

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

MARCOS AUGUSTO STOLF BRASIL

Incrustações em evaporadores de usinas de açúcar:
prognóstico de formação e prevenção

Piracicaba
2021

MARCOS AUGUSTO STOLF BRASIL

Incrustações em evaporadores de usinas de açúcar:
prognóstico de formação e prevenção

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa

Piracicaba

2021

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Brasil, Marcos Augusto Stolf

Incrustações em evaporadores de usinas de açúcar: prognóstico de formação e prevenção / Marcos Augusto Stolf Brasil; orientador Marcos Yassuo Kamogawa - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2021.

199 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2021.

1. Açúcar 2. Análise em fluxo. 3. Cálcio 4. Caldo de cana 5. Fósforo 6. Incrustação 7. Química analítica. Título.

CDU (543.068.3 : 664.113)

Elaborada por:

Marília Ribeiro Garcia Henyei
CRB-8/3631

Resolução CFB N° 184 de 29 de setembro de 2017

À Deus, que me permitiu esta vitória.

À minha Família, Graciene, Guilherme e Gustavo, por todo essencial apoio e incentivo a realização deste trabalho que também é de vocês.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Um Doutorado não é o trabalho de apenas uma pessoa, mas representa a soma de conhecimentos e contribuição de muitas e de inúmeras formas. Aqui ficam meu eterno reconhecimento e agradecimentos a todas que fizeram parte dessa jornada.

Nada disso teria acontecido ou chegado tão bem ao final se não houvesse uma maravilhosa Família me apoiando incondicionalmente e ajudando em todos os momentos.

“Se cheguei até aqui foi **porque me apoieinoombrodegigantes.**”

Issac Newton

Com esta célebre frase gostaria muito de agradecer ao meu Orientador Dr. Marcos Yassuo Kamogawa que com sabedoria me conduziu da melhor maneira possível por toda jornada. Co-autor deste grande trabalho, com suas atitudes, idéias, exemplo, apoio e serenidade criou o ambiente perfeito para que tudo pudesse se desenvolver da melhor forma possível. O aprendizado não se limitou apenas ao desenvolvimento do trabalho da Tese, mas colaborou para minha formação didático-pedagógica-pessoal com a participação em aulas e outros projetos científicos e acadêmicos.

Aos Professores Boaventura Reis, Fabio Rocha, Elias Zagatto, Francisco Krug que muito contribuíram para minha formação acadêmico-científica.

Luiz Humberto Gomes, Keila, Carol, Rebeca e Sara – Há certas pessoas que não existem palavras suficientes em qualquer língua para descrever ou agradecer, você e toda sua maravilhosa Família foram sensacionais durante todos estes anos e me fizeram me sentir muito bem e sempre. Os enormes aspectos técnicos de suporte ficam pequenos diante do tudo mais. Muito obrigado Beto e Família!

Felipe Andrino e Jeane, Lenita Oliveira e Fernando, Janaina Truffi e Joel seria necessário uma outra Tese para descrever todas as alegrias e ajuda despedida em todos estes anos, resumindo: pelo fraternal convívio e enorme e impecável apoio técnico.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Química Analítica do CENA, em especial à Sheila Wenzel, Fátima Patreze, Liz Bueno, Valdemir Barros, Cláudia Corrêa, pelo suporte técnico e amizade.

Ao Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA Prof. Hudson Carvalho e Eduardo Almeida, obrigado por todo apoio.

A Luciane Brajão pelo impecável apoio institucional.

Aos funcionários da Secretária de Pós-Graduação e da Biblioteca do CENA, Gilson Costa, Cleide Lopes, Marcos Lopes, Magali Atzingen, Marília Henyei e Renata Fini, pelo impecável apoio institucional.

Ao Milton e Tuanne Sasaki por termos tido mais uma oportunidade e grande alegria de conviver e produzir conhecimento.

Aos colegas de orientação Giovana Mello, Débora Grandino, Guilherme Paulino, Gabriela e Leandro Lavandosque, obrigado pela agradável convivência/ajuda e a oportunidade de contato com seus conhecimentos e trabalhos.

“Feliz é o dia em que temos a oportunidade de **aprender algo novo**”

Henrique Bergamim Filho

A Profa. Wanessa Mattos pelas inúmeras oportunidades acadêmico/científicas proporcionadas e incentivo para o desenvolvimento dos meus conhecimentos e habilidades.

A Profa Dra Simone Lira e Rogério, por todo apoio ao trabalho direto e indireto, pelos agradáveis trocas de ideias ao café.

Ao Prof. Marcelo Alves pelos conhecimentos e grandes discussões sempre em perfeita sintonia.

Ao Prof. Arnaldo Antonio Rodella pelas valiosas ideias, conhecimentos e discussões tão significativas e agora eternizadas neste trabalho.

Aos colegas de departamento Lucianne Oliveira, Ana Silva, Mario Pozza, Gabriel Gonçalves, Gabriel Bragaia, Naiara Costa, Natalia Teixeira, Giovana Pedrina, Valeria Vianna, Lais Maroubo, Kethlin Curiel.

À Gislene Manarin e Juliana Sartori obrigado pela companhia e ajuda nas análises do açúcar e estatísticas.

“Feliz é aquele que **transfere o que sabe e aprende o que ensina**”

Cora Coralina

Ao Professor Dr. Cláudio Aguiar com seus profundos conhecimento sobre o tema e extensa colaboração ao trabalho, sempre disponibilizando seu tempo para discussões, em aulas e na intermediação para obtenção de amostras.

Obrigado pela pronta disposição e tempo dedicado em me avaliar e colaborar com o trabalho: Prof. Antonio Sampaio Baptista – LAN / ESALQ, Dr. Eduardo Poggi e Borges – Fermentec, Prof. Ivo Milton Raimundo Júnior - IQ / UNICAMP.

Usina Iracema Grupo São Martinho Iracemópolis-SP e ao Sr. Willians Neves Cardoso pela inestimável atenção, amostras e conhecimentos compartilhados com este trabalho.

Usina Tamoio Grupo Raízen Araraquara-SP.

Usina São João Grupo USJ Araras-SP.

Usina São José Grupo Farias Rio das Pedras-SP.

Usina da Pedra S/A Grupo Pedra Agroindustrial Serrana-SP.

Obrigado ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) por toda infraestrutura e apoio.

Obrigado a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) por toda infraestrutura e apoio.

Obrigado a Fundação de Pesquisa do Estado de São Paulo- FAPESP pelo apoio financeiro através do projeto 2017/05701-8 e ao revisor do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Obrigado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – (CNPq) por todo apoio a este trabalho.

RESUMO

Brasil, M. A. S. **Incrustações em evaporadores de usinas de açúcar**: prognóstico de formação e prevenção. 2021.199 p. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2021

Este trabalho teve como foco o estudo das condições, compostos e processos envolvidos na formação de incrustações nos evaporadores de usinas de açúcar, sua constituição química - morfológica, formas de reduzir sua concentração e dissolução. Inicialmente foram realizadas análises da composição de caldos de cana mistos, clarificados e incrustações de duas usinas com objetivo de avaliar sua composição e características. Este estudo inicial determinou quatro elementos majoritários na composição das incrustações: cálcio, fósforo, magnésio e enxofre. Determinou também a existência de uma variação significativa na concentração da composição do caldo. Em um período de 6 horas foi observada uma variação de 70 % na concentração do cálcio. O trabalho prosseguiu buscando correlacionar a relevância de cada uma das etapas do processo de tratamento do caldo e insumos para a concentração dos elementos responsáveis pelas incrustações. Foi desenvolvido um sistema de análise em fluxo automático para determinação de cálcio e fósforo adequado a operar em soluções contendo alto percentual de sólidos em suspensão e dissolvidos. O sistema obteve um limite de detecção de 0,48 e faixa linear de 0,50 – 50,00 mg L⁻¹ para cálcio e 1,13 e 1,20 – 50,00 mg L⁻¹ para fósforo, com uma frequência analítica de 16 determinações por hora para ambos. Atenção especial foi dada ao insumo cal, responsável pela introdução, através do procedimento da caleagem, do elemento cálcio no caldo, que corresponde a 70% da composição das incrustações. Foram estudadas 8 amostras de cal de usinas e comerciais, quanto a composição e atributos importantes para o tratamento do caldo e a formação de incrustações. Em um experimento, amparado em planejamento fatorial completo em dois níveis (2⁴), foi realizado o tratamento de amostras de caldo misto nas condições padrão recomendadas pela literatura e utilizadas nas Usinas. As variáveis independentes do estudo foram a fosfatação, sulfatação, caleagem e decantação e teve como objetivo determinar o valor das respostas mais significativas para o processo. O caldo misto foi analisado previamente aos tratamentos quanto aos parâmetros pH, Sólidos Solúveis Totais (SST %), Sacarose Aparente (POL (S)),

Turbidez (NTU), Cor ICUMSA, Ca e P (mg L^{-1}). A análise estatística dos dados ofereceu uma visão privilegiada do panorama. O estudo de tratamento de caldo e seus resultados serviram como base para o que se seguiu de redução de precursores de incrustação, que através de intervenções pontuais buscaram reduzir o percentual dos elementos formadores. Nos estudos de melhoria do processo foram inicialmente avaliadas mudanças em concentrações e substituições parciais dos insumos, testes de inibidores e complexantes. Estes estudos obtiveram uma redução de 56 % na concentração de cálcio no caldo em relação ao tratamento padrão. O estudo de formação de incrustações que se seguiu, buscou avaliar e comparar o efeito incrustante de um caldo clarificado pelo procedimento padrão com os obtidos pelas metodologias mais promissoras para redução de precursores de incrustação determinados no estudo de tratamento do caldo. Dentro deste estudo também foi avaliada a ação de agentes inibidores de incrustação. No estudo de caracterização das incrustações foram realizadas análises químicas e morfológicas detalhadas por microscopia digital e fluorescência de raio-x nos componentes das incrustações objetivando determinar a estrutura e possíveis processos envolvidos na sua formação. A etapa final do trabalho envolveu o estudo para dissolução das incrustações, foi avaliada a eficiência de agentes dissolutores de modo isolado, em composições e determinadas as frações removidas da incrustação em cada estudo e os compostos ativos remanescentes nas soluções testadas.

Palavras chave: Açúcar. Incrustação. Química analítica. Análise em fluxo. Cálcio. Fósforo.

ABSTRACT

Brazil, M. A. S. **Scaling in evaporators of sugar mills:** formation and prevention prognosis. 2021. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2021

This work was focus on the study of the conditions, compounds and processes involved in the formation of fouling in the evaporators of sugar mills, their chemical - morphological constitution, ways to reduce their concentration and dissolution. Initially, analyzes of the composition of mixed, clarified row sugarcane juice and incrustations of two plants were carried out in order to evaluate their composition and characteristics. This initial study determined four major elements in the composition offoulings: calcium, phosphorus, magnesium and sulfur. It also determined the existence of a significant variation in the concentration of the juice composition. In a period of 6 hours a variation of 70% in the concentration of calcium was observed. The work continued to seek to correlate the relevance of each of the stages of the juice and input treatment process for the concentration of the elements responsible for the foulings. An automatic flow analysis system was developed to determine calcium and phosphorus suitable to operate in solutions containing a high percentage of suspended and dissolved solids. The system obtained a detection limit of 0.48 and a linear band of 0.50 - 50.00 mg L⁻¹ for calcium and 1.13 and 1.20 - 50.00 mg L⁻¹ for phosphorus, with a frequency analytical of 16 determinations per hour for both. Special attention was given to the lime input, responsible for introducing, through the limeing procedure, the calcium element in the juice, which corresponds to 70% of the composition of the foulings. Eight samples of lime from plants and commercials were studied, as to the composition and important attributes for the treatment of the juice and the formation of foulings. In an experiment, supported by a complete factorial design on two levels (2 ^ 4), the treatment of row sugarcane juice samples was carried out under the standard conditions recommended by the literature and used in the Plants. The independent variables of the study were phosphating, sulfitation, limeing and decanting and aimed to determine the value of the most significant responses in the process. The row sugarcane juice was analyzed prior to treatments for pH parameters, Total Soluble Solids (SST%), Percentage of Oligosaccharides (POL (S)), Turbidity (NTU), Color ICUMSA, Ca and P (mg L⁻¹). The

statistical analysis of the data offered a privileged view of the panorama. The juice treatment study and its results served as a basis for another study of the reduction of foulings precursors, which through specific interventions sought to reduce the percentage of foulings precursors. In the process improvement studies, changes in concentrations and partial substitutions of inputs, tests of inhibitors and complexing agents were initially evaluated. These studies obtained a 56% reduction in the concentration of calcium in the juice compared to the standard treatment. The foulings formation study that followed sought to evaluate and compare the fouling effect of a juice clarified by the standard procedure with those obtained by the most promising methodologies for reducing fouling precursors determined in the juice treatment study. Within this study, the action of scale inhibiting agents was also evaluated. In the study of characterization of incrustations detailed chemical and morphological analyzes were carried out by digital microscopy and x-ray fluorescence on the components of the incrustations in order to determine the structure and possible processes involved in their formation. The final stage of the work involved the study to dissolve the incrustations, the efficiency of dissolving agents was evaluated in isolation, in compositions and determined the fractions removed from the incrustation in each study and the remaining active compounds in the tested solutions.

