

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO ENGENHARIA QUÍMICA

LAURA TOSTANOWSKI GALLIO

**AVALIAÇÃO DE COAGULANTES ALTERNATIVOS NO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PROCESSADO**

FRANCISCO BELTRÃO

2019

LAURA TOSTANOWSKI GALLIO

**AVALIAÇÃO DE COAGULANTES ALTERNATIVOS NO PROCESSO DE
CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PROCESSADO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Oliveira

FRANCISCO BELTRÃO

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

LAURA TOSTANOWSKI GALLIO

AVALIAÇÃO DE COAGULANTES ALTERNATIVOS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PROCESSADO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro Químico
da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Campus Francisco Beltrão

Data de aprovação: 3 de julho de 2019

Orientador(a): Prof^(a). Dr^(a). Ana Paula de Oliveira

Membro da Banca: Prof^(a). Dr^(a). Irede Angela L. Dalmolin
UTFPR – Campus Francisco Beltrão

Membro da Banca: Prof^(a). Dr^(a). Maria Helene G. Canteri
UTFPR – Campus Francisco Beltrão

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado sabedoria, forças e saúde durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Oliveira, que aceitou esse desafio, um tema não tão condizente com sua área de pesquisa, mas que conseguiu me auxiliar, orientar e dar suporte nas etapas necessárias.

Às minhas amigas, Letícia, Bárbara e Lorrana que vivenciaram este mesmo momento, trocando ideias, tirando dúvidas e dando todo aquele apoio moral que todo estudante precisa.

À minha família, meus pais, Silvio e Jeane, e minha irmã, Maria Julia, sempre torcendo e incentivando o meu estudo. Aos meus avós, Jorge e Marlise, com suas orações, que contribuíram para que eu tivesse o discernimento necessário para trilhar essa caminhada.

À professora Liliane Hellmann por ter contribuído para a análise estatística com o desenvolvimento do planejamento experimental e fornecer uma das matérias-primas (Hibisco) necessárias para o projeto.

Aos técnicos de laboratório da COEXP da UTFPR, que mesmo com todo o estresse de vários alunos realizando TCC prático conseguiam fornecer os equipamentos para análise, na medida do possível.

RESUMO

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar constitui uma das principais operações unitárias na obtenção do açúcar branco. No Brasil, o método tradicional deste processo é a sulfitação, técnica que emprega dióxido de enxofre (SO₂) gasoso e cal. Existem também alguns auxiliares de clarificação na etapa de decantação, os polímeros sintéticos, geralmente de característica aniônica, e em sua composição a acrilamida, substância esta que tem ação carcinogênica e neurotóxica em humanos. A substituição desse auxiliar de clarificação sintético por coagulantes naturais se faz pertinente, requerendo o estudo de uma substância adequada, segura e de boa eficiência. Dentre as plantas descritas na literatura contendo substâncias naturais com efeito coagulante, podem ser citadas a *Moringa oleifera* e o *Hibiscus sabdariffa*. Para tanto, o processo de coagulação em batelada com a Moringa e o Hibisco, foi avaliado em termos dos parâmetros operacionais de concentração de coagulante e tempo de decantação, definidos por um planejamento fatorial 2² e como variáveis de resposta ao tratamento a cor aparente e turbidez. Observou-se uma redução significativa do parâmetro turbidez (95,2%) e de cor aparente (98,2%) com o coagulante de Moringa extraído com cloreto de magnésio (MgCl₂), uma vez que possuiu mais interações com os compostos presentes no caldo, possivelmente devido a presença de proteínas em suas sementes, responsável pela coagulação. O ponto ótimo indicado pelo planejamento experimental para o extrato de Moringa obtido por MgCl₂ foi na concentração de coagulante 0,0256 g L⁻¹ e tempo de decantação 102 min. Sendo assim, a aplicação do coagulante natural a base de Moringa apresentou-se satisfatória no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, não sendo alteradas as características desejadas do caldo, atuando somente na clarificação e garantindo a segurança alimentar do produto. Com base nos resultados obtidos, indica-se o potencial de emprego do coagulante de Moringa extraído com MgCl₂, como etapa parcial no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar desenvolvido industrialmente para a produção de açúcar com características desejáveis pelo consumidor.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Coagulantes naturais. Turbidez. Cor aparente. Concentração. Tempo de decantação.

ABSTRACT

Sugarcane juice clarification is one of the major unit operations to obtain white sugar. In Brazil, the traditional method used for this process is sulphitation, a technique that uses sulfur dioxide (SO₂) gas and lime. There are also a few clarification helpers of course, in the step of separating the synthetic polymers, which are generally characteristic of anionic, and the composition of the acrylamide, a substance that has the action of carcinogenic and neurotoxic in humans. The replacement of this auxiliary in the clarification of synthetic, by natural coagulating is relevant and requiring the study of a safe and efficient substance. Among the plants described in the literature, there is a naturally occurring substance with a coagulating effect, named *Moringa oleifera* and *Hibiscus sabdariffa*. To this end, the coagulation batch process of the Moringa and Hibiscus, has been evaluated in accordance with the operating parameters of the concentration of the coagulant, and the time of the settlement, as defined by a planning factor of 2², and variables of response to treatment, the apparent color and turbidity. There has been a significant reduction in the parameter control (95,2%) and apparent color (98,2%), with the coagulant of Moringa extracted with MgCl₂, the fact that she owned most of the interactions with the compounds present in the liquid, promoting blood-clotting, possibly due to the presence of the protein in its seed, which is responsible for blood clotting. The optimal point is indicated from the planning for trial to the statement of a Moringa, obtained by a magnesium chloride (MgCl₂) was at a concentration of clotting factor 0,0256 (g L⁻¹) and the time of the settling of 102 min. Thus, the application of the coagulant in the natural base, the Moringa, showed to be satisfactory in the process of clarifying the juice of the sugar cane, and the characteristics of the stock are not changed, serving only to clarify and guarantee the food safety of the product. Based on the results obtained, they indicate the potential for the use of coagulant from Moringa extracted with MgCl₂, as a step in the part process, the clarification of the juice of the sugar cane-of-sugar-is developed in industry for the production of sugar, with characteristics that are desirable to the consumer.

Keywords: Sugar cane. Natural coagulants. Turbidity. Apparent color. Concentration. Settling time.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sementes da <i>Moringa oleifera</i> com casca (a) e sem casca (b)	23
Figura 2 – Extratos coagulantes da Moringa	23
Figura 3 – Flores e folhas <i>Hibiscus sabdariffa</i>	24
Figura 4 – Extratos coagulantes do Hibisco	24
Figura 5 – Fluxograma do processo de preparo dos coagulantes	25
Figura 6 - Solução polímero sintético de característica aniônica	27
Figura 7 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com água destilada	35
Figura 8 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com KCl	36
Figura 9 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$	36
Figura 10 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com H_2O	37
Figura 11 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com KCl	38
Figura 12 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 2 variáveis	22
Tabela 2 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com água destilada	29
Tabela 3 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com KCl	29
Tabela 4 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$	30
Tabela 5 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com água destilada	30
Tabela 6 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com KCl	31
Tabela 7 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$	31
Tabela 8 – Tabela dos efeitos para as variáveis operacionais e desvio padrão correspondente, considerando a variável resposta redução de turbidez para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$	40
Tabela 9 – Tabela dos efeitos para as variáveis operacionais e desvio padrão correspondente, considerando a variável resposta redução de turbidez para o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$	40
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) do modelo de redução de turbidez para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$	41
Tabela 11 – Análise de variância do modelo de redução de cor (parâmetro turbidez) para $MgCl_2$ (Hibisco)	41
Tabela 12 – Valores Críticos das condições operacionais para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$	42
Tabela 13 – Valores Críticos das condições operacionais para o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AÇÚCAR A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR	12
3.1.1 Alternativas de Tratamento Químico do Caldo	14
3.1.2 Parâmetros Físico-Químicos do Caldo de Cana-de-Açúcar	15
3.2 USO DE COAGULANTES	16
3.2.1 Coagulantes Naturais	17
3.2.1.1 <i>Moringa oleifera</i> Lam	17
3.2.1.2 <i>Hibiscus sabdariffa</i> Lam	18
3.2.1.3 Processos de Extração de Coagulantes Naturais	19
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	19
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	21
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	21
4.2 PREPARO DOS EXTRATOS DAS PLANTAS	22
4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO	25
4.3.1 Preparo do Caldo	25
4.3.2 Ensaios em Batelada	26
4.3.3 Teste com Polímero Sintético Utilizado na Indústria	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 EFEITO DO TIPO DE COAGULANTE	32
5.1.1 <i>Moringa oleifera</i>	32
5.1.2 <i>Hibiscus sabdariffa</i>	33
5.1.3 Polímero Sintético Utilizado na Indústria	33
5.2 EFEITO DAS SOLUÇÕES EXTRATORAS	34
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	34
5.3.1 Superfícies de Resposta	35
5.3.2 Análise dos Fatores e Interações	39
CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Atualmente é considerável e crescente, tanto no contexto nacional quanto internacional, a preocupação dos consumidores com a aquisição de alimentos mais seguros e saudáveis. Assim, a indústria busca concomitantemente o desenvolvimento de processos que tragam segurança para seus consumidores, visando aperfeiçoar a qualidade de seus produtos aliada à minimização dos impactos ambientais das atividades industriais.

No caso do açúcar, consumido diariamente pela grande maioria da população, o consumidor espera adquirir um produto com características satisfatórias ao seu paladar, com maior pureza, minimamente processado, com baixa granulometria (fino) e com coloração agradável (o mais branco possível). Devido a isso, busca-se o desenvolvimento de técnicas com o conceito de minimizar estes problemas e melhorar a qualidade do produto, aliada a viabilidade técnica, econômica e ambiental dos processos, possibilitando o emprego de metodologias alternativas pela indústria na melhoria de seus processos (LIMA, 2012; FONSECA, 2017).

O processo de produção de açúcar a partir da cana-de-açúcar, consiste inicialmente na limpeza e moagem da cana, visando a extração do caldo a ser processado. Em seguida, este deve passar por etapas sequenciais baseadas em processos de filtração e evaporação, na busca pela retirada de água do caldo, concentrando a sacarose. Após essas etapas, emprega-se o processo de cristalização para obtenção dos grânulos de açúcar e então o tratamento químico, com o objetivo de tornar estes grânulos com coloração mais branca (ALBUQUERQUE, 2011). No entanto, o tratamento químico convencional empregado na clarificação do açúcar faz uso de agentes químicos como o dióxido de enxofre (SO_2), potencialmente prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente (ARAÚJO, 2007).

Neste contexto, a aplicação do conceito de Produção Mais Limpa em agroindústrias sucroalcooleiras apresenta alternativas tecnicamente viáveis à substituição do enxofre (SO_2) no processo de clarificação do caldo de cana (SILVA et al., 2008; FONSECA, 2017).

Dentre as alternativas propostas na literatura ao processo de clarificação convencionalmente empregado na indústria, pesquisas tem apontado o processo de coagulação como uma etapa auxiliar na minimização do uso de SO_2 . O extrato orgânico obtido a partir da moringa, por exemplo, é aplicado no decantador

previamente a adição do caldo clarificado, sendo utilizado como substituinte aos polímeros sintéticos de acrilamida aplicado no tratamento do caldo (COSTA et al., 2018; FREITA, 2014). Payne (1989) estabelece que a etapa de clarificação é composta pela adição de eletrólitos, óxidos de magnésio, reação de fosfatação, sulfitação (açúcar branco) seguida pelas operações de aquecimento, filtração, lavagem, entre outras.

Além de atuar no emprego de técnicas auxiliares na clarificação, como é o caso do uso de polieletrólitos que atuam como coagulantes, podem ser avaliados materiais alternativos a estes para aglutinação dos pigmentos responsáveis pela coloração escura do açúcar. Neste âmbito, o presente trabalho visa contribuir para melhorias no processo produtivo do açúcar, avaliando o emprego de coagulantes naturais como a moringa e o hibisco no tratamento químico do caldo de cana.

