não ocorrer mudanças na cor da solução, indicando que o licor de Fehling não foi reduzido, deve-se continuar a adição de solução até que a cor original desapareça;
- Adicionar 3 a 4 gotas da solução de azul de metileno e continuar a titulação até que a cor azul desapareça tornando-se vermelho tijolo;
- Anotar o volume gasto (V') como um valor aproximado da titulação;
- Repetir a titulação adicionando no erlenmeyer, além do licor de Fehling, o volume da solução consumido na titulação anterior menos 1 mL ($V'-1$);
- Aquecer a mistura até ebulição e então cronometrar exatamente 2 min., mantendo o líquido em ebulição constante;
- Adicionar 3 a 4 gotas de azul de metileno e continuar a titulação, adicionando a solução da bureta gota a gota, até completa eliminação da cor azul; (tempo total, desde o início da ebulição, até o final da titulação deve ser de 3 min.)
- Anotar o volume gasto e corrigi-lo com o fator do licor de Fehling, anotando-o como V.

Observações

- O volume de solução necessário para a completa titulação é inversamente proporcional ao teor de açúcares redutores presentes na mesma;

- Não deixar escorrer a solução ou o indicador pela parede do erlenmeyer;
- Adicionar sempre a solução A sobre a solução B;
- O licor de Fehling pode ser preparado em quantidade suficiente para realizar as análises diárias, misturando-se volumes iguais das soluções A e B;
- A diferença entre duas titulações não deve ser maior que 0,2 mL, caso contrário, repetir a análise;
- Não clarificar a amostra a ser analisada com subacetato de chumbo ou outro agente clarificante, evitando precipitação de açúcares redutores da solução.

Cálculo

Os açúcares redutores totais podem ser obtidos empregando-se a fórmula a seguir:

$$ART(\%) = \frac{397,15}{V} + 0,484$$

onde:

V = volume gasto corrigido.