Keywords: Sugar. Scale. Analytical chemistry. Flow analysis. Calcium. Phosphor.

LISTA DE SIGLAS E TERMOS

BRIX – Escala numérica baseada no índice de refração utilizada para determinar o percentual de sólidos solúveis em solução. Em se tratando de caldo de cana, que é uma solução impura de sacarose, pois, contem outros sólidos dissolvidos, o teor de sacarose é aparente.

Caldo clarificado, tratado – Caldo que passou por processo físico-químico para remoção de impurezas.

Caldo misto – Sem tratamento, bruto, composição do caldo extraído pela primeira moenda adicionado ao caldo das demais.

Caleagem – Adição de leite de cal (hidróxido de cálcio e/ou magnésio $(Ca/Mg(OH)_2)$ ao caldo.

Cor ICUMSA – Coloração do açúcar de acordo com metodologia da *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar).

Flasheamento – Eliminação do ar e dos gases dissolvidos no caldo facilitando a decantação.

Grau Baumé (°Be) – Unidade de medida de densidade para líquidos ($1\text{ }^\circ\text{Be} = 1,8\text{ }^\circ\text{BRIX} = 1,007\text{ g L}^{-1}$).

Incrustação – Depósitos fixos de substâncias dissolvidas ou em suspensão sobre uma superfície.

Leite de Cal – Solução de hidróxido de cálcio e/ou magnésio $(Ca/Mg(OH)_2)$.

POL – É a quantidade de sacarose aparente, em peso, existente no colmo, no caldo, no xarope, na massa cozida.

SST – Sólidos Solúveis Totais, percentual de sólidos solúveis em solução – BRIX.

Sulfitação – Procedimento de adição de anidrido sulfuroso (SO_2) ao Caldo.

Turbidez – Concentração de sólidos ou coloides em suspensão em solução.

SUMÁRIO

1	Introdução	19
1.1	Objetivos	21
1.2	Revisão da Literatura	22
1.2.1	Incrustações	22
1.2.1.1	Definição	22
1.2.1.2	Problemática	22
1.2.1.3	Curva de desenvolvimento	23
1.2.1.4	Tipos de incrustação	26
1.2.1.5	Sequência de formação	30
1.2.1.6	Fatores que influenciam	33
1.2.2	Tratamento do Caldo	34
1.2.2.1	Fosfatação	35
1.2.2.2	Sulfitação	38
1.2.2.3	Caleagem	40
1.2.2.4	Floculação	42
1.2.2.5	Decantação	43
1.2.3	Tratamento do Caldo – Ponderações	44
1.2.3.1	Fosfatação – P	45
1.2.3.2	Sulfitação – P	45
1.2.3.3	Caleagem – P	47
1.2.3.4	Floculante – P	55
1.2.3.5	Decantação – P	57

2	Materiais e Métodos	59
2.1	Análises iniciais	59
2.2	Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos	61
2.3	Cal	64
2.4	Tratamento do caldo	70
2.5	Redução dos Precursores de Incrustação	70
2.6	Formação de Incrustações	82
2.7	Caracterização das Incrustações	86
2.8	Dissolução das Incrustações	88
3	Condução e Resultados	95
3.1	Análises iniciais	95
3.1.1	Análise de incrustações	95
3.1.2	Análise de caldo misto e clarificado	96
3.1.3	Análise da Cal	98
3.2	Sistema de análise em fluxo para determinação de cálcio e Fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos	99
3.2.1	Influência do fluxo de reagentes (proporção amostra-reagente)	103
3.2.2	Tempo de Parada da Amostra na Câmara	104
3.2.3	Concentração do Eluente (pH)	105
3.2.4	Estabilidade	106
3.2.5	Interferentes	106
3.2.6	Curvas de calibração para cálcio e fósforo e, características analíticas do sistema	108
3.2.7	Análise de amostra e comparação de desempenho	109
3.3	Cal	110
3.3.1	Sílica (SiO ₂) + Resíduo Insolúvel	110

3.3.2	Determinação de CaO e MgO	111
3.3.3	Resíduo de hidratação	112
3.3.4	Densidade aparente	113
3.3.5	Reatividade	113
3.3.6	Capacidade de Neutralização	114
3.3.7	Cinética de neutralização	115
3.4	Tratamento do Caldo	117
3.4.1	Caracterização do Caldo Misto e Tratado	118
3.4.2	Estatísticas	121
3.4.3	Concentração de Cálcio nos Caldos Tratados	123
3.5	Redução dos Precursores de Incrustação	126
3.5.1	Substituição Parcial do CaO – I	126
3.5.2	Utilização de Sacarato de Cálcio e Incremento da Fosfatação	128
3.5.3	Substituição Parcial do CaO – II e Sacarato	130
3.5.4	Adição Suplementar de Fósforo	132
3.5.5	Substituição Parcial do CaO – III	133
3.5.6	Complexação com EDTA	135
3.5.7	Complexação com Hexametáfosfato de Sódio (SHMP)	137
3.5.8	Complexação com Fosfato Mono e Trissódico (MFS e TFS) – I	139
3.5.9	Complexação com Fosfato Mono e Trissódico (MFS e TFS) – II	141
3.6	Formação de Incrustações	143
3.6.1	Análise do Caldo tratado	144
3.6.2	Massa incrustada	145
3.6.3	Composição elementar	148

3.6.4	Estudo da Inibição	149
3.7	Caracterização das Incrustações	155
3.7.1	Morfologia	156
3.7.2	Composição elementar	158
3.8	Dissolução das incrustações	163
3.8.1	Compostos remanescentes	164
3.8.2	Incremento da Ação Solubilizante	166
3.8.3	Dissolução Ácida	167
3.8.4	Soluções dissolutoras remanescentes	168
4	Discussões	173
4.1	Análises iniciais	173
4.2	Sistema de análise em fluxo para determinação de cálcio e fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos	176
4.3	Cal	176
4.4	Tratamento do Caldo	177
4.5	Estudos para Redução dos Precursores de Incrustação	177
4.6	Formação de Incrustações	180
4.7	Caracterização das Incrustações	181
4.8	Dissolução das Incrustações	181
5	Conclusões	183
	Referências	185
	Anexos	191
Anexo A	Roteiro utilizado para tratamento e análise do caldo	193
Anexo B	Planilha para anotação dos resultados do tratamento e análise do caldo	195
Anexos C e D	Trabalhos correlatos apresentados e publicados	197

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma grande vocação agrícola e o açúcar foi o seu primeiro produto de relevância exportado. Até os dias atuais o País é o maior exportador mundial da *commodity*.

O DEPEC (Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos) do Bradesco em seu boletim setorial de janeiro de 2017 [59] traz a informação de que o Brasil na safra 2015/2016 foi o responsável por 43 % de toda a exportação de açúcar mundial. No mesmo boletim consta a informação de que o estado de São Paulo nesta mesma safra foi o responsável pela produção de 55,2% de toda a cana-de-açúcar do Brasil. Estes dados demonstram a importância da produção do açúcar para o Brasil e para o estado de São Paulo.

A Figura 1.1 exibe os percentuais de açúcar produzido em 2017 e exportado na safra 2015/2016 no Mundo. Apesar de alguns Países como a Índia e a China serem grandes produtores mundiais, seus mercados internos absorvem significativa parcela do açúcar produzido, por conta disto o percentual exportado é menor.

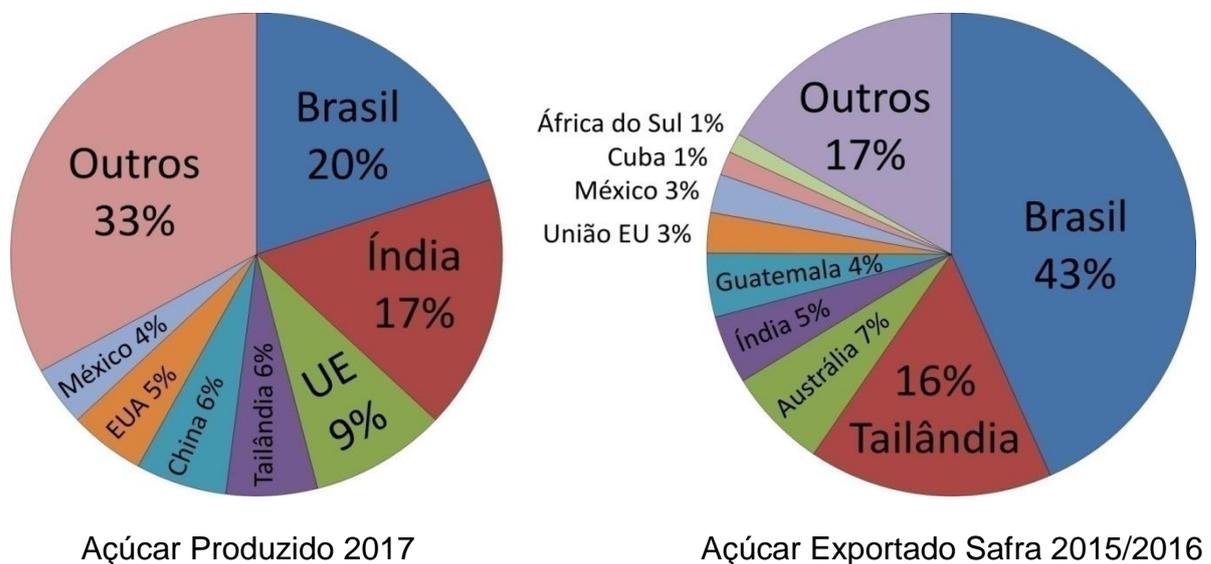


Figura 1.1 – Percentual de açúcar Produzido (SECEX Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior) e Exportado (United States Department of Agriculture (USDA), Bradesco [59]) no Mundo por País

A estimativa da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) [60] para a Safra 20/21 é a produção de 39,3 mi de toneladas de açúcar com exportação de 28-30 mi.