Ademais, em decorrência da necessidade de melhores níveis de qualidade na pesquisa, os métodos estatísticos têm ocupado um papel importante em todos os campos da ciência, e, aliado ao planejamento de experimentos tornam-se ferramentas essenciais para atingir esse objetivo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial coagulante de extratos de plantas na clarificação de caldos industriais, como o caldo de cana-de-açúcar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter extratos vegetais (*Moringa oleifera* e *Hibiscus sabdariffa*) por meio de extrações aquosas e salinas;
- Realizar ensaios de coagulação para cada coagulante proposto a partir de um delineamento experimental;
- Analisar estatisticamente os dados experimentais coletados para determinação das condições adequadas de operação, caso o coagulante empregado apresente potencial de clarificação;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AÇÚCAR A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas do mundo, sendo que cerca de 50% da produção mundial ocorre no Brasil e na Índia (FAO, 2013). Segundo a União da Indústria de Cana-de-açúcar - UNICA (2019), a safra 2018/2019 produziu 620.832 toneladas de cana-de-açúcar compreendendo as regiões Centro-Sul e Norte-Nordeste, sendo a primeira, com a maior produção.

As indústrias brasileiras produzem diversos tipos de açúcares, entre os quais se destacam o cristal branco e o de alta polarização utilizado para exportação (VHP), com o mesmo método de produção: extração do caldo de cana, purificação e concentração dos açúcares presentes, diferenciando apenas na reação de sulfitação necessária à produção do açúcar branco (CANAONLINE, 2016). Além desses, outras variedades estão disponíveis ao consumidor, dentre as quais, o açúcar mascavo, úmido e de cor amarronzada que, em sua produção não passa pelo processo de branqueamento, cristalização e refino, como também o açúcar branco refinado, sendo o mais utilizado no consumo doméstico, por sua coloração branca, fina granulometria e rápida dissolução (MACHADO, 2012).

A produção de açúcar é realizada através de várias operações unitárias, constituindo o seu processamento. Um moinho de cana convencional (moenda), constituído por uma seção inicial comum à destilaria de etanol e fábrica de açúcar, é composto pelos seguintes processos: recepção de cana, preparação de cana e extração de caldo. O caldo extraído é enviado para o sistema de tratamento de suco, composto por equipamentos purificadores e filtros, no qual as impurezas são removidas a fim de fornecer um material adequado para as etapas subsequentes de evaporação, cozimento, cristalização e ensaque, finalizando assim o seu processamento para a comercialização (DIAS et al., 2015).

No processamento da cana-de-açúcar na indústria, entre os parâmetros avaliados na qualidade final do produto apresentam-se com maior relevância a polarização (Pol), o índice de cor (ICUMSA), a umidade e o teor de cinzas. Além dos parâmetros de qualidade do produto, atenta-se no decorrer do processo ao emprego de métodos de processamento que garantam a manutenção de algumas propriedades do açúcar, como por exemplo, teor de sacarose, entre 98,5 a 99,8% dependendo do

tipo de açúcar sólido. A fim de se atingir estas características um dos processos empregados consiste no tratamento do caldo.

Em termos gerais, o principal objetivo da clarificação convencional do caldo consiste em elevar o pH do caldo a um nível no qual as perdas de sacarose por inversão permaneçam em um nível mínimo durante o processo subsequente de recuperação do açúcar, bem como a remoção de impurezas e de certas substâncias dissolvidas indesejáveis (PAYNE, 1989).

O tratamento de caldo pode ser dividido em físico e químico, sendo o físico determinado pelo peneiramento do caldo, e o químico, compreendido por sulfitação, calagem, aquecimento, ebulição espontânea (balão de *flash*) e decantação. Entretanto, no Brasil, o tratamento químico é predominado pelos métodos de clarificação: calagem, caso seja produzido açúcar bruto destinado à exportação (VHP) e sulfo-caleação, para a produção do açúcar cristal branco, no qual o caldo é submetido à sulfitação e depois a calagem (FONSECA, 2017; SILVA et al., 2008).

A calagem consiste na adição de hidróxido de sódio, Ca(OH)_2 ao caldo previamente aquecido com o objetivo de neutralizar os ácidos orgânicos presente no caldo. Embora diversas substâncias sejam precipitadas com a calagem, esta é deficiente quanto a remoção dos polissacarídeos e compostos que conferem cor ao caldo (FONSECA, 2017). Portanto, práticas comuns com flocculantes naturais ou sintéticos (ou auxiliares de clarificação) são adicionados ao suco caleado a fim de melhorar a sedimentação e compactação das substâncias (ZACURA, 2012; FREITA, 2017; PAYNE, 1989).

A clarificação do caldo de cana pela fosfatação consiste na adição de ácido fosfórico combinado a calagem e, normalmente é realizada anteriormente para que o ácido precipite parte dos coloides e a cal (carbonato de sódio) neutralize o meio permitindo uma maior formação de flocos de fosfato de cálcio, os quais agregam as impurezas e adsorvem os compostos coloridos, propiciando aspecto clarificado ao caldo bruto (FONSECA, 2017; PAYNE, 1989).

Os flocculantes, representados por polietrólitos de grande massa molar, são também usualmente aplicados na clarificação. Os polieletrólitos convencionais são poliácridamidas parcialmente hidrolisadas que, em quantidades muito pequenas, melhoram a flocculação, possibilitando decantação mais rápida e menor volume de lodo decantado, além de não modificarem o pH da solução (PAYNE, 1989).

Por outro lado, na produção do açúcar cristal branco mais uma etapa é adicionada: a sulfitação. Nesta, o SO₂ (dióxido de enxofre) gasoso é borbulhado no caldo e absorvido pela água, formando ácido sulfuroso, acidificando o meio de acordo com os parâmetros previamente estabelecidos (LIMA, 2012). O consumo médio de enxofre em uma usina de cana-de-açúcar é de 250 a 500 g por tonelada de cana moída (ZACURA, 2012).

Seguindo essas condições, para uma melhor eficiência do processo sugere-se a combinação de todos os processos descritos, como também modificar etapas individualizadas a fim de melhorar o aspecto global do produto.

Devido à demanda comercial pelos aspectos visuais do açúcar branco, busca-se atuar em processos de clarificação cada vez mais eficientes. Porém, os métodos convencionais utilizados contêm agentes químicos prejudiciais à saúde humana. Desta forma, avalia-se o emprego de alternativas para minimizar os impactos do processo de clarificação na qualidade e segurança alimentar do produto. Dentre as formas de modificação, a troca do polietrólito comercial por agentes orgânicos destaca-se como uma possibilidade de melhoria do processo.

3.1.1 Alternativas de Tratamento Químico do Caldo

Dentre os métodos alternativos de tratamento químico do caldo na produção do açúcar branco, Silva et al. (2008) e Fonseca (2017), destacam a ozonização e a carbonatação como tecnicamente viáveis. A substituição também do dióxido de enxofre pelo peróxido de hidrogênio na cadeia produtiva do açúcar foi avaliada economicamente, obtendo-se resultados de custos de processo superiores, com maior investimento mobilizado em equipamentos e os insumos (MORILLA, 2015).

Em busca de uma produção segura, na etapa de clarificação secundária, onde são adicionados os polímeros sintéticos, geralmente derivados da acrilamida, dentre os materiais avaliados como fonte de auxiliares de coagulação, podem ser citados a moringa, substituindo o efeito de um polímero sintético e o hibisco como uma alternativa para agentes químicos de sedimentação (COSTA et al., 2018; COSTA, 2013; KHANDAGAVE; THANGAMUTHU, 2010).

No ponto de vista do processo, o caldo bruto obtido através da extração, ajustados seus parâmetros, é submetido aos processos de clarificação, podendo ser somente a calagem simples, ou também a combinação com sulfitação, quando se

deseja obter o açúcar branco. Por fim o caldo é aquecido até a ebulição e os auxiliares de floculação (naturais ou sintéticos) são adicionados no decantador previamente a adição do suco clarificado (FREITA, 2014; PAYNE, 1989; FREITA et al., 2014).

Os polímeros, majoritariamente na forma de pó, são preparados em um tanque, de material adequado, de forma a evitar reações de íons de ferro com o polímero. A base de preparação é uma solução aquosa, dosada e preparada conforme as condições necessárias de operação. Cuidados na etapa do preparo e dosagem do polímero, como velocidades de agitação, concentração da solução, temperatura utilizada e quantidade de floculante adicionado merecem destaque. Por último, sua aplicação no estágio especificado é feita com um funil, composto por entrada de polímero em pó e uma entrada de água, regulada por uma válvula (LIMA, 2017).

Em geral, as aplicações usuais dos polímeros em uma indústria de açúcar são na decantação do caldo e flotação (LIMA, 2017). Na decantação, última etapa do tratamento do caldo, para que haja uma eficiente e possível precipitação dos coloides, com mínimo volume de lodo produzido, melhor claridade do caldo, além das operações já realizadas, é necessário adequar a quantidade de polímero dosada (ALBUQUERQUE, 2011). Na flotação (pós evaporação e pré-aquecimento), a adição do agente floculante (polímero) se faz necessária para agrupar as partículas com bolhas de ar vindas da aeração, composta macro flocos com baixa densidade (LIMA, 2017).

3.1.2 Parâmetros Físico-Químicos do Caldo de Cana-de-Açúcar

O caldo extraído da cana-de-açúcar apresenta uma composição química bem diversificada, com açúcares, sais e outros não-açúcares inorgânicos. Ainda que a quantidade de sacarose presente no caldo seja um dos parâmetros mais importante, existem também características físico-químicas relacionadas à qualidade do açúcar (teores de sacarose ou polarização, teor de cinzas, dextrana, índice de cor ICUMSA, teor de dióxido de enxofre, teor de umidade e teor de ferro), com significância na determinação do grau de aceitação desse produto pelo consumidor (MACHADO, 2012). Dessa forma, devem ser considerados os atributos físicos, sensoriais, microbiológicos e a composição química do caldo. No caldo de cana-de-açúcar, os principais parâmetros a serem avaliados são o teor de sólido solúveis totais (Brix), o pH, a cor e a turbidez (MAHADEVAIAH et al., 2013; CORRÊA, 2016).

3.2 USO DE COAGULANTES

Os coloides são responsáveis por dificultar a remoção da cor e turbidez no tratamento de água para abastecimento, sendo partículas sólidas muito pequenas, que variam de 1 nm até 1000 nm (JUNIOR; VARANDA, 1999). Estas se encontram suspensas em equilíbrio na camada líquida, onde tendem a permanecer estáveis e isoladas umas das outras. Através da desestabilização das moléculas, as substâncias em estado coloidal e as impurezas sofrem aglomeração e viabilizam a remoção. A essa aglomeração dá-se o nome de coagulação (MARQUES; ABREU, 2017).

O emprego de agentes coagulantes engloba vários tipos de tratamentos químicos, desde o tratamento de água e efluentes até a área alimentícia, como exemplo nos caldos alimentícios.

Mediante a necessidade das indústrias do tratamento de elevados volumes de efluentes, muitas vezes com alto potencial poluidor, os processos como a coagulação apresentam-se como excelentes alternativas técnicas baseadas no emprego de agentes coagulantes para aglomeração das partículas do poluente. Coagulantes inorgânicos tais como sais de alumínio e ferro, polímeros orgânicos, sintéticos e naturais são agentes muito utilizados no processo de tratamento de água residuária (ANDRADE, 2015; VAZ, 2010; PAVANELLI, 2001).

Na indústria alimentícia, o processo de coagulação também apresenta grande relevância. O consumo e, por consequência, a industrialização de alimentos crescente, as exigências mais rigorosas dos clientes no consumo de um produto de qualidade, seja quanto à cor e principalmente aos elementos que possam ser prejudiciais a saúde humana sujeitam a indústria à busca por novas pesquisas na área (COSTA, 2013; MENDES, 2016).