A produção de açúcar consiste no isolamento da sacarose presente nos colmos de cana-de-açúcar. As etapas do processamento são basicamente a extração do caldo-de-cana dos colmos, purificação do caldo com a remoção de impurezas e a cristalização da sacarose Figura 1.2. [1 - 3]

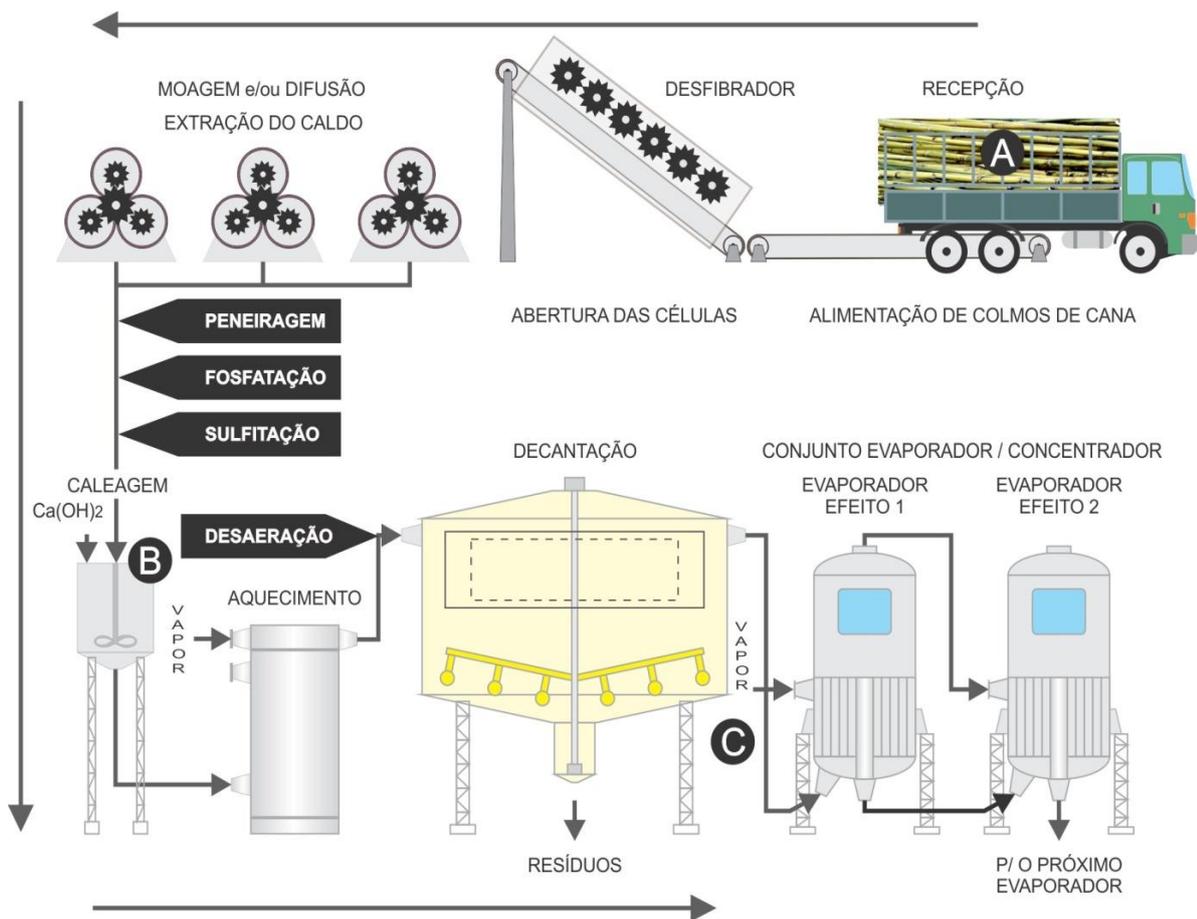


Figura 1.2 – Digrma simplificado da etapa de recebimento de colmos de cana de açúcar, extração e tratamento (Clarificação) do caldo para produção do açúcar. No ponto **A** ingressam os colmos de cana para processamento, em **B** o caldo é caleado e no ponto **C** obtém-se o caldo clarificado.

Os colmos de cana são desfibrados, em seguida seu caldo é extraído por esmagamento ou difusão, uma etapa seguinte através de peneiras elimina impurezas insolúveis (e.g. bagacilho, areia, etc). O caldo segue então para a etapa

denominada clarificação que faz uso de recursos físico-químicos para a eliminação de outras impurezas presentes. [1 - 3]

Após este tratamento o caldo segue para um decantador onde com o auxílio de floculantes as impurezas são precipitadas e o sobrenadante é encaminhado ao sistema de evaporação/concentração, cujo objetivo de elevar o grau Brix desta solução em média de 15% para 60%, precursoramente a introdução no cristalizador onde o produto final é obtido. [1 - 3]

O aquecimento e/ou o aumento da concentração do caldo nos evaporadores faz com que os elementos presentes na amostra atinjam o limite de solubilidade, formando um sólido pouco solúvel que se adere às paredes dos equipamentos, formando grossas camadas e podendo até obstruir por completo os sistemas. [4 - 8]

A formação de incrustações acarreta a redução da eficiência de produção, o coeficiente de transferência térmica dos trocadores de calor, devido às incrustações aderidas às paredes dos tubos, pode sofrer reduções da ordem de até 40 vezes em relação aos valores originais reduzindo significativamente o rendimento operacional do sistema, além de aumentar o risco de acidentes. [9 - 11]

1.1 Objetivos

O objetivo do trabalho é o estudo sistemático da formação de incrustações, sua prevenção/ mitigação em evaporadores de usinas de cana de açúcar, mantendo o percentual máximo de recuperação de sacarose.

As metas para atingir o objetivo:

- Caracterização físico-química dos incrustados (morfologia e composição);
- Correlação da composição da incrustação com o caldo clarificado;
- Estudo de Tratamento do Caldo identificação das relações, proporções adequadas e peso de cada variável no tratamento do caldo observando recuperação de sacarose e precursores de incrustação;
- Avaliação dos insumos químicos utilizados, principalmente o óxido de cálcio;
- Avaliação da variação da composição química do caldo no sistema produtivo;

- Avaliação de intervenções no tratamento - procedimento e insumos - para redução dos precursores de incrustação.

1.2 Revisão da Literatura

1.2.1 Incrustações

1.2.1.1 Definição

A definição do termo incrustação em português está relacionado com a formação de crosta ou depósito sólido devido a fixação de substâncias suspensas ou solubilizadas em um líquido.

Dois termos em inglês são utilizados para designar o fenômeno de incrustação “*fouling*” e “*scaling*” e muitas vezes são utilizados indistintamente. *Scaling* está relacionado ao processo inorgânico de formação de película por substâncias dissolvidas em solução. O tipo mais comum é o produzido por carbonato de cálcio. Já *fouling* é a representação do conjunto de processos de acúmulo de material indesejável às superfícies, como: deposição de partículas suspensas, *scaling*, cristalização, reação química e formação de compostos sobre a superfície, corrosão, formação de película biológica por micro-organismos e por subprodutos destes. [13]

1.2.1.2 Problemática

O problema das incrustações em evaporadores de Usinas de Açúcar é recorrente e atualmente não existe nenhum procedimento de inibição capaz de conter a formação de incrustações, sendo o padrão operacional, realizar uma interrupção do processo e efetuar a limpeza física, ou por raspagem (i.e. com uso de rosetas) ou por jateamento de água a alta pressão. Para que a produção não seja interrompida elementos de evaporação adicionais em paralelo são instalados. [1-3, 12]

O processo de limpeza física demanda um elevado número de horas, com operadores trabalhando em ambiente confinado submetidos a grande risco. A

observância mais rigorosa da legislação trabalhista para o trabalho em ambientes confinados e procedimentos operacionais representados pelas normas NR33 e NBR 14787 elevou o custo da operação de limpeza dos evaporadores.

A limpeza exige a interrupção da operação do evaporador, seu resfriamento e posterior reaquecimento o que consome energia. O trabalho apresenta elevado potencial de danos aos tubos do evaporador além de consumir um grande volume de água.

Nas usinas Brasileiras o ciclo de limpeza é em média de sete dias e o valor, dependendo da configuração do conjunto de evaporadores, pode representar um montante de 30% sobre o custo operacional. [12]

Os custos relativos à incrustação se devem principalmente à: i) Investimento em estruturas superdimensionadas (equipamentos, espaço e instalação); ii) Perda de energia por troca térmica ineficiente (50%); iii) Gasto com a limpeza dos evaporadores; iv) Perda de produção. [12]

A introdução da colheita mecanizada em atendimento a Lei nº 11.241/2002, que dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana de açúcar, elevou significativamente a concentração de impurezas minerais e orgânicas no caldo acentuando o processo de incrustação.

Praticamente toda literatura disponível sobre incrustações em evaporadores de usinas de açúcar foi desenvolvida em condições diversas das Usinas Brasileiras. A estrutura construtiva e operacional das Usinas onde estes conhecimentos foram produzidos é diversa das nossas, matéria-prima diversa, insumos e procedimentos de tratamento diversos, condições edafoclimáticas diversas.

1.2.1.3 Curva de desenvolvimento

O processo de formação de incrustações em superfícies de trocadores de calor é dinamicamente comandado pelos eventos antagônicos de deposição e remoção de material. A intensidade de cada um determina o formato da sua curva de desenvolvimento característica e a sua classificação. Esta curva pode apresentar uma evolução constante e linear, evoluir com uma redução de intensidade e, evoluir até um patamar e manter-se constante. A avaliação do nível de incrustação é

relativo à capacidade de troca térmica do trocador ou resistência. Estas três situações são demonstradas na Figura 1.3. [10,13]

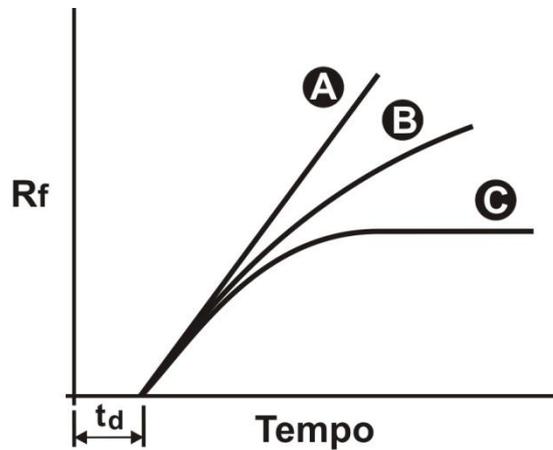


Figura 1.3 – Curvas características do desenvolvimento de incrustações em trocadores de calor de acordo com a variação da capacidade de troca térmica. R_f = resistência térmica da incrustação; t_d = intervalo de tempo para o início do desenvolvimento; A = incrustação com curva de desenvolvimento linear; B = incrustação com curva de desenvolvimento reduzida; C = incrustação com desenvolvimento estabilizado

O intervalo de tempo para o início apreciável do desenvolvimento de incrustação sobre uma superfície de um trocador de calor t_d (Figura 1.3) é computado após o início de operação de um equipamento novo ou após um ciclo de limpeza.

Os fatores que exercem influência positivas para redução deste tempo são:

- Superfície áspera, que atua de forma a fornecer pontos adicionais para nucleação, adsorção e superfície para atividades químicas;
- As ranhuras, que fornecem regiões abrigadas do fluxo principal favoráveis à depósitos;
- A aspereza da superfície também favorece o transporte de partículas à superfície por difusão turbulenta - turbilhões provocados pela rugosidade projetam as partículas em direção a esta, e o arrasto friccional as desacelera ao penetrar.
- Em se tratando de incrustação por cristalização, o processo é favorecido pelo incremento do grau de saturação;

- Para incrustações por reação química, o aumento da temperatura da superfície é favorável, presumivelmente devido à aceleração das reações de indução;
- Comum a todos os tipos de incrustação, uma maior concentração de substâncias dissolvidas e em suspensão na solução e, a velocidade menor do fluxo, são positivos.

Curva de incrustação linear – a velocidade de deposição nesta modalidade é constante, ou seja, a capacidade de troca térmica é reduzida de forma contínua, isto pode ser obtido com uma velocidade de remoção nula ou com uma relação entre a velocidade de deposição e remoção constante. Esta curva geralmente está relacionada a incrustações muito resistentes.

Curva de incrustação decrementada – a velocidade de deposição desta curva sofre redução ao longo do tempo, ou seja, a taxa de incremento da perda da capacidade de troca térmica se reduz. Esta situação acontece quando a taxa de deposição é reduzida e a de remoção se mantém constante, ou a taxa de deposição se mantém constante e a de remoção aumenta. Neste modo, o depósito de incrustação aumenta continuamente, porém com uma velocidade cada vez menor e sem atingir um valor constante. O incremento da remoção pode ocorrer devido ao aumento de velocidade do fluido transportador provocado pela estrangulamento no duto provocado pela incrustação. [14]

Curva de incrustação assintótica – após um determinado tempo de incremento, a taxa de deposição e a de remoção assumem o mesmo valor, nesta condição o estrangulamento na tubulação e a capacidade de troca térmica se mantêm constantes. Este tipo de curva de incrustação permite a operação contínua do trocador de calor, sendo amplamente utilizado nas aplicações industriais. A incrustação formada exclusivamente por partículas apresenta este tipo de comportamento. [14]

Como as características de condutividade térmica e densidade das incrustações variam, a quantidade de material depositado por área deve observar a Equação 1.1.

$$m_f = \rho_f X_f = \rho_f \lambda_f R_f \quad (\text{Equação 1.1})$$

Onde m_f representa a quantidade de material depositado por área, ρ_f a densidade da incrustação, X_f espessura do depósito, λ_f condutividade térmica da incrustação e R_f a resistência térmica da incrustação.

1.2.1.4 Tipos de incrustações

De acordo com a literatura a massa de incrustação depositada nos evaporadores fica na faixa de 10 – 50 g por tonelada de cana ou 500 g em média por metro quadrado de superfície de evaporação. [1]

O sistema de classificação dos mecanismos de incrustação térmica líquido-sólido é baseado no processo físico/químico essencial para o fenômeno de incrustação em particular, a saber: [10, 13]

1. Incrustação por cristalização
2. Incrustação por partículas
3. Incrustação por produtos de reações químicas na superfície
4. Incrustação por material corroído
5. Incrustações biológicas por micro-organismos ou materiais produzidos por eles

A Figura 1.4 ilustra os processos de formação de incrustações nas superfícies de trocadores de calor elencados de 1 a 5, com exceção da incrustação biológica que não é significativa nos trocadores de calor das Usinas de açúcar devido as condições operacionais. [10, 13]

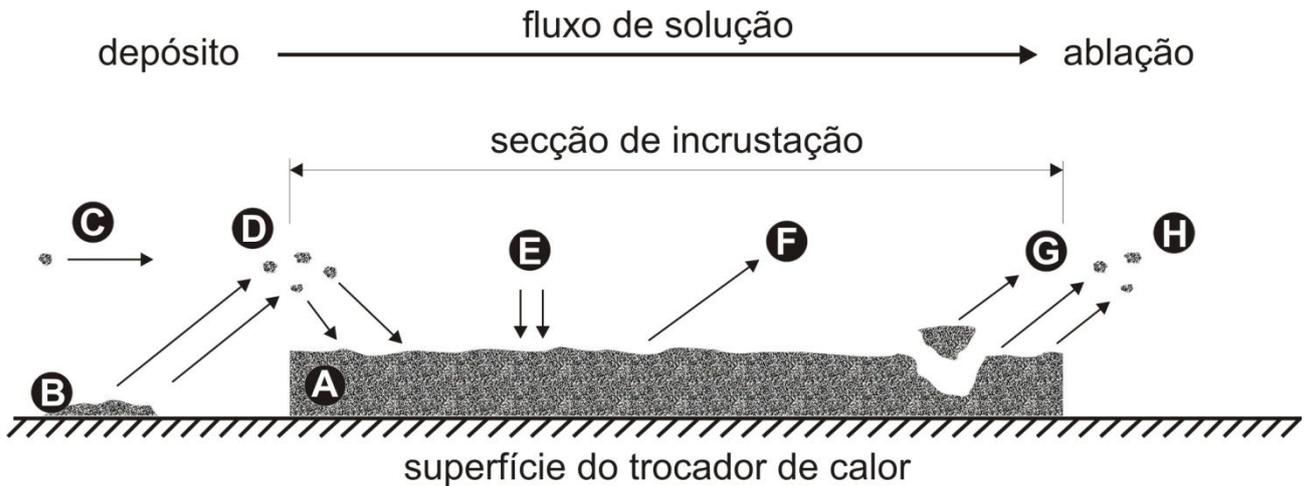


Figura 1.4 – Processos de formação de incrustação. A = Incrustação formada na superfície do trocador de calor; B = Incrustação formada na superfície do trocador de calor por reações químicas; C = partículas dispersas na solução; D = deposição de partículas dispersas na solução; E = cristalização de substâncias dissolvidas na solução; F = dissolução da incrustação; G e H = fragmentação e corrosão da incrustação

1 – A incrustação por cristalização é caracterizada pela formação de compostos cristalinos a partir de substâncias dissolvidas na solução sobre a superfície aquecida formando uma película. Nesta categoria o tipo mais comum é o produzido por carbonato de cálcio – esta forma em inglês é denominada de scaling.

A cristalização é um processo que tem como base a transferência de massa e quantidade de movimento.

As condições necessárias para que a cristalização ocorra é que a solução esteja com uma concentração acima do limite de solubilidade, a nucleação, fenômeno em que as primeiras moléculas presentes começam a se juntar em agrupamentos, e o seu fluxo, que favorece a colisão entre as moléculas e transferência de movimento.

Na nucleação a própria superfície do trocador pode atuar como promotor, assim como partículas dispersas na solução. O grau de saturação da solução, assim como seu fluxo e temperatura determinam a velocidade do crescimento e características do cristal formado sobre o núcleo inicial. Uma condição de saturação muito elevada favorece o desenvolvimento de uma quantidade maior de núcleos e cristais pequenos. Diferentes formas cristalinas, com propriedades físico-químicas distintas podem ter origem a partir da mesma solução. A Figura 1.5 ilustra processos de formação de incrustações por cristalização nas superfícies de trocadores de calor. [15,16]

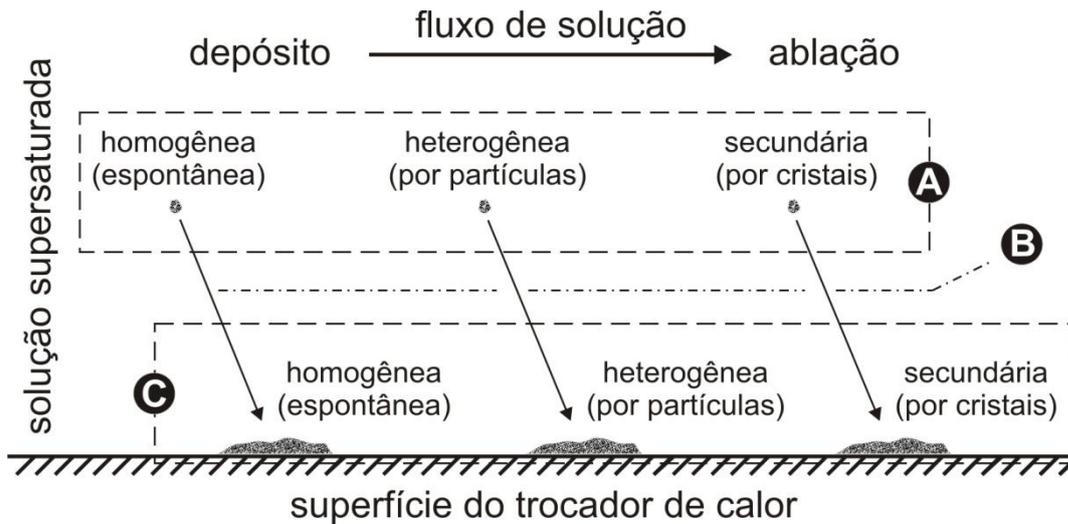


Figura 1.5 – Processos de formação de incrustação por cristalização. [15, 16]. A = nucleação e crescimento em solução; B = precipitação de cristais formados em solução; C = nucleação e crescimento na superfície

2 – Os dois principais motores da incrustação por partículas sobre a superfície de trocadores de calor são o fluxo de solução e a gravidade. As partículas podem já estar presentes ou se originar na própria solução por cristalização. Com relação ao fluxo, o laminar, caracterizado por um nível mínimo de perturbação entre as camadas, é o que favorece a maior concentração deste tipo de deposição. A existência de material aderido a uma determinada área da superfície é outro ponto favorável, pois colabora para a redução do fluxo nesta região. A gravidade favorece seletivamente o acúmulo das partículas pela massa e, caso este seja o principal agente, o depósito é conhecido como incrustação de sedimentação. Outras variáveis do processo são a concentração de partículas suspensão, sua massa e dimensão e, geometria do trocador. [10, 13]

3 – A incrustação por produtos de reação química na superfície se caracteriza pela acumulação de substâncias com desenvolvimento favorecido por catálise térmica. O aquecimento promovido pela superfície do trocador de calor acelera a reação favorecendo reações de oxidação, polimerização, quebra molecular, *cooking*, sem fornecer nenhum componente, as substâncias reagentes estão todas contidas no fluxo de solução. A conversão química pode ocorrer na solução (instabilidades térmicas de determinadas espécies produzem precursores de incrustação insolúveis que se precipitam aderindo a superfície) ou sua formação pode ocorrer na própria superfície do trocador. Este tipo de incrustação ocorre com qualquer temperatura, porém é mais pronunciado nas mais altas. A incrustação por produtos de reação

química podem provocar a corrosão na superfície do trocador. A formação de carbonato de cálcio é exemplo de reação favorecida por aquecimento. A Figura 1.6 ilustra processos de formação de incrustações por reações químicas nas superfícies de trocadores de calor. [10, 17]

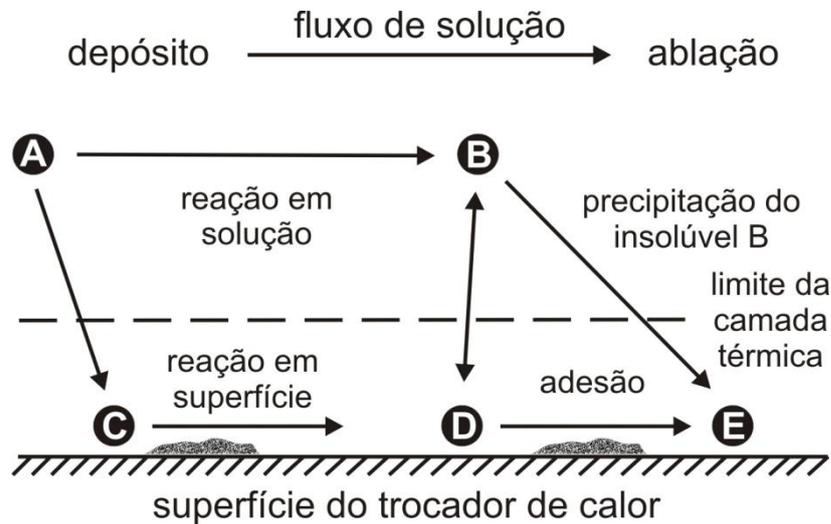


Figura 1.6 – Processos de formação de incrustação por reação química. [10, 17] A = substância precursora em solução; B = substância precursora convertida; C = substância precursora sofrendo reação e se fixando na superfície; D = produtos da reação em solução reagindo e se fixando na superfície; E = precipitados resultantes da reação em solução se fixando na superfície

4 – O processo de incrustação por corrosão é similar ao por reação química com a diferença de que neste caso a superfície do trocador de calor reage com os produtos da solução em uma reação eletroquímica de oxirredução. A partir da reação são formados produtos secundários que aderidos a superfície alteram suas propriedades térmicas. Os produtos da reação também podem se desprender da superfície onde foram produzidos e aderir em outras regiões. A superfície atingida pela incrustação por corrosão tem as características alteradas ficando mais propensa a adesão de outros tipos de incrustação. A Figura 1.7 ilustra processos de formação de incrustações por corrosão nas superfícies de trocadores de calor. Na prática ambas regiões possuem dimensões diminutas e localizam-se lado-a-lado compondo uma camada continua sobre a superfície. [18]

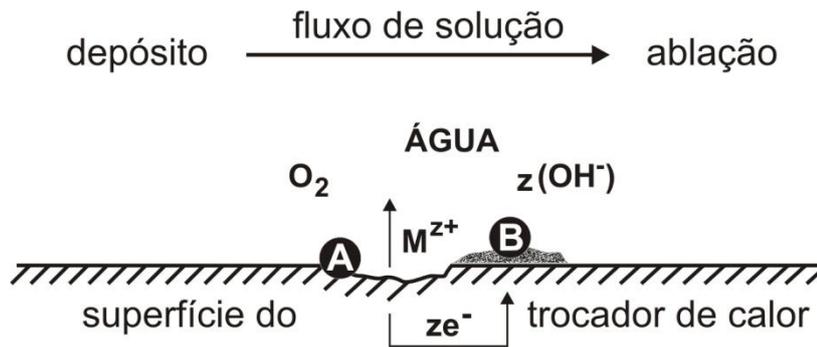


Figura 1.7 – Processo de formação de incrustação por corrosão. A = região anódica em que ocorre a perda de massa; B = região catódica em que ocorre a deposição de massa

5 – A ocorrência de incrustação biológica em evaporadores de usina de açúcar não é significativa devido a temperatura de operação.