No processo de tratamento químico do caldo de cana-de-açúcar, o processo de coagulação faz-se presente em etapas como a adição de polieletrólitos, juntamente com auxiliares de clarificação como fosfatos e bentonitas (HONIG, 1969). Entretanto os polietrólitos sintéticos, os quais agrupam os coágulos formando os flocos, tem causado preocupação aos órgãos de saúde, visto serem insumos compostos por acrilamida (produto resultante da hidratação de acrilonitrila), que segundo a OMS (2002), apresentam ações cancerígenas e neurotóxicas ao ser humano.

Nesse contexto, a substituição de coagulantes comerciais por coagulantes naturais, viabilizam o processo produtivo na busca por ganhos na qualidade do produto e segurança alimentar.

3.2.1 Coagulantes Naturais

Historicamente, coagulantes de origem vegetal tem sido utilizados para tratamento de água antes do advento dos sais químicos (NDABIGENGESERE et al., 1995). Extratos vegetais naturais, como *Moringa oleifera*, *Jatropha curcas*, *Strychnos potatorum*, *Hibiscus sabdariffa* e *Clidemia angustifolia* foram usados para purificação de água por muitos séculos (KEMPKA; POZZOBON, 2015).

Sendo assim, os coagulantes naturais vêm sendo avaliados em função do seu potencial de aplicação em diferentes processos, como na produção do açúcar a partir da cana-de-açúcar, por exemplo. Entre os produtos naturais estudados dedicados a este fim, destacam-se os extraídos das plantas: *Hibiscus ficulneus*, *Hibiscus esculentus*, *Cadia celsina*, *Bombax*, *Grewia asiatica*, *Aloe vera* e *Moringa oleifera* (KHANDAGAVE; THANGAMUTHU, 2010).

De acordo com Costa (2013) as fontes naturais além de atenderem às exigências atuais do mercado, também podem elevar o preço final do açúcar, consolidando as marcas de sustentabilidade e orgânicas adotadas pelo setor. Portanto, remete-se a essa finalidade o estudo de duas plantas (*Moringa* e *Hibisco*), bem como, suas respectivas partes estudadas.

3.2.1.1 *Moringa oleifera* Lam

A *Moringa oleifera* pertence à família Moringaceae, composta apenas de um gênero (*Moringa*) e 14 espécies conhecidas. Nativa do norte da Índia, vem se espalhando por diversos países dos trópicos, inclusive o Brasil (RANGEL, 1999).

Os produtos resultantes da árvore apresentam um vasto potencial tecnológico, pois abrangem positivamente vários aspectos. Com funções medicinais e alimentícias, são principalmente utilizadas as folhas e frutos. Além do seu baixo custo, alto valor nutricional, riqueza dos compostos ácido oleico e tocoferóis em seu óleo, a *moringa* apresenta alto poder coagulante e fácil adaptação em climas tropicais (THEODORO et al., 2015).

No caso das sementes, o emprego recebe destaque na Região Nordeste do Brasil para tratamento de água potável (FRANCO et al., 2017). Segundo Schwarz (1996), a ação coagulante das sementes da *Moringa oleífera* deve-se a quantidades significativas de proteínas solúveis em água com carga positiva, responsável por desestabilizar as partículas dispersas na água.

Quando usada para o tratamento químico do caldo de cana-de-açúcar, como auxiliar de sedimentação, a *Moringa oleífera* (folhas), apresentou eficiência de remoção na turbidez de 89,43%, utilizando 5 mg L⁻¹ de extrato de folhas de moringa. Cabe ressaltar que esses resultados garantiram ainda que parâmetros essenciais de especificação do açúcar, como o grau brix, pol (porcentagem de sacarose aparente contida em uma solução açucarada) e pureza, não foram influenciados por esse tratamento (COSTA, 2013).

A avaliação do potencial de clarificação do caldo de cana-de-açúcar foi realizada ainda a partir do extrato de sementes, utilizando-se solução de cloreto de potássio como agente extrator. O melhor índice de clarificação obtido foi na dosagem de 500 mg L⁻¹, que promoveu uma das melhores velocidades de sedimentação juntamente com um menor teor de cinzas solúveis no caldo (FREITA et al., 2014).

3.2.1.2 *Hibiscus sabdariffa* Lam

A espécie *Hibiscus sabdariffa* L., pertencente à família Malvaceae, é um arbusto anual, podendo chegar até 3,5 m de altura sendo originária da Índia, Sudão e Malásia, e largamente cultivada na América Central e Ocidental. No Brasil, é conhecida popularmente como vinagreira, quiabo-azedo, caruru-azedo e azedinha. É amplamente utilizada na medicina popular, possuindo inúmeras propriedades terapêuticas já comprovadas cientificamente como antioxidante, anti-hipertensivo, antirreumático, diurético e antimicrobiano (MACIEL et al., 2019).

Dessa espécie ainda não se tem publicações sobre suas propriedades coagulantes. Por outro lado, outras espécies de hibisco apresentaram resultados interessantes, como o *Hibiscus rosa-sinensis*, destacado pelas propriedades de suas folhas, envolvida por uma substância pegajosa, chamada mucilagem, que contém uma substância semelhante à albumina, responsável pelas características de coagulação e branqueamento (KHANDAGAVE; THANGAMUTHU, 2010).

Segundo Mahadevaiah, Dezfuly e Demappa (2013), extratos obtidos a partir do *Hibiscus vitifolius* mostraram elevação significativa na pureza do caldo, parâmetro avaliado no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar.

A ação coagulante presente também na casca, especificamente na mucilagem, de duas espécies de hibisco (*Hibiscus figulneus* e *Hibiscus esculentus*) já é bastante empregada na Índia, especificamente na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. As cascas embebidas em água e a solução resultante (matéria vegetal) adicionada ao suco antes de ferver, resulta na remoção de impurezas coloidais presentes no caldo (PRACTICAL ACTION, 2009).

3.2.1.3 Processos de Extração de Coagulantes Naturais

Para utilização das plantas como solução coagulante faz-se necessário o emprego de um processo de extração dos compostos ativos responsáveis pela coagulação. Para tanto, várias estratégias técnicas podem ser empregadas para obtenção do extrato. Dependendo do tipo de material, a liberação das substâncias desejadas pode ser realizada a partir de métodos de extração como a extração sólido-líquido, promovida através de solventes, a extração líquido-líquido, recomendada para compostos termosensíveis ou ainda as extrações físicas, como a maceração.

Outra rota de extração a ser empregada consta na utilização de soluções salinas para a extração de substâncias com propriedades de interesse. Esse processo já vem sendo empregado para produção de extrato da semente de moringa, apontando bons resultados no seu emprego na remoção de poluentes em tratamentos de água (MADRONA et al., 2009; THEODORO et al., 2015). Já para o hibisco, o processo consiste da imersão das folhas em água destilada por determinado tempo e posteriormente é feita uma filtração (AWANG; AZIZ, 2012; THANGAMUTHU; KHANDAGAVE, 2010).

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, o que reflete em uma diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo. O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo

quantificarem, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas (COSTA, 2011).

Nesse contexto, como a escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo, no caso de duas ou três variáveis recomenda-se o uso do Delineamento Composto Central (DCCR) ou Planejamento Experimental com Pontos Axiais (ABRAHÃO et al., 2015; BRANDÃO, 2007; MATTIETTO; MATTA, 2012). Sendo assim, o presente trabalho objetiva utilizar o DCCR para determinar as melhores condições operacionais do processo e buscar um ponto ótimo de dosagem de coagulante e tempo de decantação.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Bioprocessos e de Águas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para uma avaliação mais precisa da influência das variáveis reacionais (tempo de decantação e concentração de coagulante) sobre o ensaio de coagulação/floculação, com o objetivo a redução da cor no caldo de cana-de-açúcar, realizou-se um planejamento experimental.

O delineamento experimental utilizado foi o delineamento composto central rotacional (DCCR) com 2 variáveis independentes. Este consiste em um planejamento fatorial 2^2 com quatro ensaios, mais quatro pontos axiais e 3 réplicas do ponto central, totalizando onze experimentos, para avaliar a influência dos fatores sobre as respostas, utilizando o programa computacional STATISTICA 7.0. As variáveis independentes foram: dosagem do auxiliar de coagulação (concentração de coagulante) e tempo de decantação (Tabela 1) e as variáveis resposta analisadas no planejamento foram cor aparente e turbidez.

Para a determinação da dosagem de coagulante, a variável volume de coagulante foi transformada para concentração de coagulante (C_2) utilizando-se da Equação (1).

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

em que, C_1 é a concentração do extrato ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), V_1 é o volume de coagulante adicionado e V_2 é a quantidade de caldo (100 mL), no qual se faz a adição do coagulante.

Foram utilizados para a clarificação do caldo diferentes tipos de coagulantes (extrato de sementes de Moringa, extrato de folhas de Hibisco), sendo o mesmo planejamento experimental aplicado nos dois casos. Após definidas as condições otimizadas de operação, fez-se ainda um teste comparativo como o polímero industrial nas condições empregadas convencionalmente no processamento do caldo de cana-

de-açúcar, para averiguar se a eficiência dos coagulantes naturais propostos estava condizente com o material aplicado comercialmente na indústria.

Tabela 1 – Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 2 variáveis
Variável codificada

Ensaio	Volume de coagulante	Tempo de decantação	Concentração de coagulante (g L ⁻¹)	Tempo de decantação (min)
1	-1	-1	0,006	20
2	-1	1	0,006	110
3	1	-1	0,030	20
4	1	1	0,030	110
5	-1,41	0	0,001	65
6	1,41	0	0,035	65
7	0	-1,41	0,018	1
8	0	1,41	0,018	128
9	0	0	0,018	65
10	0	0	0,018	65
11	0	0	0,018	65

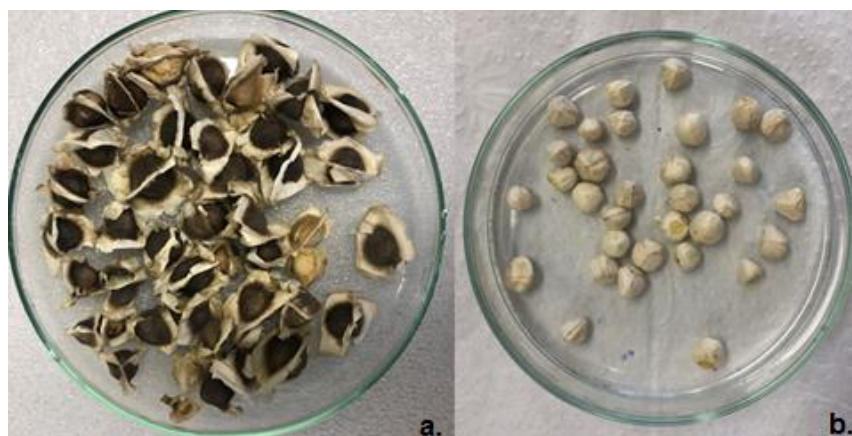
Fonte: Autoria Própria (2019).

4.2 PREPARO DOS EXTRATOS DAS PLANTAS

As sementes de *M. oleifera* (Figura 1 (a)) foram obtidas da Universidade Estadual de Sergipe. Para extração dos compostos ativos das sementes do coagulante natural *M. oleifera* foram utilizadas soluções salinas de cloreto de sódio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂), e água destilada.

As sementes foram descascadas (Figura 1 (b)) com o auxílio de uma faca e em seguida foram trituradas em um moinho de facas. O procedimento de extração foi realizado com a imersão de 1 g de semente moída para 100 mL de solução, procedimento repetido para cada solvente; água destilada, solução de KCl na concentração de 1 mol L⁻¹ e solução de MgCl₂ 0,1 mol L⁻¹. Foram preparados extratos da *M. oleifera* de 500 mL para cada solvente, atendidas as demandas da dosagem do planejamento experimental.