1.2.1.5 Sequência de formação

Para fins de estudo, alguns autores costumam organizar o processo de formação de incrustações em uma sequência de eventos e elencar os fatores que influenciam cada etapa. A saber: [10, 13]

- Fase inicial;
- Transporte;
- Fixação;
- Envelhecimento;
- Remoção.

Fase inicial – Representa a etapa que vai do momento em que um evaporador novo ou limpo entra em operação, até o momento em que os primeiros sinais de incrustação começam a ser observados sobre as suas superfícies. A capacidade de operação (troca térmica) do equipamento se mantém constante durante este período. Em “Incrustação – curva de desenvolvimento” foram revisados fatores que aceleram o início desses primeiros sinais, como a aspereza e sulcos nas superfícies e temperatura de operação do trocador, grau de saturação da solução.

O período anterior se encerra com as etapas iniciais dos processos de incrustação, como a formação de materiais incrustantes na solução e sobre as

superfícies, em processos como a nucleação e indução de reações químicas em espécies termicamente instáveis.

Transporte – É definido como o processo pelo qual componentes do processo de incrustação, como substâncias incrustantes, oxigênio, reagentes e incrustações consolidadas são transferidos do fluxo da solução para a superfície do trocador. O fluxo de deposição m_d é dado por:

$$m_d = k_t(C_b - C_s) \quad (\text{Equação 1.2})$$

Onde k_t é o coeficiente de transporte, C_b é a concentração no fluxo e C_s na superfície.

Fenômenos envolvidos na transferência:

- Difusão: Componentes como íons, moléculas e partículas submicrométricas são transportados devido a diferença de concentração entre a solução e as adjacências da superfície. Neste caso o coeficiente k_t é equivalente ao coeficiente de transferência de massa m_d e, pode ser obtido empiricamente ou a partir de equações de transferência de massa por convecção forçada.
- Sedimentação: Se aplica a material particulado de maior dimensão. Sobre este tipo de incrustante atuam as forças gravidade e a velocidade do fluxo transportador. O depósito ocorre quando a atração gravitacional supera a força do fluxo, sendo as partículas com maior densidade as primeiras a se depositarem. Neste caso o fluxo de deposição m_d é dado por:

$$m_d = \alpha U_t / U_b \quad (\text{Equação 1.3})$$

Onde α é o coeficiente de velocidade termoforético, adimensional, U_t é a velocidade de assentamento terminal das partículas e U_b é a velocidade do fluido.

- Turbulência downsweeps: Turbulência na camada imediatamente acima da superficial exerce força que suga material da solução para baixo.

- Eletroforese: Partículas de incrustação carregadas eletricamente são atraídas ou repelidas por superfícies igualmente carregadas de acordo com a polaridade de ambas. O que governa este efeito são forças do tipo Van der Waals, que é influenciado pela condutividade do fluido transportador, pH, temperatura e velocidade.
- Termoforese: Movimento de partículas provocado por fluxo térmico. As partículas se movem da região com maior temperatura para a de menor. O fenômeno favorece a remoção de partículas de uma superfície aquecida e o depósito em frias.
- Impacto Inercial: Partículas com grande massa no fluxo transportador perdem velocidade e se depositam nas superfícies.

Fixação – Etapa que transcorre após o transporte e é a responsável pela imobilização do material incrustante à superfície. Três fatores atuam simultaneamente no processo: características da superfície, forças de atração ou repulsão superficiais, probabilidade de fixação.

Características da superfície que influenciam a fixação:

- Energia livre: seu aumento reduz o tempo para início dos processos de incrustação.
- Wettability (molhabilidade) ou Unwetable (não molhabilidade): maior ou menor capacidade de uma superfície se molhar é um indicativo da intensidade da energia livre.
- Aspereza e sulcos: aumentam a área de contato e pontos para nucleação colaborando positivamente.
- Forças Superficiais: *Van der Waals* intermolecular atrativa e de Interação Elétrica Camada Dupla atrativa ou repulsiva.
- Força hidrodinâmica viscosa: colabora na fixação de partículas em movimento para a superfície.

Envelhecimento – Processo que se inicia assim que a incrustação é depositada na superfície e envolve a modificação das formas cristalinas e arranjo químico por processo de desidratação e polimerização. Essas mudanças sob

aquecimento normalmente fortalecem os depósitos. Por sua vez, mudanças que provocam mudanças na estrutura cristalina, degradação química ou stress térmico causam a erosão dos depósitos. Desta forma, um depósito físico-quimicamente consolidado inicialmente, pode se tornar instável.

Remoção – Pode ocorrer simultaneamente ou posteriormente ao depósito devido aos seguintes mecanismos:

- Força de cisalhamento: exercida pelo fluxo de fluido sobre a secção transversal do depósito. A medida que a incrustação se acumula, aumenta a velocidade do fluxo elevando a tensão de cisalhamento.
- Mini-tornados: com distribuição aleatória, turbulências aleatórias e repentinas levantam o material depositado.
- Re-solução: ocorrem devido a mudanças nas propriedades do depósito ou no fluxo de solução.
- Erosão: representa a remoção de partículas com dimensões intermediárias aos processos de cisalhamento e re-solução e, atua principalmente sobre este tipo de incrustação. O motor do processo é o cisalhamento.

1.2.1.6 Fatores que influenciam

Parametros de construção e operação do trocador de calor bem como a composição da solução trabalhada participam da dinâmica do processo de incrustação. A compreensão da influência deste conjunto de fatores permite atuar positivamente no projeto dos equipamentos e sua operação, objetivando eliminar ou reduzir as incrustações. Os fatores mais relevantes são: **[10, 14]**

- Características do fluxo: A velocidade do fluxo da solução é um parâmetro de grande relevância operacional desempenhando ação sobre a formação e remoção das incrustações. São características desejáveis que seja rápido, constante e sem turbulência, melhorando o desempenho térmico do trocador e reduzindo as incrustações. De acordo com o que foi apresentado nos mecanismos de formação de incrustações, um fluxo turbulento favorece a transferência e deposição de material, já uma velocidade maior atua

positivamente evitando a formação, pela maioria dos processos, e colabora na remoção.

- Propriedades do fluido: Viscosidade e densidade do fluido atuam de forma direta e significativamente tanto no processo de incrustação como no de remoção das incrustações, agindo principalmente na região próxima a superfície do trocador.

- Temperatura: A temperatura influencia de modo diverso o processo de formação de cada tipo de incrustação. Material incrustante proveniente de produtos de reação química, termo-estáveis e poliméricos são favorecidos por temperaturas mais altas, assim como soluções com constantes de solubilidade inversa, que apresentam gradientes de concentração e conseqüentemente formação mais altas. O processo de cristalização inversa também tem sua intensidade formação e deposição elevada com a temperatura. No sentido contrário, soluções com constantes de solubilidade normal favorecem incrustações em temperaturas mais baixas. As incrustações formadas com temperaturas mais baixas e lentas geralmente são de remoção mais fácil (alguns tipos de cristalização e solidificação fogem a essa tendência). Conseqüentemente para cada sistema de troca térmica existe uma faixa de temperatura em que o volume de incrustação é menor.

- Superfície (composição e características): A composição do material da superfície do trocador participa dos processos de formação de incrustação pelo fornecimento de compostos provenientes de sua reação com a solução e atuando como catalisador das reações. Tubos de aço inoxidável apresentam uma reatividade significativamente mais baixa e maior resistência ao desgaste em relação aos com liga aço-carbono, porém seu custo é significativamente mais alto.

Condições da superfície como a aspereza e presença de sulcos são fatores que influenciam positivamente o processo de incrustação, fornecendo regiões abrigadas do fluxo e propícias aos depósitos, como também sítios para o processo de nucleação.

- Impurezas: Material particulado pode atuar como núcleos de cristalização ou mesmo formar depósitos diretamente sobre as superfícies.

- Estrutura: A deposição de incrustação dentro da estrutura de um trocador de calor é favorecida em áreas do circuito onde a velocidade do fluxo sofre redução ou existe turbulência.

1.2.2 Tratamento do Caldo – Introdução

O tratamento do caldo é a etapa responsável pela eliminação das impurezas do Caldo, a compreensão dos seus fundamentos e procedimentos é essencial para os objetivos deste trabalho, para tanto foi realizada esta revisão bibliográfica.

1.2.2.1 Fosfatação

O fosfato é um coadjuvante importante no processo de remoção de impurezas do caldo. Atua juntamente com o cálcio na neutralização de cargas das impurezas coloidais e em suspensão. A neutralização das cargas permite que as partículas se aproximem, no processo denominado coagulação, aumentando assim sua massa, além disto, neste ponto isoelétrico, as partículas passam a não interagir com a solução tornando-as insolúveis e propensas a precipitação. [1-3,19] A Figura 1.8 – Processo de coagulação, ilustra o mecanismo.

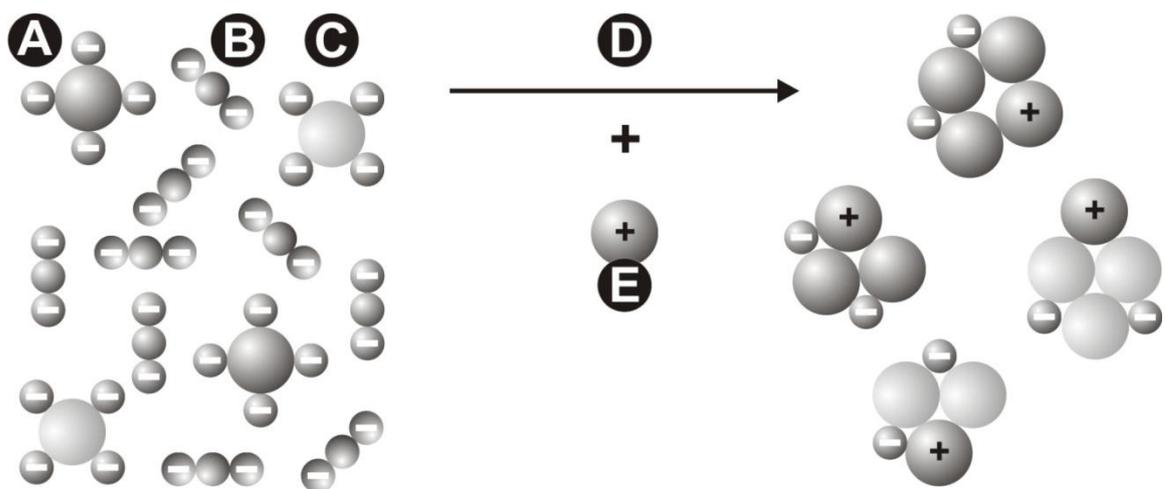


Figura 1.8 – Processo de coagulação de partículas carregadas. A = partículas em suspensão; B = particulado fino; C = partículas solúveis; D = neutralização de cargas; E = Agente coagulante

O estado de protonação do fosfato é controlado pelo pH do caldo, determinando o número de cargas livres e a extensão da formação de coágulos.

A Tabela 1.1 e a Figura 1.9 exibem a forma do fosfato presente no caldo em função do pH.

Tabela 1.1 - Apresentação do fosfato no caldo em função do pH

pH	Forma do Fosfato	Obs
pH ≤ 5	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	pH = 5,0 : 100% $H_2PO_4^-$
5 - 10	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	pH = 7,0 : 50% $H_2PO_4^-$ + 50% HPO_4^{2-}
pH ≥ 10	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	pH = 12,5 : 50% HPO_4^{2-} + 50% PO_4^{3-}

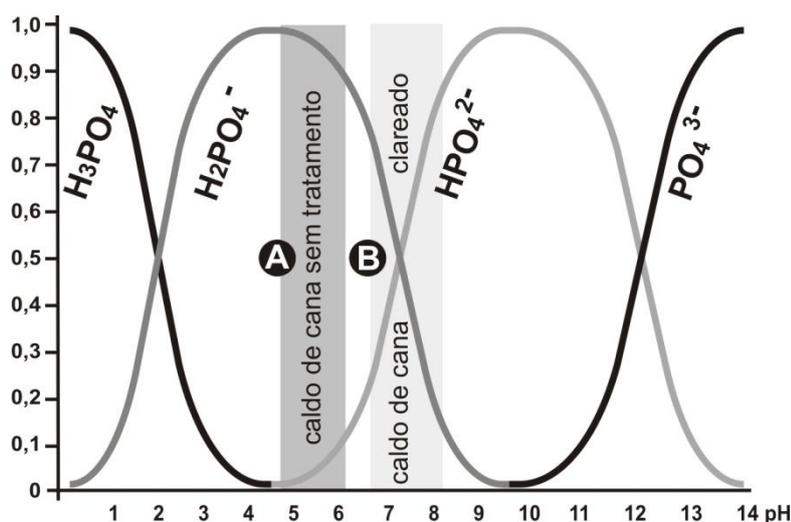


Figura 1.9 – Dissociação do fosfato em função do pH do caldo. A = faixa de pH do caldo sem tratamento; B = faixa de pH do caldo tratado

O fosfato tricálcico $[Ca_3(PO_4)_2]$ Equação 1.4 produzido da reação entre o fosfato com o cálcio é o principal composto oriundo da reação entre estes dois componentes e apresenta solubilidade de apenas $0,02 \text{ g L}^{-1}$, a baixa solubilidade causa sua precipitação colaborando para o arrasto de partículas coloidais de impurezas presentes no caldo.



A Figura 1.10 exibe platôs originados na titulação de caldo de cana e solução de ácido fosfórico por hidróxido de cálcio, correspondente a formação de mono e difosfato de cálcio.

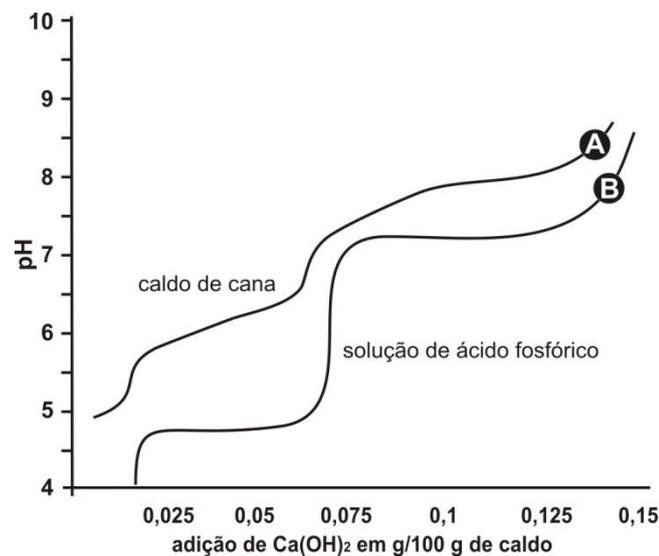


Figura 1.10 – Curva de titulação de: A = caldo de cana; B = solução de ácido fosfórico; por Ca(OH)_2 . Rein, P. [3]

O teor médio de fosfato P_2O_5 naturalmente presente no caldo encontra-se na faixa de 150 a 500 mg L^{-1} , sendo a concentração indicada pela literatura de 300 mg L^{-1} . [1-3]

Cátions multivalentes como o Ca^{2+} e Al^{3+} participam do processo de coagulação, atuando como agentes nucleadores e interagindo com polímeros de maior massa molecular, formando a micela de coagulação que arrastam pequenas partículas suspensas. [19] A Tabela 1.2 elenca compostos de fosfato de cálcio passíveis de estarem presentes nas incrustações, suas fórmulas químicas e a relação Ca/P.

Tabela 1.2 - Fosfatos de cálcio, fórmulas químicas e razões Ca/P. Guastaldi [57]

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

1.2.2.2 Sulfitação

O objetivo principal da sulfitação é a eliminação de impurezas que conferem cor ao açúcar. Tradicionalmente o procedimento é aplicado somente na produção do açúcar branco, o que representa apenas 1 % da produção Brasileira, entretanto, atualmente o procedimento também está sendo aplicado ao açúcar VHP objetivando uma redução discreta de impurezas e cor, esterilização e melhora nas características de processamento. Portanto todos os açúcares podem ser influenciados pelo procedimento. [1-3, 20]

No processo de clareamento, o dióxido de enxofre ou anidrido sulfuroso, SO_2 , produzido a partir da oxidação do enxofre, atua na decomposição de compostos com ligações duplas conjugadas (Figura 1.11) como polifenóis, melaninas e pigmentos de substâncias presentes, inibe a reação de Maillard e, também torna incolores compostos férricos oriundos do solo e equipamentos. Resíduos da sulfitação também permanecem no açúcar acabado e ajudam na manutenção da brancura durante a fase de armazenamento. [21]

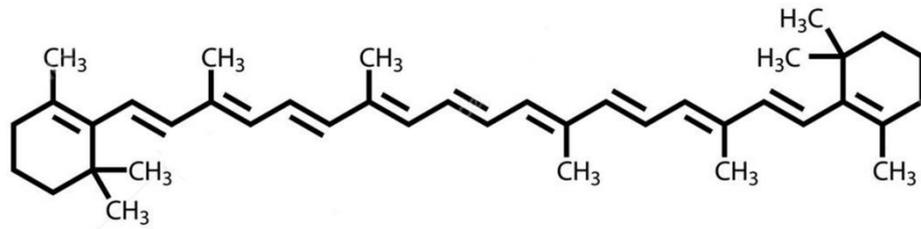
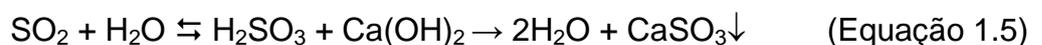


Figura 1.11 – Molécula do caroteno. Composta por onze conjuntos de ligações duplas conjugadas está presente no açúcar mascavo conferindo-lhe cor

O anidrido sulfuroso reduz sais férricos, Fe^{3+} , que apresentam coloração, em ferrosos Fe^{+2} , incolores. Os compostos férricos tem sua origem do solo que ingressa juntamente com os colmos de cana, e na estrutura metálica de processamento como as moendas, tanques e tubulações. [1]

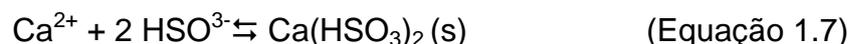
Adicionalmente o anidrido sulfuroso SO_2 também reage com a água produzindo o ácido sulfuroso H_2SO_3 que por sua vez reage com o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do processo de caleação produzindo o sulfito de cálcio CaSO_3 , composto pouco solúvel que ao precipitar arrasta componentes coloidais presentes na solução Equação 1.5 esta é a etapa final desejável para o processo.



O anidrido sulfuroso também reage com a água produzindo ácido sulfuroso e bisulfito HSO_3^- de acordo com a Equação 1.6.



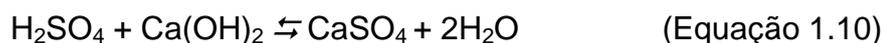
O bisulfito por sua vez liga-se ao cálcio produzindo o bissulfito de cálcio $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ de acordo com a Equação 1.7 produto com solubilidade de $9,3 \text{ g L}^{-1}$.



O bissulfito de cálcio, de solubilidade elevada, que não for eliminado do caldo no processo de decantação, pode sofrer degradação por aquecimento nos evaporadores sendo convertido a sulfito de cálcio CaSO_3 Equação 1.8, produto com solubilidade reduzida ($0,043 \text{ g L}^{-1} \text{ 18}^\circ\text{C}$).



Outro produto incrustante oriundo do processo de sulfitação é o sulfato de cálcio CaSO_4 , oriundo da reação entre o SO_3 , produto indesejável produzido na enxofreira juntamente com o SO_2 , e o cálcio, de acordo com as Equações 1.9 e 1.10.



Qualquer remanescente dos compostos cálcicos CaSO_3 , $\text{Ca(HSO}_3)_2$ e CaSO_4 que não forem removidos do processo na decantação são precursores de incrustação nos evaporadores.

Os valores de solubilidade apresentados para os compostos neste trabalho representam valores individuais, em solução com outros compostos, por influência dos coeficientes de atividade, estes valores tendem a serem maiores.

1.2.2.3 Caleagem

A adição do hidróxido de cálcio eleva o pH neutralizando os ácidos orgânicos presentes no caldo evitando assim a hidrólise da sacarose. A alcalinização também promove a degradação dos açúcares invertidos e do amido, melassigênicos e promotores de cor (açúcares invertidos e amido são termicamente instáveis e durante o processo de evaporação e cristalização dão origem a compostos coloridos).

O cálcio presente no composto por sua vez se liga aos compostos derivados dos sulfatos (SO_3) e fosfatos (PO_4) presentes naturalmente e que ingressaram através do processo de sulfitação, produzindo compostos com solubilidade reduzida.

Para uma boa eficiência do processo de remoção de impurezas é desejável que uma concentração de 300 mg L⁻¹ de fosfato esteja presente no caldo, caso esta concentração seja menor sua adição é recomendada. A presença destes compostos e o aquecimento, causa a coagulação e a floculação dos componentes coloidais presentes no caldo formado por sais dos ácidos orgânicos, substâncias protéicas desnaturadas, óleos, ceras e gomas, que arrasta todos outros compostos insolúveis presentes no caldo para o fundo do decantador, purificando-o. [1 – 3, 19]

Os principais compostos de cálcio produzidos a partir da reação com sulfato são: o sulfito de cálcio CaSO₃ (solubilidade 0,043 g L⁻¹ 18°C), o sulfato de cálcio CaSO₄ (solubilidade 2,4 g L⁻¹20°C) e o bissulfito de cálcio Ca(HSO₃)₂ (solubilidade 9,3 g L⁻¹20°C).

Os principais compostos de cálcio produzidos a partir da reação com fosfato são: hidroxifosfato de cálcio Ca₅(PO₄)₃(OH) (solubilidade 1,4x10⁻⁶g L⁻¹20°C), o hidrogenofosfato de cálcio CaHPO₄ (solubilidade 0,2 g L⁻¹20°C) o fosfato de cálcio Ca₃(PO₄)₂ (solubilidade 0,21 g L⁻¹20°C). [5]

A solubilidade em água do CaO que consta na literatura é de 1,2 g L⁻¹ a 25°C. No entanto a obtenção de uma solução com esta concentração, que é dependente das características da matéria prima e processo de hidratação, nem sempre é possível. Após a hidratação o hidróxido de cálcio obtido Ca(OH)₂ continua apresentando uma solubilidade baixa (1,85 g L⁻¹) e sua reação com o caldo de cana é lenta. Por conta desta característica é necessário que o processo de tratamento do caldo seja conduzido de maneira adequada para que ao final do processo não haja excesso do reagente, que é responsável pelo elemento majoritário das incrustações.

A quantidade de CaO utilizado por tonelada de cana permanece na faixa de 0,6 a 1,2 kg em processamento sem sulfitação. Quando a sulfitação é utilizada esta quantidade pode se elevar em até 1,75 vezes a dose de CaO utilizada, para neutralizar a acidez do SO₂ introduzido. [1 - 3]

Para uma solução de cal, que normalmente é adicionada ao caldo na faixa de concentração 5 à 10º Baumé, 1 kg de CaO representa um volume de 14 litros (Tabela 1.5 – Relações para concentração de cal). A vantagem do uso de soluções de cal com concentrações maiores é um menor volume de água adicionado ao caldo, a qual posteriormente deverá ser eliminada pelo sistema de evaporação.

1.2.2.4 Flocculação

O fosfato presente naturalmente e/ou adicionado ao caldo atua na neutralização da carga das partículas presentes no caldo, normalmente negativas, eliminando a repulsão eletrostática entre elas e assim permitindo sua aproximação e promovendo a coagulação.

Agentes flocculantes dão continuidade ao processo de decantação e remoção das impurezas agregando as partículas coaguladas em flocos de maior densidade. Os agentes flocculantes mais utilizados no processo de clarificação do caldo de cana são polieletrólitos - polímeros artificiais solúveis em água. Nesta categoria encontra-se a Poliacrilamida um polímero com alto peso molecular.

O tipo de poliacrilamida utilizado é o aniônico em concentração de 1 à 3 mg L⁻¹.