Figura 1 – Sementes de *Moringa oleifera* com casca (a) e sem casca (b)



Fonte: Autoria Própria (2019).

Posteriormente, as misturas foram mantidas em agitação magnética por 30 min e, filtradas a vácuo através de filtro qualitativo, para retenção das partículas grosseiras insolúveis. O material filtrado (Figura 2) foi submetido ainda a uma nova filtração em membrana PVDF (0,22 μm) para se obter filtrados mais límpidos como coagulantes e, por fim, refrigerados a cerca de 4 °C até o uso (OKUDA et al., 1999).

Figura 2 – Extratos Coagulantes da Moringa



Fonte: Autoria Própria (2019).

A extração do outro coagulante testado no estudo, *H. sabdariffa* (Figura 3), foi realizada seguindo a metodologia de Sharma et al. (2015). Suas folhas, coletadas de plantas maduras na cidade de Francisco Beltrão – PR, foram lavadas e deixadas na estufa a (30 – 40) °C por 24 h.

Figura 3 - Flores e folhas *Hibiscus sabdariffa*

Fonte: Autorial Própria (2019).

Na sequência, um moinho analítico foi utilizado a fim de reduzir o tamanho de partícula de forma gradativa, uma vez que a capacidade de trituração do moinho era baixa. Logo depois, uma solução de 0,05% de extrato de *H. sabdariffa* foi preparada tomando 5 g das folhas secas e moídas em um *becker* de 2 L. Cerca de 1 L de água destilada foi adicionada, seguido de aquecimento e agitação contínua durante 4 h a 60 °C para perfeita homogeneização, liberando assim a mucilagem suficiente na água.

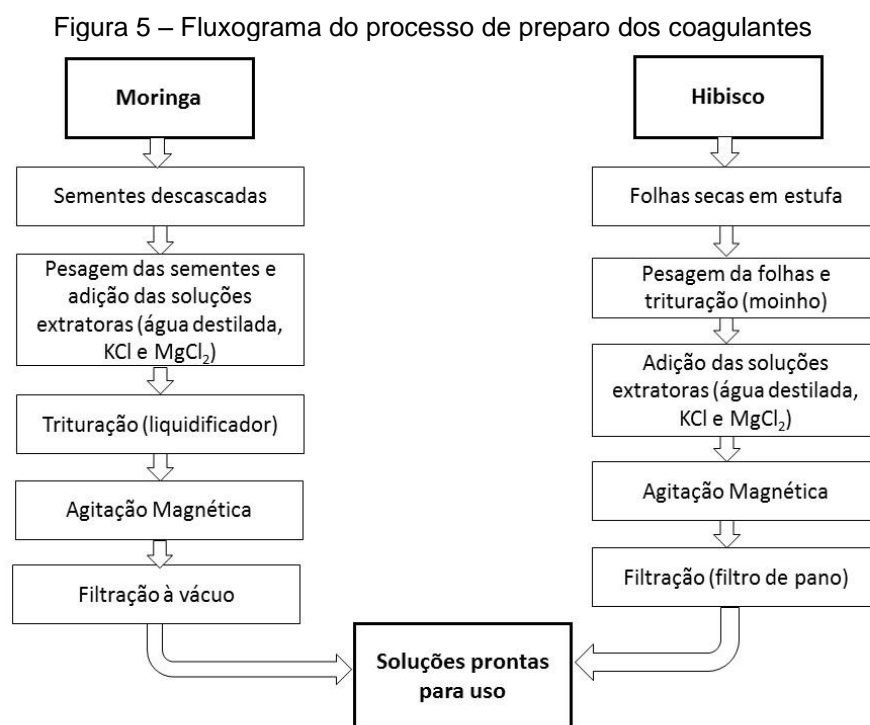
Da mesma forma, a extração foi feita em meio salino com soluções de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio ($MgCl_2$) nas mesmas concentrações, utilizando as mesmas relações de massa de preparo feitas para a Moringa (*Moringa oleifera*). Por fim, as soluções foram filtradas (Figura 4) em filtro de tecido e depois refrigeradas (3 a 4 °C) até sua utilização (KHANDAGAVE; THANGAMUTHU, 2010).

Figura 4 – Extratos coagulante de Hibisco



Fonte: Autorial Própria (2019).

De forma esquemática, todas as etapas adotadas no processamento das sementes de Moringa e das folhas de Hibisco para o preparo do coagulante se apresentam na Figura 5.



Fonte: Autoria Própria (2019).

4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO

4.3.1 Preparo do Caldo

Os testes consistiram na obtenção de caldo de cana-de-açúcar comercial, visto que não há indústrias de processamento de cana-de-açúcar na região e a dificuldade de transporte da matéria-prima por longas distâncias por sua perecibilidade, devido à sua elevada composição de matéria orgânica. Foram necessários em torno de 10 L de caldo, adquiridos na feira municipal do produtor da cidade de Francisco Beltrão-PR.

No preparo para os ensaios de coagulação, o pH do caldo foi ajustado para 7,0 próximo a neutralidade, minimizando e evitando assim as perdas de sacarose por inversão ou decomposição e também condicionando a interação do coagulante com o caldo (HAMERSKI, 2009). Em seguida, todo o caldo foi colocado em recipiente

metálico e aquecido até fervura em um fogão industrial. Depois, o caldo ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente.

4.3.2 Ensaio em Batelada

Utilizaram-se seis soluções coagulantes com diferentes tipos de processamento, sendo três tipos de soluções de extração (H_2O , KCl e $MgCl_2$) e dois tipos de coagulantes (Moringa e Hibisco). Foram realizados ensaios de coagulação com a finalidade de avaliar a eficiência de redução da turbidez e cor aparente do caldo de cana-de-açúcar. A dosagem da solução coagulante foi adotada de acordo com o planejamento experimental apresentado anteriormente (Tabela 1).

Foram preparadas soluções em béqueres de 150 mL contendo 100 mL de caldo de cana-de-açúcar com pH ajustado para 7,0 e adicionados os volumes (dosagem) de coagulantes, com o auxílio de pipetas volumétricas. Em seguida, foi realizada a homogeneização da mistura com agitação intensa por 20 s, com posterior agitação lenta 5 min. Após o tempo de mistura, o caldo tratado foi deixado em repouso, de acordo com os diferentes tempos de decantação definidos no planejamento experimental (Tabela 1). Ao total foram feitas 33 amostragens e os ensaios realizados em batelada, sendo que em cada intervalo de tempo definido pelo planejamento experimental o sobrenadante da respectiva amostra foi coletado para análise.

Na análise da cor aparente, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis (AquaMate Plus UV-Vis). Primeiramente o equipamento foi zerado com o branco (água destilada) e em seguida, foi feita uma varredura, para definição do comprimento de onda com maior pico de absorbância para o caldo bruto, no valor de 430 nm. Logo após, a absorbância das amostras foi medida. Concomitantemente, foi analisada a turbidez das amostras, com o auxílio de um Turbidímetro Digital Microprocessado (Ap – 2000 – Ir), e os valores expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). Além disso, foram realizadas medidas do grau Brix das amostras antes e após todos os ensaios de coagulação avaliados, sendo esta medida um indicativo da concentração de sacarose no meio (açúcar). Essa análise foi realizada para garantia de que as características do caldo de cana-de-açúcar não sejam alteradas, prejudicando o rendimento do processo global de produção do açúcar. As medidas do grau Brix foram realizadas com auxílio de um Refratômetro Analógico Portátil – Faixa de Medição (BRIX) 0 a 32% (Modelo RHB32, BIOBRIX).

Para se observar a influência somente do coagulante nos valores de cor e absorvância, foram realizados ensaios em batelada da mesma forma que para o caldo, porém com água destilada, sendo o branco do estudo para a Moringa e para o Hibisco.

4.3.3 Teste com Polímero Sintético Utilizado na Indústria

O polímero utilizado nos testes foi cedido pela Usina de cana-de-açúcar Tonon Bioenergia, localizada no distrito de Vista Alegre, Mato Grosso do Sul. Sua característica é aniônica e sua composição tem como base a substância acrilamida.

Conforme informações obtidas da indústria, para o preparo deste polímero faz-se uma solução na faixa de 0,05% a 0,1% em altas temperaturas. Assim, seguindo a metodologia de HAMERSKI et al. (2011), 1 mL da solução coagulante do polieletrólito (Figura 6) preparada a quente (100 °C) na concentração 0,1 g L⁻¹ foi adicionada ao caldo de cana-de-açúcar em pH 7,0, mantendo-se a mistura sob agitação adequada e posteriormente, em repouso. Após 60 min de decantação as amostras foram coletadas para análise de cor aparente, turbidez e Brix.

Figura 6 – Solução polímero sintético de característica aniônica



Fonte: Autoria Própria (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de coagulação para os diferentes coagulantes foram realizados avaliando-se dois parâmetros em cada intervalo de tempo, seguindo o planejamento experimental (Tabela 1). Em um primeiro momento fez-se a análise dos resultados obtidos para os ensaios denominados de “branco”, para ambos os coagulantes (Moringa e Hibisco) avaliando a interação dos diferentes tipos de extrato do coagulante com a água destilada. Porém, o objeto de estudo consta na adição dos coagulantes Moringa e do Hibisco no caldo de cana-de-açúcar. Logo, para a discussão dos resultados os valores do branco foram descontados dos dados obtidos da interação do coagulante com o caldo.

Os dados de cor aparente, turbidez e percentuais de redução do parâmetro cor e turbidez, são apresentados nas Tabelas 2 à 7. O percentual de redução dos parâmetros foi avaliado em função do tempo de decantação e de concentração de coagulante para os coagulantes extraídos da *M. oleífera* e do *Hibiscus sabdariffa* nas seguintes soluções extratoras: H₂O, KCl e MgCl₂. Para o caldo de cana-de-açúcar (caldo bruto) foram feitas medidas dos valores iniciais de absorvância de 3,277, turbidez de 163 NTU e grau Brix de 16. A eficiência foi calculada a partir dos valores iniciais do caldo conforme a Equação (2).

$$\%E = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

em que, C₀ é a absorvância ou turbidez inicial do caldo, C é a absorvância ou turbidez do caldo após coagulação e %E, a eficiência.

Tabela 2 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com água destilada

Dosagem de Coagulante (g L ⁻¹)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E _{abs}	% E _{tur}
0,006	20	2,360	150	28,0	7,9
0,006	110	2,263	139	30,9	14,7
0,030	20	2,058	161	37,2	1,2
0,030	110	1,849	134	43,6	17,8
0,001	65	2,380	141	27,4	13,5
0,035	65	1,775	137	45,8	15,9
0,018	1	2,503	159	23,6	2,4
0,018	128	2,046	139	37,6	14,7
0,018	65	2,081	149	36,5	8,6
0,018	65	2,080	147	36,5	9,8
0,018	65	2,048	151	37,5	7,4

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez.

Tabela 3 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com KCl

Dosagem de Coagulante (g L ⁻¹)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E _{abs}	% E _{tur}
0,006	20	2,515	155	23,2	4,9
0,006	110	2,328	148	29,0	9,2
0,030	20	1,220	41	62,8	74,8
0,030	110	0,800	17	75,6	89,6
0,001	65	2,481	167	24,3	ND
0,035	65	0,680	17	79,2	89,6
0,018	1	2,565	146	21,7	10,4
0,018	128	0,879	11	73,2	93,2
0,018	65	1,073	20	67,3	87,7
0,018	65	1,268	43	61,4	73,6
0,018	65	1,198	31	63,4	81,0

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez; ND - Não detectada redução em comparação ao valor inicial.