[1, 6, 9]

A hipótese formulada por *Whayman and Crees* [22] para a ligação entre os polímeros aniônicos e impurezas também com carga negativa, é a formação de uma ponte pelo cálcio de carga positiva. A eficiência de um polímero flocculante está ligado a sua massa e grau de hidrólise.

A Figura 1.12 ilustra a coagulação e flocculação de partículas em suspensão e dissolvidas. A figura demonstra o processo considerando a neutralização de partículas com carga negativa, característica das impurezas do caldo-de-cana, e posteriormente sua ligação ao polímero.

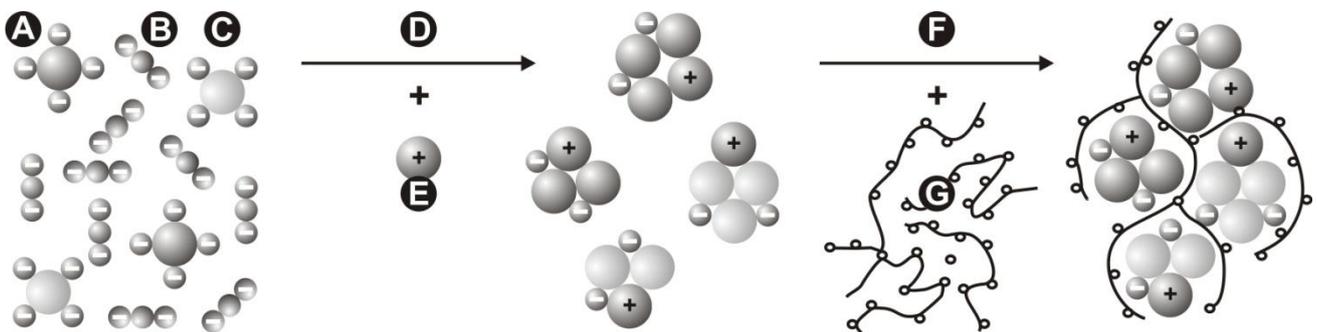


Figura 1.12 – Processo de Coagulação e Flocculação. A = partículas em suspensão; B = particulado fino; C = partículas solúveis; D = neutralização de cargas; E = Agente coagulante; F = flocculação; G = Agente flocculante

Os floculantes são adicionados ao caldo imediatamente após sua passagem pelo tanque de *flash*.

1.2.2.5 Decantação

A decantação representa a etapa final do processo de tratamento do caldo e a última chance de redução de eventuais precursores das incrustações. Qualquer componente que não seja sacarose precisa ser removido do caldo nesta etapa. [2, 3]

Os recursos utilizados neste procedimento são:

- Aquecimento do caldo;
- Desaeração do caldo;
- Adição de agentes floculantes;
- Decantação.

O aquecimento do caldo é realizado a uma temperatura média de 105° C e pressão acima da atmosférica, isto catalisa as reações de formação das espécies floculadas, reduz a viscosidade e a densidade do caldo acelerando o processo de decantação. Em seguida o caldo é bombeado ao tanque ou balão de flash onde ocorre o processo de remoção de gases dissolvidos no caldo.

O tanque de flash fica instalado imediatamente antes do decantador e possui na sua parte superior um condutor ligado ao ambiente, com isso o caldo ao ingressar sofre uma redução brusca de pressão e temperatura. O caldo passa repentinamente de uma temperatura de aproximadamente 105° C e pressão superior a atmosférica para a temperatura e pressão atmosférica local. Isto faz com que o caldo ferva, eliminando os gases dissolvidos. O processo de desaeração do caldo favorece a decantação dos sólidos de baixa densidade como o bagacilho. Os agentes floculantes são adicionados ao caldo imediatamente após sua passagem pelo tanque de flasheamento.

O decantador é o próximo elemento do sistema e consiste em um tanque cilíndrico dividido em andares com bandejas inclinadas, em que cada andar representa um conjunto independente de decantação. O caldo tratado ingressa no decantador pela parte central superior sendo distribuído para cada uma das bandejas. Nas bandejas o caldo ingressa por um nível intermediário. O caldo clarificado sai pela parte superior da câmara e os precipitados saem por uma canaleta na parte inferior. Um conjunto de raspadores com giro lento (um giro em

média a cada 5 minutos) montado sobre as bandejas ajuda no processo de encaminhamento dos precipitados para a canaleta de extração. A Figura 1.13 demonstra a estrutura completa do decantador.

O tempo de retenção do caldo no decantador está relacionado com as características da matéria prima – qualidade da cana e impurezas presentes - podendo variar de 1 hora para canas de qualidade, entre 1,5 à 2 horas para canas mistas e até 3 horas para caldos refratários. [1 - 3]

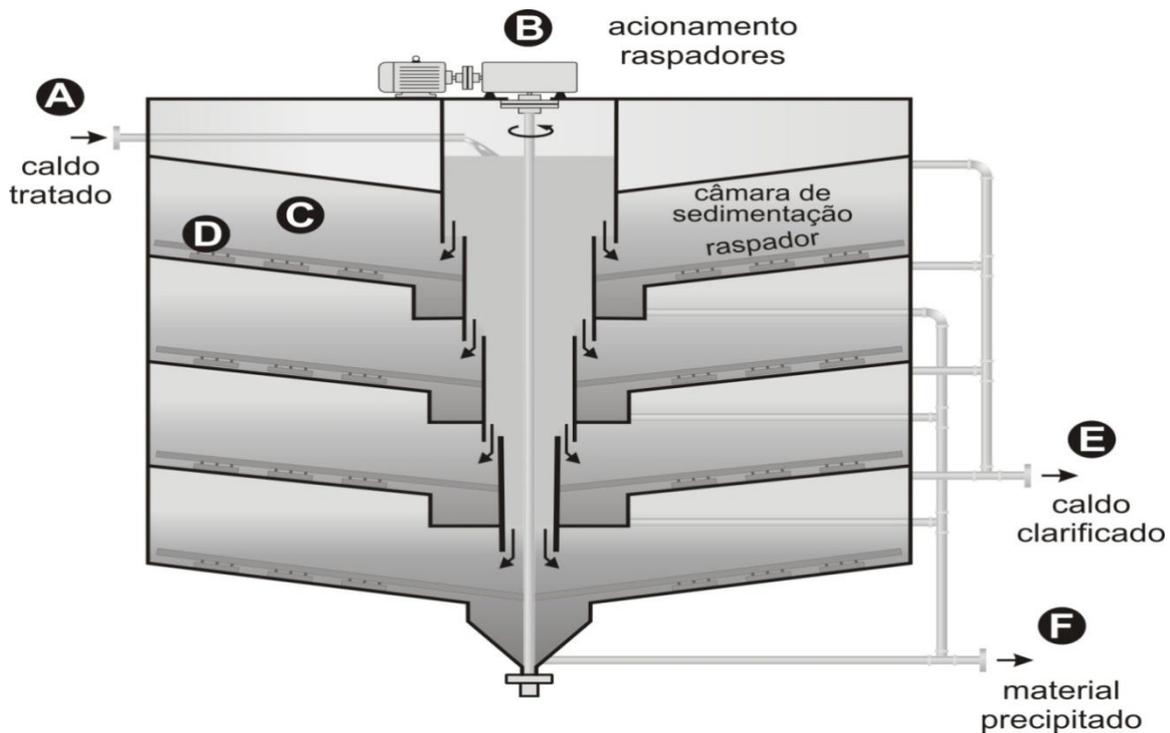


Figura 1.13 – Decantador. A = entrada de caldo tratado; B = acionamento dos raspadores; C = câmara de sedimentação; D = raspador; E = saída de caldo clarificado; F = saída de material precipitado

1.2.3 Tratamento do Caldo – Ponderações

A segunda parte da revisão bibliográfica sobre o tratamento do Caldo é dedicada a análise de possíveis intervenções no processo com o objetivo de minimizar precursores das incrustações.

1.2.3.1 Fosfatação - P

O fosfato é um dos elementos chave no processo de remoção de impurezas do caldo, ele é o responsável pelo processo de coagulação de partículas dispersas e em suspensão, o teor médio de fosfato naturalmente presente no caldo encontra-se na faixa de 150 a 500 mg L⁻¹P₂O₅, sendo a concentração recomendado pela literatura de 300 mg L⁻¹. [1 - 3, 19]

No caso de valores inferiores, é consenso sua complementação. Apesar do fosfato poder ser adicionado a partir de soluções preparadas com fosfato dicalcico ou superfosfato, com objetivo de reduzir impurezas a forma mais adequada de adição na forma de solução de ácido fosfórico comercialmente disponível para aplicações industriais. [3]

A adição de fosfato deve ser realizada antes do processo de sulfitação e caleagem.

Efeito de níveis baixos de fosfato:

- Remoção ineficiente de impurezas - caldo escuro;
- Alta concentração de cálcio no caldo – elemento majoritário das incrustações;
- Baixo volume de sedimentos,

Níveis elevados de fósforo:

- Decantação lenta;
- Sedimentos volumosos com baixa densidade;
- Sobrecarga no sistema de filtração.

1.2.3.2 Sulfitação - P

Neste procedimento cujo objetivo principal é a redução da cor do açúcar, condições como a qualidade do enxofre, processo de produção e forma de adição do SO₂ ao caldo são analisados no tocante ao potencial incrustante.

As impurezas na matéria prima representam potenciais precursores de incrustação adicionados ao caldo, a COPERSUCAR (Cooperativa de Produtores de Cana-de-Açúcar) recomenda que um bom enxofre deve ter a seguinte composição exibida na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Composição recomendada do enxofre utilizado para Sulfitação. COPERSUCAR. Apostila do Curso de Engenharia Açúcareira - Processo de fabricação do açúcar. Centro de Tecnologia Copersucar - CTC. Copersucar, Piracicaba, 1987

Parâmetro	Valor
Umidade máxima	1,0 %
Cinzas máxima	0,2 %
Matéria orgânica máxima	0,3 %
Pureza mínima	99,5 %

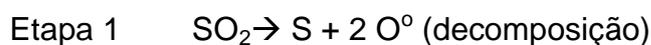
A produção do anidrido sulfuroso SO_2 para o tratamento do caldo é realizada a partir da combustão do enxofre em forno conforme demonstrado na Equação 1.11. [1-3, 20]



Como apenas o SO_2 apresenta ação efetiva para o tratamento do caldo, qualquer outro produto obtido conjuntamente a sua produção é indesejável.

A combustão do enxofre é uma reação exotérmica e o controle do processo não deve permitir que a temperatura ultrapasse os 450°C que é a temperatura de ebulição do enxofre, quando isto ocorre além do SO_2 também será produzido S sublimado. Caso a temperatura atinja os 800°C , SO_3 e O° (radical livre) também serão produzidos. [2]

Outra via de produção de SO_3 no processo é a existência de umidade no ar utilizado na combustão do enxofre. A formação do SO_3 a partir do SO_2 ocorre em uma reação de duas etapas conforme Equação 1.12.



O SO_3 pode reagir com a umidade do ar (a concentração de água no ar com umidade relativa de 80% (nas CNTP) é de $18,0 \text{ gm}^{-3}$) dando origem ao ácido

sulfúrico H_2SO_4 provocando a corrosão nos equipamentos e assim originar mais material para a incrustação. Qualquer SO_3 ou H_2SO_4 que chegue ao caldo dará origem ao sulfato de cálcio CaSO_4 , reduzindo o teor de cálcio do caldo. Como visto na revisão o CaSO_4 possui solubilidade 10 vezes maior que o CaSO_3 e no sistema de evaporação converte-se em CaSO_4 representando um dos significativos compostos incrustantes. [20, 23]

A câmara de resfriamento deve reduzir a temperatura do SO_2 entre 180° e 220° C, abaixo de 120° C o enxofre se condensa obstruindo o sistema e, acima de 220° C intensifica a formação de SO_3 . Neste componente também é importante que o sistema de resfriamento esteja perfeitamente estanque para que não haja a formação de H_2SO_4 .

No caso do objetivo da produção ser o açúcar branco, quando então a extensão da sulfitação deve ser máxima, o controle da adição de SO_2 é crítico. O SO_2 livre só se faz presente abaixo de pH 4,2 e o caldo apresenta efeito tampão devido a sua composição complexa. Nesta situação, seja pela dificuldade da avaliação dinâmica da variação do pH e por falhas na alimentação de caldo, um excesso de sulfito pode ser adicionado e posteriormente convertido em material incrustante, além disso a queda do pH do caldo abaixo de 3,8 intensifica o processo de inversão da sacarose.