Tabela 4 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$

Dosagem de Coagulante ($g L^{-1}$)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E_{abs}	% E_{tur}
0,006	20	1,938	98	40,9	39,9
0,006	110	1,734	78	47,1	52,1
0,030	20	1,360	67	58,5	58,9
0,030	110	0,158	3	95,2	98,2
0,001	65	2,374	140	27,5	14,1
0,035	65	0,161	15	95,1	90,1
0,018	1	1,797	90	45,2	44,8
0,018	128	0,548	3	83,3	98,2
0,018	65	0,790	5	75,9	96,9
0,018	65	0,812	7	75,2	95,7
0,018	65	0,779	9	76,2	94,5

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez.

Tabela 5 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com água destilada

Dosagem de Coagulante ($g L^{-1}$)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E_{abs}	% E_{tur}
0,006	20	2,372	151	27,6	7,5
0,006	110	2,258	132	31,1	19
0,030	20	2,099	156	35,9	4,3
0,030	110	1,862	131	43,2	19,9
0,001	65	2,461	143	24,9	12,5
0,035	65	2,897	137	42,1	16,1
0,018	1	2,693	129	17,8	20,1
0,018	128	2,024	125	38,2	23,2
0,018	65	2,07	140	36,8	13,9
0,018	65	2,076	139	36,6	14,9
0,018	65	2,079	139	36,6	14,4

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez.

Tabela 6 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com KCl

Dosagem de Coagulante (g L ⁻¹)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E _{abs}	% E _{tur}
0,006	20	2,631	181	19,7	ND
0,006	110	2,332	181	28,8	ND
0,030	20	2,374	152	27,5	6,9
0,030	110	2,111	147	35,6	10,0
0,001	65	2,573	165	21,5	ND
0,035	65	2,171	122	33,7	25,3
0,018	1	3,224	159	1,6	2,6
0,018	128	2,230	132	31,9	18,7
0,018	65	2,349	131	28,3	19,5
0,018	65	2,297	129	29,9	20,7
0,018	65	2,249	126	31,4	22,9

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez; ND - Não detectada redução em comparação ao valor inicial.

Tabela 7 – Valores de cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar após o processo de coagulação com o coagulante de Hibisco extraído com MgCl₂

Dosagem de Coagulante (g L ⁻¹)	Tempo de decantação (min)	Absorbância	Turbidez (NTU)	% E _{abs}	% E _{tur}
0,006	20	2,414	146	26,3	10,6
0,006	110	2,154	129	34,3	21,2
0,030	20	1,987	125	39,4	23,3
0,030	110	1,876	116	42,7	29,0
0,001	65	2,384	141	27,2	13,6
0,035	65	1,853	121	43,4	25,9
0,018	1	2,405	155	26,6	4,9
0,018	128	1,985	123	39,4	24,5
0,018	65	1,938	110	40,8	32,3
0,018	65	1,899	115	42,0	29,5
0,018	65	2,032	116	38,0	28,8

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: % E_{abs} - Porcentagem de remoção do parâmetro absorbância; % E_{tur} - Porcentagem de remoção do parâmetro turbidez.

Para todos os ensaios realizados foi feita a medida do grau Brix como forma de averiguar se o processo de clarificação proposto poderia prejudicar as características do caldo de cana-de-açúcar, reduzindo o rendimento da produção global de açúcar. Porém, não foi observada variação significativa em nenhum dos

ensaios, com desvio do valor inicial do caldo bruto (16 °Brix) inferior a 5%. Dessa forma, esses dados não foram apresentados, uma vez que não houve alteração após o processo de coagulação com os coagulantes naturais.

5.1 EFEITO DO TIPO DE COAGULANTE

5.1.1 *Moringa oleifera*

Para as diferentes concentrações de extrato da *Moringa oleifera* utilizadas, a com maior eficiência de redução de cor aparente (absorbância) foi obtida a partir do extrato preparado com MgCl_2 e concentração de coagulante $0,03 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação de 110 minutos (Tabela 4), com eficiência de redução de cor neste caso de 95,2%. Comparando com a concentração de coagulante minimamente mais alta de $0,035 \text{ g L}^{-1}$, obteve-se praticamente a mesma eficiência de remoção, 95,1%, mas com um tempo de decantação menor (65 min) (Tabela 4). Assim, seria necessário avaliar industrialmente qual variável minimizaria o custo dessa operação de clarificação. Comportamento similar foi observado também para os ensaios realizados com o extrato de Moringa obtido com água destilada e KCl (Tabelas 2 e 3), porém com eficiência do processo significativamente inferiores (43,6% e 75,6%, respectivamente).

Analisando-se o parâmetro turbidez, as maiores reduções (98,2%), foram identificadas para o extrato de Moringa também preparado com o MgCl_2 , sendo que os resultados apresentados na Tabela 4, indicam duas condições de operação: $0,03 \text{ g L}^{-1}$ (110 min) e $0,018 \text{ g L}^{-1}$ (128,64 min). Porém, houve eficiência semelhante na condição do ponto central de concentração de coagulante $0,018 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação 65 min ($95,7\% \pm 1,2$), o que pode indicar maior viabilidade econômica pelo menor gasto com coagulante e menor tempo de operação. Para os ensaios realizados com o extrato de Moringa obtido com água destilada e KCl (Tabelas 2 e 3, respectivamente) foi observada eficiência inferior na redução de turbidez, conforme já indicado para o parâmetro absorbância, porém com o comportamento similar em relação à variação na dosagem de coagulante e tempo de decantação, o que pode indicar maior viabilidade econômica pelo menor gasto com coagulante e menor tempo de operação.

Dessa forma, os extratos provenientes das sementes de Moringa apresentaram redução de cor significativa para os dois parâmetros avaliados, em especial para o extrato preparado com $MgCl_2$. Isso pode ser decorrente das proteínas de elevado peso molecular presentes na composição das sementes de *M. oleifera* Lam, que atuam como polímeros orgânicos naturais (THEODORO et al., 2014; OKUDA, 1999). De acordo com Ndabigengesere et al. (1995), as sementes da *M. oleifera* Lam, a partir de diversas formas de extração e purificação, têm provado sua eficiência na remoção de material suspenso e coloidal.

5.1.2 *Hibiscus sabdariffa*

Os extratos das folhas de Hibisco também apresentaram resultados significativos quanto à cor aparente, porém o parâmetro turbidez não apresentou alterações consideráveis. A maior eficiência de redução de cor observada para os três tipos de extrato de Hibisco foi de 43,4% na concentração de coagulante de $0,035 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação de 65 min, para o extrato preparado com solução de $MgCl_2$ (Tabela 7). Nota-se ainda que resultados similares foram obtidos para a combinação de coagulante à $0,03 \text{ g L}^{-1}$ e 110 min de decantação, para ambos os extratos de Hibisco avaliados (Tabelas 5, 6 e 7). No caso da variável turbidez, conforme observado nas Tabelas 5, 6 e 7, nenhum dos extratos de Hibisco testados e nenhuma das combinações do planejamento experimental propiciaram eficiência na redução deste parâmetro superior a 33%, o que representam valores muito inferiores ao obtido para o extrato de Moringa.

5.1.3 Polímero Sintético Utilizado na Indústria

Os resultados para o teste com o polieletrólito sintético aniônico foram 80,1% de eficiência na redução de cor e 85,9% de redução do parâmetro turbidez. Esses valores são condizentes com o esperado pela indústria em sua aplicação no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar para produção do açúcar do tipo VHP.

Comparando esses resultados com os apresentados anteriormente para o processo de coagulação utilizando os coagulantes naturais, foi possível identificar condições de operação (dosagem de coagulante e tempo de decantação), que resultaram em porcentagens de remoção superiores às obtidas com o polímero

convencionalmente aplicado na indústria, chegando a porcentagens de redução de cor e turbidez em torno de 95% e 98%, respectivamente, para o extrato de Moringa preparado com $MgCl_2$.

5.2 EFEITO DAS SOLUÇÕES EXTRATORAS

O uso de soluções salinas apresentou maior eficiência para redução de cor, em relação ao método que utiliza apenas água destilada para o coagulante Moringa. Isso é decorrente do aumento da solubilidade dessas biomoléculas (Mg^{+2}) em virtude do aumento da força iônica da solução (COSTA et al., 2013).

Entretanto, os extratos obtidos a partir do Hibisco apresentam reduções de cor semelhantes. Conforme a Tabela 5, a maior eficiência de redução de cor para o extrato a partir da água foi de 43,2%, o extrato obtido com KCl 35,6% (Tabela 6) e o extrato preparado com $MgCl_2$ 43,4% (Tabela 7), ou seja, as extrações salinas não tiveram interação com o composto presente nas folhas de Hibisco, responsável pela coagulação.

Para o agente coagulante natural *M. oleifera* extraído com $MgCl_2$ (Tabela 4), observou-se que a maior porcentagem de redução de cor e turbidez foi de 98,2%. Tendo em vista que a cor aparente e turbidez, que indicam a presença de material coloidal ou em suspensão, substâncias orgânicas e sólidos solúveis no caldo de cana-de-açúcar (FONSECA, 2017; MACHADO, 2012), sofreram significativa redução para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$, propõe-se que o processo de clarificação do caldo com o coagulante natural indicado pode apresentar viabilidade técnica de emprego na indústria, melhorando a qualidade do produto final.

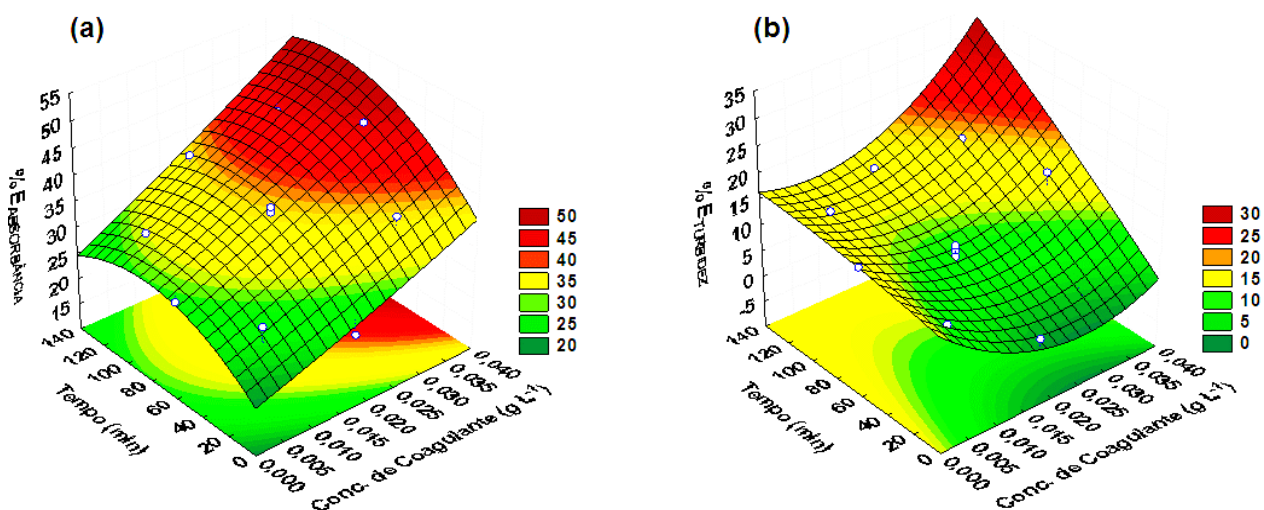
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados dos ensaios realizados de acordo com o planejamento fatorial 2^2 , foram submetidos à análise no *software* STATISTICA 7.0, realizando-se a análise das superfícies de resposta e análise de variância ANOVA para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático, pela tabela dos efeitos a um nível de 95% de confiança, avaliando-se os coeficientes do modelo pelo teste t de Student a 5% de significância.

5.3.1 Superfícies de Resposta

Na análise da superfície de resposta, considerou-se a redução de cor e turbidez ($\%E_{\text{absorbância}}$ e a $\%E_{\text{turbidez}}$) como variáveis resposta, sendo construída a curva a partir dos resultados obtidos com o planejamento experimental, indicando as condições de operação da clarificação do caldo de cana-de-açúcar que maximizam a redução da cor (Figuras 7 à 12). Como pode ser observado, os dados experimentais apresentados têm dependência com os valores das variáveis operacionais concentração de coagulante e tempo de decantação.

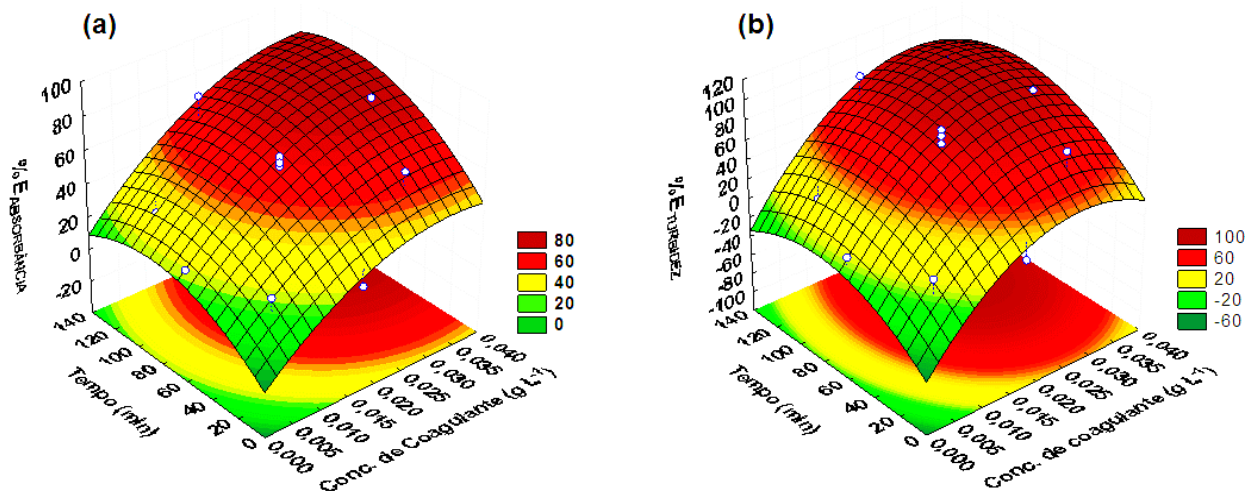
Figura 7 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com H₂O



Fonte: Autoria Própria (2019).

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 7 não permitiram a detecção de uma curvatura significativa com um ponto máximo e concavidade para baixo, tornando necessária a realização de mais ensaios para se encontrar a região ótima de trabalho, sendo que as condições que favorecem o processo apresentam-se em valores superiores 60 minutos e 0,035 g L⁻¹ de concentração de coagulante. Todavia, o comportamento observado pela superfície de resposta para o parâmetro turbidez (Figura 7(b)), não foi desejável, visto que os pontos do planejamento experimental estão distantes da região de coloração vermelha, que indica 30% de eficiência, o que ainda assim seria um valor baixo de redução da turbidez.

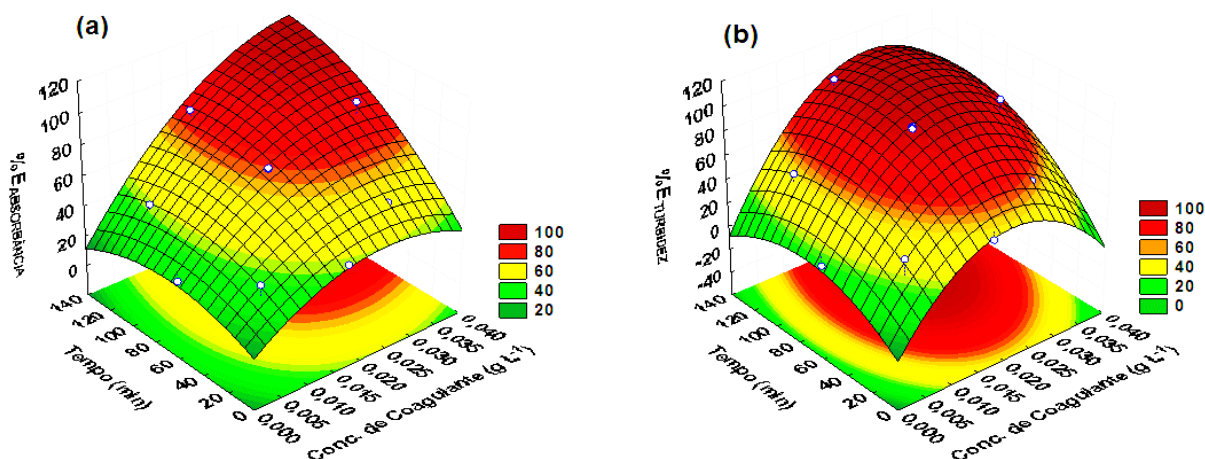
Figura 8 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com KCl



Fonte: Autoria Própria (2019).

Conforme observado na Figura 8, houve aumento na porcentagem de redução de absorvância e turbidez para concentrações de coagulante mais elevadas (acima de $0,018 \text{ g L}^{-1}$) e os comportamentos foram satisfatórios, uma vez que a curvatura permite que se encontre um ponto de máximo, no qual identifica-se as condições de operação que otimizam o processo. Ademais, vários pontos estão na região de maior redução de cor, mostrando que o planejamento para este ensaio foi adequado. Para ambos os parâmetros cor aparente e turbidez em concentração de coagulante superiores a $0,018 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação maiores que 65 min, obtêm-se valores e porcentagem de remoção desejáveis, visto que já entram na faixa de maior redução de cor e turbidez, indicada pela coloração vermelha escura nas curvas de nível.

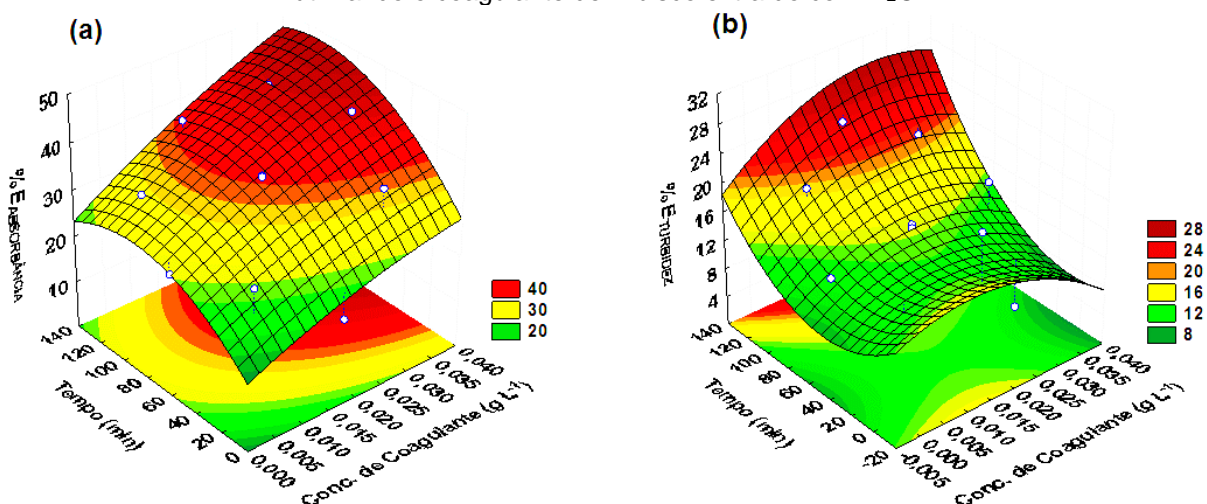
Figura 9 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Moringa extraído com MgCl_2



Fonte: Autoria Própria (2019).

O comportamento das superfícies de resposta apresentadas na Figura 9 se assemelham ao da Figura 8, onde se observa uma curvatura significativa, com pontos do planejamento experimental em seu topo. Assim, o delineamento experimental indicou que o processo apresenta melhores valores de capacidade de redução para valores de concentração de coagulante e tempo de decantação superiores a $0,03 \text{ g L}^{-1}$ e 110 min para o parâmetro absorvância Figura (9(a)) $0,018 \text{ g L}^{-1}$ e 65 min para a turbidez (Figura 9(b)), em ambos os casos atingindo regiões que proporcionam porcentagens de redução maiores que 80% (vermelho escuro).

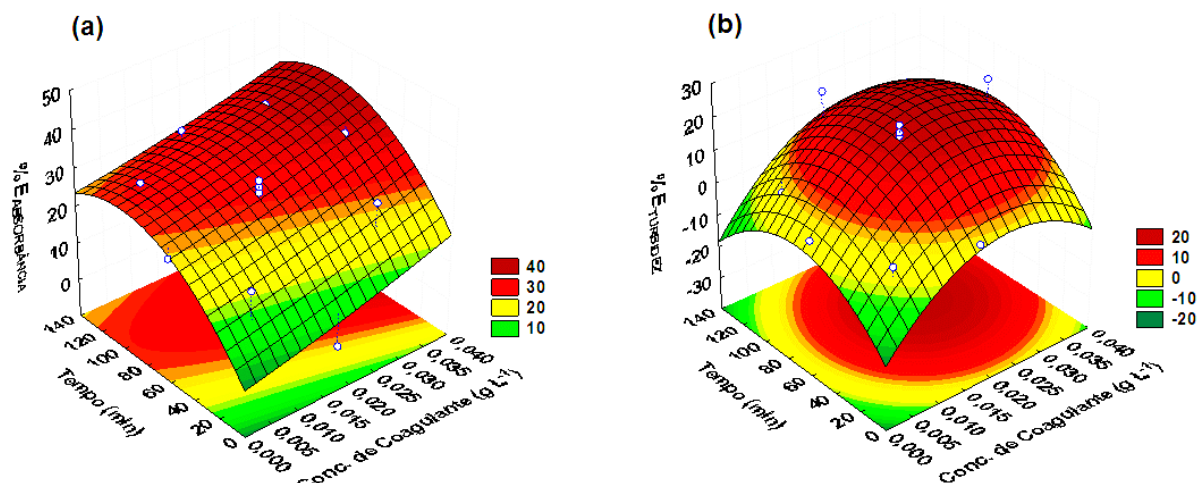
Figura 10 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com H_2O



Fonte: Autoria Própria (2019).

Verifica-se na Figura 10 (a) que o comportamento do parâmetro absorvância tem seus pontos dispersos de forma relativa em todas as faixas de redução de cor (20%, 30% e 40%), sendo que seu ponto ótimo se encontra ao topo da curvatura da superfície de resposta, em concentração de coagulante acima de $0,03 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação superior a 110 min. Já para a eficiência relacionada a turbidez (Figura 10(b)) são poucos os pontos do delineamento experimental observados na região de maior redução (região de cor vermelha), indicando a necessidade de ensaios complementares. Ademais, para ambos os parâmetros (absorvância e turbidez) os valores de porcentagem de redução não foram satisfatórios, com valores inferiores a 40%.

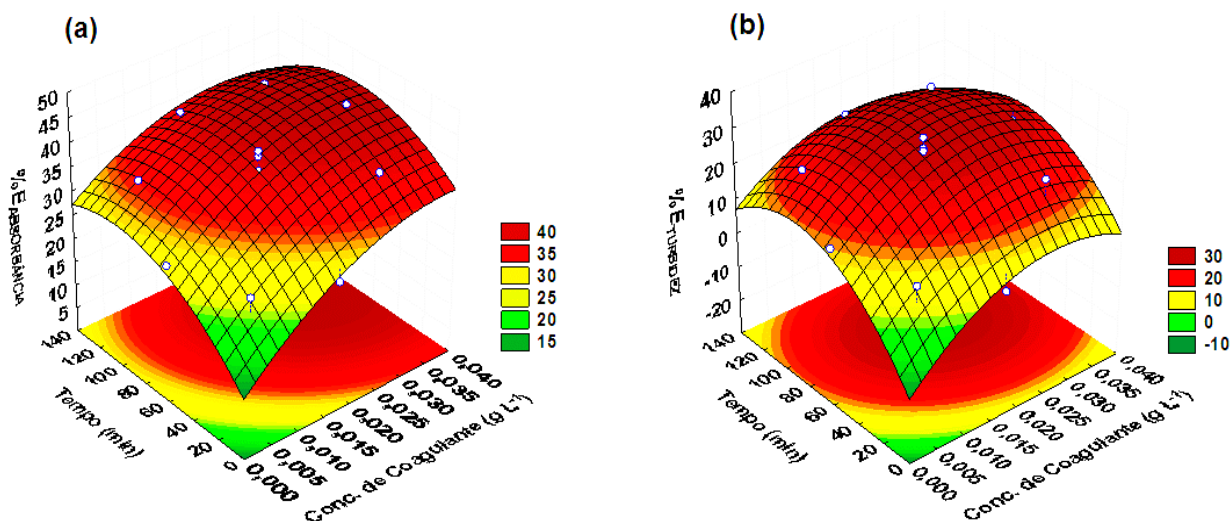
Figura 11 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com KCl



Fonte: Autoria Própria (2019).

Na Figura 11 (a), analisando-se a eficiência da absorbância nota-se um elevado número de pontos na faixa vermelha, de remoção de 30%, validando as condições propostas no planejamento de experimentos, porém indicando que ainda poderia ser obtida maior eficiência de redução de cor aparente, para ensaios em faixas de trabalho superiores as avaliadas neste estudo. Para o parâmetro turbidez vários pontos estão na faixa amarela, de 0% ou nenhuma redução de cor e as demais faixas também com valores de eficiência de redução de cor em torno de 20%. Isto representa uma eficiência indesejável comparada ao resultado obtido com o polímero utilizado na indústria apresentado anteriormente

Figura 12 – Superfície de resposta da eficiência de redução de cor aparente (a) e turbidez (b) utilizando o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$



Fonte: Autoria Própria (2019)

Assim como nas demais superfícies de resposta, na Figura 12 observa-se vários pontos do planejamento experimental na curvatura da superfície de resposta. Mesmo a eficiência de redução de cor sendo baixa, em torno de 30%, para este caso encontram-se os seguintes pontos na região de maior redução de cor: concentração de coagulante acima de $0,018 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação superior a 5 minutos para ambos os parâmetros, absorvância (Figura 12(a)) e turbidez (Figura 12(b)).

5.3.2 Análise dos Fatores e Interações

Dentre as várias formas de análise disponibilizadas pelo STATISTICA 7.0, estão as tabelas ANOVA e a tabela dos efeitos, que permitem uma análise dos fatores e interações estatisticamente significativas no processo. O parâmetro avaliado nestas análises foi a redução de turbidez, pois dentre os dois parâmetros avaliados, absorvância e turbidez, o segundo foi o que apresentou maior número de pontos dentro da região experimental viável (dentro da faixa observada de valores Críticos), bem como melhor representou as variações testadas no processo.

Nas Tabelas 8 e 9 apresenta-se a estimativa dos efeitos principais individuais e a interação entre eles, bem como os coeficientes dos ajustes dos dados experimentais obtidos neste estudo. Destaca-se em **negrito e itálico**, os efeitos que são estatisticamente significantes, com 95% de confiança, ou seja, quando $p < 5\%$, os efeitos ou interações são significativos.

Com base nos resultados de eficiência de redução de turbidez relacionados às duas variáveis operacionais (concentração de coagulante e tempo de decantação), propôs-se um modelo em termos lineares e quadráticos, bem como as interações das variáveis de acordo com a Equação (3).

$$R = a_0 + a_1 \cdot q_1 + a_2 \cdot q_2 + b_{12} \cdot q_1 \cdot q_2 + b_{11} \cdot q_1^2 + b_{22} \cdot q_2^2 \quad (3)$$

Em que: R = resposta experimental (% eficiência de redução de turbidez)

q_1 = valor de parâmetro operacional ajustado (concentração de coagulante)

q_2 = valor de parâmetro operacional ajustado (tempo de decantação)

$a_0, a_1, a_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ = são parâmetros ajustados do modelo que definem a regressão polinomial de segunda ordem. Os valores dos coeficientes do modelo ajustados são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Tabela dos efeitos para as variáveis operacionais e desvio padrão correspondente, considerando a variável resposta redução de turbidez para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$

	Valor	Desvio Padrão	t_{calculado}	p (%)
Média	95,7	4,5	21,5	0,0
[Coagulante] (q_1)	43,1	5,5	7,9	0,1
[Coagulante] (q_1)²	-43,3	6,5	-6,7	0,1
Tempo de decantação (q_2)	31,8	5,5	5,8	0,2
Tempo de decantação (q_2)²	-24,0	6,5	-3,7	1,4
$q_1 \times q_2$	13,6	7,7	1,8	14,0

Fonte: Autoria Própria (2019).

Tabela 9 – Tabela dos efeitos para as variáveis operacionais e desvio padrão correspondente, considerando a variável resposta redução de turbidez para o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$

	Valor	Desvio Padrão	t_{calculado}	p (%)
Média	30,2	1,9	16,1	0,0
[Coagulante] (q_1)	9,5	2,3	4,1	0,9
[Coagulante] (q_1)²	-8,5	2,7	-3,1	2,6
Tempo de decantação (q_2)	11,0	2,3	4,8	0,5
Tempo de decantação (q_2)²	-13,6	2,7	-5,0	0,4
$q_1 \times q_2$	-2,5	3,3	-0,8	48,6

Fonte: Autoria Própria (2019).

Observa-se que para ambos os coagulantes, Moringa (Tabela 8) e Hibisco (Tabela 9), com a mesma solução extratora ($MgCl_2$), o comportamento dos efeitos foi semelhante, obtendo-se as variáveis concentração de coagulante e tempo estatisticamente significativas, sendo que as variáveis apresentaram fatores lineares e quadráticos significativos no intervalo de confiança considerado.

Conforme observado nas Tabelas 8 e 9, os parâmetros quadráticos do modelo foram negativos, indicando a existência de uma região de máximo na superfície de resposta, sendo uma curva convexa, com formato de uma parábola negativa. A interação dos fatores não foi estatisticamente significativa em ambos os coagulantes pois apresentou valores de p superiores a 5% não sendo considerado na equação do modelo matemático proposto o termo da interação dos fatores. Ademais, o coeficiente de determinação R^2 foi de 0,967 (coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$) e 0,931 (coagulante Hibisco extraído com $MgCl_2$), comprovando a qualidade do ajuste do modelo quadrático.

Os modelos de correlação entre os parâmetros significativos e as variáveis experimentais, concentração de coagulante e tempo de decantação, foram validados através da análise de variância (ANOVA). A análise da ANOVA é importante, porque indica que variáveis são significativas para o processo estudado. Os resultados expressos nessa análise para os melhores coagulantes (coagulantes de Moringa e Hibisco extraídos com $MgCl_2$) e dos parâmetros significativos observados (Tabela 10 e 11).

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) do modelo de redução de turbidez para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$

Fatores	Graus de liberdade	Soma de Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F_{calculado}	F_{tabelado}	Nível de significância (%)
Regressão	4	9208,8	2302,2	28,67	5,19	99,9
Falta ajuste	1	183,6	183,6	3,08	224,6	86,0
Erro puro	5	298,2	59,7			
Resíduos	6	481,8	80,3			
Total	10	9690,6	969,1	16,25	4,53	99,7

Fonte: Autoria Própria (2019).

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) do modelo de redução de turbidez para o coagulante de Hibisco extraído com $MgCl_2$

Fatores	Graus de liberdade	Soma de Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F_{calculado}	F_{tabelado}	Nível de significância (%)
Regressão	4	786,5	196,62	19,98	5,19	99,7
Falta Ajuste	1	6,0	6,0	0,57	224,6	50,7
Erro puro	5	53,0	10,61			
Resíduos	6	59,0	9,84			
Total	10	845,5	84,55	7,97	4,53	98,3

Fonte: Autoria Própria (2019).

De acordo com Neto et al. (2003), o modelo pode ser dito válido se o fator resultante da análise de ANOVA ($F_{calculado}$) for maior que o fator $F_{tabelado}$ (Tabela F de Fisher – 95% confiança), considerando graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Portanto, pode-se dizer que o modelo em estudo é válido uma vez que o $F_{calculado}$ foi de 16,25 para a Moringa (Tabela 10) e 7,97

para o Hibisco (Tabela 11), sendo estes maiores que o F_{tabelado} que foi de 4,53 em ambos os casos, para um nível de significância de 95%. Nas Tabelas 10 e 11, verifica-se ainda que a falta de ajuste não é significativa visto que o nível de significância foi inferior a 95% para ambos os casos, o que valida o modelo proposto.

Considerando a razão entre a soma de quadrados da regressão e a total, pode-se dizer que para o coagulante de Moringa 95% da variação total em torno da média é explicada pela regressão e 5 % pelos resíduos. Para o coagulante de Hibisco esses valores são 93% e 7%, respectivamente.

Por último, como forma de encontrar as condições ótimas de operação (Concentração de Coagulante e Tempo de decantação) para cada coagulante, foram analisados os Valores Críticos (Tabelas 12 e 13), apresentando-se na coluna dos valores críticos a combinação das condições operacionais que maximizam a redução de turbidez do caldo de cana-de-açúcar.

Tabela 12 – Valores Críticos das condições operacionais para o coagulante de Moringa extraído com $MgCl_2$

Fatores	Mínimo observado	Valores críticos	Máximo observado
[Coagulante] ($g L^{-1}$)	0,001	0,026	0,035
Tempo (min)	1,360	102,772	128,640

Fonte: Autoria Própria (2019).

Tabela 13 – Valores Críticos das condições operacionais para o coagulante De Hibisco extraído com $MgCl_2$

Fatores	Mínimo observado	Valores críticos	Máximo observado
[Coagulante] ($g L^{-1}$)	0,001	0,024	0,035
Tempo (min)	1,360	81,156	128,640

Fonte: Autoria Própria (2019).

Como pode ser observado nas Tabelas 12 e 13, a concentração de coagulante otimizada, para a faixa de trabalho avaliada, é bem semelhante para ambas as plantas estudadas, sendo $0,026 g L^{-1}$ e $0,024 g L^{-1}$ e tempos de decantação superiores a 80 min.

Por fim, por meio da análise estatística realizada, verificou-se a influência da variação nas condições experimentais em relação aos parâmetros concentração de coagulante e tempo de decantação, sendo seus efeitos e suas interações analisados separadamente. Foram analisados os valores críticos e os parâmetros estatísticos de todos os ensaios cada planta (Moringa e Hibisco) com suas três soluções extratoras

(H₂O, KCl e MgCl₂). Porém os ensaios com melhor desempenho e com mais significância estatística foi o parâmetro redução de turbidez para ambas as plantas com a solução extratora de MgCl₂, sendo assim, os efeitos e análise de variância melhores interpretados.

CONCLUSÃO

A utilização do extrato de sementes de Moringa como auxiliar de coagulação no processo de clarificação do caldo, apresentou-se eficiente para reduzir a cor aparente do caldo de cana-de-açúcar, de forma até mais eficiente que o polieletrólito sintético utilizado pela indústria. Quanto ao parâmetro turbidez, a Moringa também se mostrou bastante eficiente em sua redução, sendo a extração salina com cloreto de magnésio ($MgCl_2$) a que apresentou maior eficiência. Para o parâmetro cor aparente, de maior interesse para a indústria açucareira, as melhores eficiências de redução de cor foram 43,4% e 95,2%, para o coagulante de Hibisco e a Moringa, respectivamente, extraídos com $MgCl_2$.

Ademais, nota-se que as variáveis tempo de decantação e concentração de coagulante são fatores de forte influência no processo, destacando a importância do planejamento experimental no desenvolvimento dos resultados desse processo e assim, direcionando para a melhor condição de operação dos coagulantes orgânicos. Com base nos resultados obtidos e na análise estatísticas, as condições que favorecem o processo, na faixa de trabalho avaliada, são a concentração de coagulante $0,0256 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação de 102 min para a solução de Moringa extraída com $MgCl_2$, e $0,02403 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de decantação de 81 min para a solução de Hibisco extraída com $MgCl_2$. Ainda a partir da análise estatística, foi possível validar um modelo matemático quadrático que descreve como modificações nas variáveis concentração de coagulante e tempo de decantação refletem na resposta do sistema em termos de redução do parâmetro turbidez.

De forma geral, foi possível concluir a viabilidade técnica do processo alternativo de clarificação em termos da redução da cor aparente e turbidez do caldo de cana-de-açúcar, sem alterar as demais características do mesmo que são importantes para a garantia da qualidade do produto final. Além disso, como a proposta visa o emprego de coagulantes naturais, substituindo um produto sintético que pode ser prejudicial à saúde humana, mostrou-se a possibilidade de produção de açúcar com maior segurança alimentar, refletindo-se em um maior valor de mercado para o produto.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, A. B. R. M. et al. Avaliação dos parâmetros tempo, corrente e pressão na soldagem por resistência elétrica de compósitos PEI/fibras contínuas: influência na resistência mecânica. **Revista Matéria**, v. 20, n. 02, pp. 530 – 543, 2015.
- ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação do açúcar**. 3 ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2011.
- ANDRADE, Guilherme C. **Eficiência dos processos de flotação e filtração com uso de coagulante natural e químico no tratamento de efluente de laticínio**. 2015. 80 f. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.
- ARAÚJO, F. A. D. Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciências e Tecnologia**, n.1, jul/dez. 2007.
- AWANG, N. A.; AZIZ, H. A. Hibiscus rosa-sinensis leaf extract as coagulant aid in leachate treatment. **Applied Water Science**, publicada online: 11 jul 2012. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-012-0049-y>>. Acesso em: 24 out 2018.
- BRANDÃO, K. S. R. **Otimização do processo de produção de Biodiesel Metílico e Etilico do óleo de mamona (*Ricinus Communis L.*) aplicando um Delineamento Composto Central (DCCR)**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão, 2007. Disponível em: <<https://tede2.ufma.br/jspui/handle/tede/895#preview-link0>>. Acesso em: 28 jun. 2019.
- CANAONLINE** O açúcar produzido pelas usinas brasileiras. **Canaonline**, Ribeirão Preto, São Paulo, 24 mai. 2016. Disponível em: <<http://www.canaonline.com.br/conteudo/o-acucar-produzido-pelas-usinas-brasileiras.html#.W9H6UntKjIU>>. Acesso em: 25 out 2018.
- CORRÊA, N. T. **Cinética da redução de cor ICUMSA em caldo de cana-de-açúcar por ozonização em reator RPA/CSTR para produção de sulfur-free de açúcar branco**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2016. Disponível em: <file:///D:/Bibliotecas/Downloads/Nathalia_Torres_Correa_versao_revisada.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2019.
- COSTA, M. C. B. A importância do ensino da ferramenta de planejamento fatorial para estudantes de engenharia. **XXXIX Congresso Brasileiro De Educação Em Engenharia**, Blumenau, 3 a 6 out. 2011. Disponível em: <<http://www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/8/sexoestec/art1903.pdf>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

COSTA, G. H. G.; **Emprego do Extrato da Moringa (Moringa oleífera Lamarck) na clarificação do caldo de cana para a produção de açúcar**. 2013. Cap. 1, 48 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2013.

COSTA, G. H. G. et al. Acrylamide replaced by moringa extract in sugar production. **Food Sci. Technol**, Campinas, Ahead of Print, 2018.

DIAS, M. O. S. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development*, p. 35-51, 2015.

FAO-Food and Agriculture Organization of the United States of America **World sugarcane production statistics**. 2013.

FAO-Food and Agriculture Organization. Sugar. Rome: FAO, 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/CDMM_MARKETS_MDNOTDRONG/Sugar/Documents/Su_summary_FDnov13__2_.pdf>. Acesso em: 25 out. 2018.

FERREIRA, R. E. **Microfiltração tangencial do caldo de cana-de-açúcar: avaliação da influência da temperatura e da pressão transmembrana e comparação em relação ao processo de clarificação convencional**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/256420>>. Acesso em: 12 set. 2018.

FONSECA, C. R. **Ozonização: uma alternativa para clarificação do caldo de cana de açúcar**. 2017. 160 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2017.

FRANCO, C. S. et al. **Coagulação com semente de moringa oleífera prepara por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 unt**. Artigo Técnico: Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 22, n.4, jul/ago 2017.

FREITA, C. M. et al. **Extrato de semente de Moringa como clarificante do caldo de cana-de-açúcar**. II Simpósio de Tecnologia Sucoenergética e de Biocombustíveis. Fatec-JB, Jaboticabal, v. 6, p. 22-27, 2014.

HAMERSKI, F. Estudo de variáveis de processo de carbonatação do caldo de cana de açúcar. Dissertação (Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

HAMERSKI, F.; AQUINO, A. D.; NDIAYE, P. M. Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação – ensaios preliminares. **Acta Scientiarum, Technology**, v. 33, n. 3, p. 337-341, Maringá, 2011.

HONIG, P. **Princípios de Tecnologia Azucareira**. v. 1. México: Companhia Editorial Continental, 1969.

JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. Química e Sociedade: o mundo dos colóides. **Química Nova Escola**, n. 9, maio, 1999.

KEMPKA, A. P.; POZZOBON, L. Sementes De *Moringa Oleifera* Na Clarificação De Efluente De Indústria De Ingredientes Para Alimentação Animal: Comparação Com O Coagulante Convencional E Estudo Das Condições Operacionais. **ENGEVISTA**, v. 17, n. 2, p. 196-206, jun. 2015. Disponível em: <<http://periodicos.uff.br/engevista/article/view/9018/6489>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

KHANDAGAVE, R. B.; THANGAMUTHU, P. **A vegetable clarifying agente for cane juice clarification**. Karnataka Sugar Institute, Belgaum, India, 2010.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.

LIMA, C. F. **Utilização de polímeros no setor sucroenergético**. Monografia de Conclusão de Curso de Pós Graduação em Gestão de Tecnologia Industrial Sucroenergética – Universidade Federal de São Carlos, Sertãozinho, São Paulo, 2017.

LIMA, R. B. **Processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**. 2012. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-16012013-143923/pt-br.php>>. Acesso em: 10 set. 2018.

MACHADO, S. S. Tecnologia da Fabricação do Açúcar. **Caderno e-Tec Brasil**, Inhumas: IFG, 56 p., 2012.

MACIEL, M. J. et al. Evaluation of the alcoholic extract of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) as a protective antibacterial and antioxidant component. **Rev. Inst. Adolfo Lutz (Impr.)**, São Paulo, v. 71, n. 3, 2012. Disponível em: <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0073-98552012000300005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 28 mai. 2019.

MADRONA, G. S. et. al. Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment. **Water, Ait and Soil Pollution**. 211, 409-415, 2009.

MAHADEVAIAH; DEZFULY, M. A.; DEMAPPA, T. Effective of Natural Flocculants on Sugarcane Juice Clarification "A Comparative study". **Asian Journal of Research in Chemistry**, Raipur, v. 6, Ed. 8, aug. 2013.

MARQUES, A. R.; ABREU, F. A. **Eficiência do coagulante extraído de sementes de moringa oleifera lam no tratamento de água pela tecnologia da flotação**. 2017. 43 f. Monografia apresentada no Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, dez. 2017.

MASON, E. TANAC: Construindo um futuro sustentável. **Business Chief**, jun 11, 2015. Disponível em: <<https://brazil.businesschief.com/TANAC-SA/profiles/82/TANAC:-Construindo-um-futuro-sustentvel>>. Acesso em: 18 out. 2018.

MATTIETTO, R. A.; MATTA, V. M. **Utilização De Um Delineamento Composto Central Rotacional Para Avaliação Microbiológica De Polpas De Açaí Pasteurizadas**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 9 a 12 set. 2012. Búzios, Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/70610/1/2012-184.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

MENDES, et al. Comportamento microbiológico de leveduras em mosto tratado com diferentes tipos de floculante. **Ciência & Tecnologia**: FATEC-JB, Jaboticabal, São Paulo, v.8, Número Especial, 2016.

MORILLA, C.H.G. **Viabilidade econômico-financeira da substituição do dióxido de enxofre pelo peróxido de hidrogênio na cadeia produtiva do açúcar**. 2015. 105 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz", Piracicaba, 2015.

MORILLA, C. H. G.; ALVES, L. R. A.; AGUIAR, C. L. Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar por Sulfitação: barreiras comerciais e impactos econômicos. **A Economia em Revista**, v. 24, n. 1, jul. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/308208991_PROCESSO_DE_CLARIFICACAO_DE_CALDO_DE_CANA-DE-ACUCAR_POR_SULFITACAO_BARREIRAS_COMERCIAISACUCAR_POR_SULFITACAO_BARREIRAS_COMERCIAIS_E_IMPACTOS_ECONOMICOS>. Acesso em: 30 out. 2018.

NDABIGENGESERE, Anselme; NARASIAH, K. Subba; TALBOT, Brian. G. **Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using Moringaoleifera**. *Water Res.* v. 29, n.2, p.703-710. 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549400161Y>>. Acesso em: 11 out. 2018.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos-pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora Unicamp, Campinas. 2 ed, 339 p., 2003.

OKUDA, T.; BAES, A. U. NISHIJIMA, W.; OKADA, M. **Improvement of extraction method of coagulation active componentes from Moringa oleifera seed**. *Water Res.* v.33, n.15, p.3373-3378. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499000469>>. Acesso em: 10 out. 2018.

OMS - Organização Mundial da Saúde. **Consecuencias sanitarias de las presencia de acrilamida em los alimentos**. Genebra: OMS, 2002.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** Tese de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, São Paulo, 2001.

PAYNE, J. H. **Operações Unitárias na Produção de Açúcar de Cana.** São Paulo: Ed. Nobel 2, 1989.

PRACTICAL ACTION. Sugar production from sugar cane. Rugby, Warwickshire, United Kingdom, February 2009.

RANGEL, M. S. A. **Moringa oleifera; uma planta de uso múltiplo.** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. 1999. 41p.

SCHWARZ, D. Water clarification using Moringa oleifera. **Gate Information Service,** Eschborn, Germany, 1996.

SHARMA et al. Extraction and Characterization of Hibiscus rosasinensis Mucilage as Pharmaceutical Adjuvant. **World Applied Sciences Journal,** India, p. 136-141, 2015.

SILVA, R. B. et al. **Aplicação da Produção Mais Limpa no Processo de Clarificação do Caldo de Cana para a Produção de Açúcar.** XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Rio de Janeiro, 13 a 16 de out. 2008.

THEODORO, J. D. P. et al. Estudo de extração salina da semente de moringa oleifera lam aplicado na remoção do parâmetro cor para o tratamento de água potável. **Revista Tecnológica – Edição Especial 2014.** Maringá, p. 275-283, 2015.

UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Unicadata,** 2019. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

VAZ, L. G. de L. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclet. Quím.,** São Paulo, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046702010000400006&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 25 out. 2018.

ZACURA, F. G. **O processo de fabricação do açúcar e do álcool: desde a lavoura da cana até o produto acabado.** 1. ed. Santa Cruz do Rio Pardo, SP, Editora Viena, 2012.