A correção do pH em decorrência da sulfitação exige um incremento de 1,75 kg de CaO para cada 1 kg de SO_2 utilizado.

O caldo deve estar aquecido de 70° a 80° C para que seja produzido menos incrustação nos evaporadores, isto decorre do fato de que o CaSO_3 possui solubilidade reduzida a partir de 75° C, caso o processo ocorresse a frio, ao ser aquecido no sistema de evaporação se tornaria insolúvel. [1 – 3, 20]

1.2.3.3 Caleagem - P

De acordo com Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC) a Siderurgia e a Construção Civil consomem 66% de toda cal (CaO) produzida no Brasil. [30] O percentual de cal utilizado pela indústria de açúcar e polpa cítrica representou em 2013 apenas 4,64% do total produzido correspondendo a 350 mil toneladas.

As características da cal para cada aplicação apresentam características e exigências diferentes. A quantidade de resíduos incrustantes provenientes do processo da calagem está ligada a qualidade da cal utilizada. Impurezas como sílica, ferro, alumina, enxofre, fósforo contidos no calcário utilizado para a produção, permanecem no produto final e também reagem durante o processo de calcinação produzindo compostos indesejáveis como silicatos e sulfatos afetando sua solubilidade. Controle de qualidade laboratorial nos lotes de cal é essencial para determinar a viabilidade do insumo. [14]

A calcinação inadequada do calcário resultante de defeitos na rocha, fornos ineficientes, temperatura ou tempo de processamento inadequados, recarbonatação no resfriamento, resultam na presença de resíduos carbonáticos. Estes problemas podem ocorrer mesmo em fornos industriais altamente automatizados e exigem controle de qualidade laboratorial. O controle da temperatura e tempo de residência do calcário no forno produz três tipos de cal virgem: de alta reatividade e baixa densidade, de alta densidade e baixa reatividade e, de baixa efetividade e alto teor de CO₂. [2, 25]

A Tabela 1.4 exhibe os níveis recomendados de CaO destinado ao tratamento de caldo, para que a formação de incrustações fique dentro da normalidade.

Tabela 1.4 – Composição adequada para CaO destinada ao tratamento do caldo. (CASTRO, 2007).

Elemento	Teor
Insol - HCL	0,7 %
Sílica – SiO ₂	Traços
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,2 %
CaO	54,4 %
K ₂ O	0,2 %
MgO	0,2 %
CO ₂	42,7 %
SO ₃	Traços
Matéria orgânica	0,6 %

Diante das considerações anteriores sobre as características e exigências para a cal utilizada no tratamento do caldo, dados da literatura e análises

demonstrando que o componente majoritário das incrustações é o cálcio, é essencial dispor de metodologias para a avaliação das características deste importante insumo.

Para esta finalidade está disponível a norma técnica NBR 6473 (Norma Brasileira aprovada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT) que trata da análise química da cal virgem e cal hidratada. Nela são encontrados procedimentos padronizados para determinação de umidade, sílica mais resíduo insolúvel, óxidos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio e manganês, anidrido carbônico, fosfórico e sulfúrico.

Outra norma técnica é a ASTM C110 (*American Society for Testing and Materials*) que dispõe sobre métodos de teste físicos para o calcário, cal virgem e hidratada. Algumas das metodologias encontradas nela tratam da análise de resíduos que não reagiram na calcinação e hidratação; expansão autoclavada da cal hidratada, que determina a extensão de óxidos de cálcio e magnésio não hidratados; taxa de extinção em 30 segundos e total, que mensuram o grau de reatividade; densidade aparente, que determina maior volume de ocupação para a cal e, densidade compactada, que determina o menor volume de ocupação para a cal.

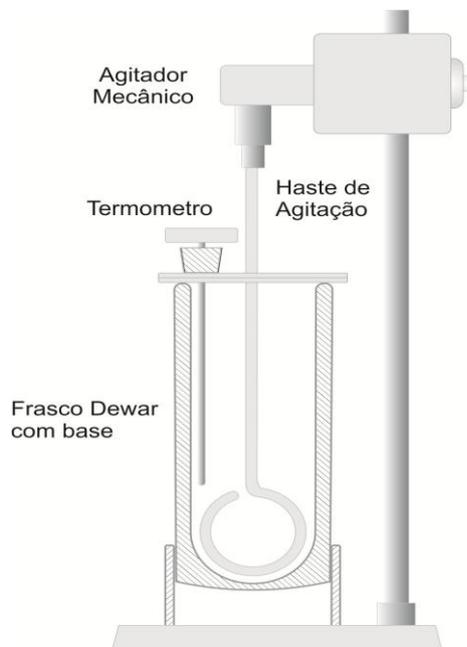


Figura 1.14– Setup para o ensaio Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone

Na metodologia da taxa de extinção da cal, as características de extinção têm efeito sobre as propriedades do leite de cal, tais como características de sedimentação, viscosidade, tamanho de partícula e taxa de reação. Esta análise é realizada em calorímetro com agitação mecânica – Figura 1.14. Amostra de 100 gramas de cal calcítica ou 120 gramas dolomítica passada por peneira n° 6 (malha 3,35 mm). Volume de 400 mL de água a 25° C para a cal calcítica e a 40° C para a dolomítica. Procedimento executado sob agitação mecânica à 400 RPM.

A terceira norma técnica é a ASTM C25 que compreende as análises químicas para o calcário, cal virgem e hidrata, ela compreende análises da NBR 6473 e contém procedimentos adicionais. Nela estão métodos para determinação de matéria insolúvel e/ou dióxido de silício, óxidos totais de ferro, alumínio, fósforo, titânio e manganês combinados, óxido total de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, fósforo, enxofre e manganês, perda por ignição, umidade livre da cal hidratada, dióxido de carbono, trióxido de enxofre, índice de cal disponível, sílica livre, óxidos não hidratados, carbono total e pH.

A determinação de índice de cal disponível avalia com mais exatidão a concentração de óxido ou hidróxido de cálcio que está disponível para reação, diferentemente da determinação de óxido de cálcio total. Neste método, conhecido como "método de teste de açúcar rápido", a cal é hidratada em uma solução de sacarose, onde sua solubilidade é 10 vezes maior que na água, e então executa-se a titulação da solução obtida.

A redução do teor de cálcio no leite de cal utilizado na caleagem pode ser realizada com a substituição do hidróxido de cálcio pelo hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$. A cal calcítica apresenta teor óxido de cálcio entre 90 a 98%, já dolomítica possui aproximadamente 1/3 deste total composto por óxido de magnésio. [2] Tal qual o óxido de cálcio, o óxido de magnésio hidratado atua na redução da concentração de ácidos orgânicos e reduz a concentração incrustações, por apresentar compostos mais solúveis que os de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$ $7,14 \times 10^{-7}$ x $Mg_3(PO_4)_2$ $9,85 \times 10^{-4}$) e, por substituição mássica ($Ca = 40,1 \text{ g mol}^{-1}$ x $Mg = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$).

Hidratação

No tratamento do caldo, a área superficial e o diâmetro da partícula no leite de cal são os fatores determinantes na sua capacidade de neutralização. Para que o leite de cal apresente uma elevada reatividade as partículas em suspensão devem possuir uma alta área superficial, a solução um alto valor de brix, baixa viscosidade e estabilidade quanto a sedimentação. [24]

A hidratação do óxido de cálcio é uma reação exotérmica exibida na Equação 1.13.



O percentual de resíduos incrustantes provenientes da calagem também está ligado ao processo de hidratação da cal. Fatores operacionais como granulometria, temperatura e homogeneização, bem como estruturais como design do hidratador e do sistema de agitação influenciam a eficiência.

Dois produtos podem ser obtidos no processo de hidratação: a cal hidratada com aparência de pó seco micropulverizado e o leite de cal apresentando uma solução fluido-sólido, apresentando o segundo as melhores características. A diferença entre ambas está no processo de preparação, a cal hidratada é produzida pela adição estequiométrica de água a cal virgem em um misturador, já o leite de cal necessita de um volume maior de água e homogeneização eficiente.

A quantidade e velocidade da adição de água deve ser adequadamente controlada para evitar processos de hidratação inadequados como a superhidratação, em que apenas a superfície dos torrões da cal são hidratados permanecendo o seu interior secos, cujo produto é denominado “cal afogada” ou a desidratação por superaquecimento da superfície hidratada, que igualmente impede a hidratação interna dos grãos, denominada “requeimada”.

Água para hidratação deve preferencialmente ser de condensação que apresenta baixa concentração de sais dissolvidos.

A Tabela 1.5 exibe os parâmetros de concentração para a solução de cal.

Tabela 1.5 – Relações para concentração de cal. Rein, P. [3]

°Baumé	Densidade kg/m ³	g CaO L ⁻¹	g CaO/100 g	g H ₂ O / g CaO
1	1007	7,5	0,74	133
2	1014	16,5	1,64	60
3	1021	26	2,54	38
4	1029	36	3,50	
5	1036	46	4,43	21,6
6	1045	56	5,36	
7	1051	65	6,18	15,6
8	1060	75	7,08	
9	1067	84	7,87	
10	1074	94	8,74	10,4
15	1117	148	13,26	6,5
20	1160	206	17,72	4,6

O tempo mínimo recomendado no preparo da solução são 2 horas.

A qualidade da hidratação pode ser avaliada pela diferença de pH do caldo entre a entrada e saída do decantador, cujo valor não deve superar 0,5 pH.

Sacarato de Cálcio

Devido à baixa solubilidade do óxido de cálcio CaO em água (1,2 g L⁻¹) sua solução apresenta uma concentração pequena de cálcio solubilizada e elevada em suspensão. Após a solubilização, o percentual do composto hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ disponível, também apresenta baixa solubilidade (1,85 g L⁻¹). Considerando que apenas os íons presentes em solução reagem com o caldo é necessário que primeiramente ocorra a dissolução do composto para que a reação possa ocorrer. Isto faz com que a reação entre o caldo-de-cana com a solução de hidróxido de cálcio seja lento.

Tabela 1.6 – Solubilidade do Ca(OH)₂ (g) em solução de sacarose. (Van der Poel,1998)

Sacarose g/100 mL	Temperatura °C				
	0	20	40	60	80
0	0,136	0,127	0,110	0,089	0,072
1,5	0,253	0,176	0,133	0,119	-
3	0,477	0,281	0,201	0,146	-
6	1,173	0,661	0,311	0,213	0,131
12	2,539	1,970	0,937	0,423	0,205
18	4,141	3,553	1,943	1,169	0,357
24	5,207	5,154	2,825	1,978	0,591
30	-	6,969	4,162	2,062	1,416

Uma alternativa para a baixa solubilidade do óxido de cálcio em água é realizar a solubilização em uma solução de sacarose produzindo o sacarato de cálcio $C_6H_8CaO_8 \cdot 4H_2O$. Nesta condição 14,8 g de CaO podem ser solubilizados por litro de solução de sacarose à 13% (m/v) em 30°C, o que representa um incremento de 12 vezes. A Tabela 1.6 apresenta a solubilidade do CaO em diferentes temperaturas e concentrações de sacarose. Outra vantagem no uso do sacarato é que sua reação com o caldo-de-cana é instantânea, pois na solução o cálcio se encontra na forma iônica. [1, 3]

Três estudos comparam o desempenho das soluções de hidróxido e sacarato de cálcio no tratamento do caldo de cana. Na Figura 1.15 são exibidos os resultados de turbidez apresentados pelo caldo medidos no comprimento de onda de 900 nm, em todos os testes o caldo clarificado com sacarato apresentou valor menor. A Figura 1.16 demonstra a turbidez de acordo com a elevação do grau Brix do caldo nos evaporadores, o tratamento com a solução de sacarato propicia um valor inicial menor que se mantém durante todo processo. E finalmente na Figura 1.17 é demonstrada a concentração de cálcio remanescente no sistema de evaporação, em todos os evaporadores o teor de cálcio é menor para o caldo tratado com sacarato. [3]

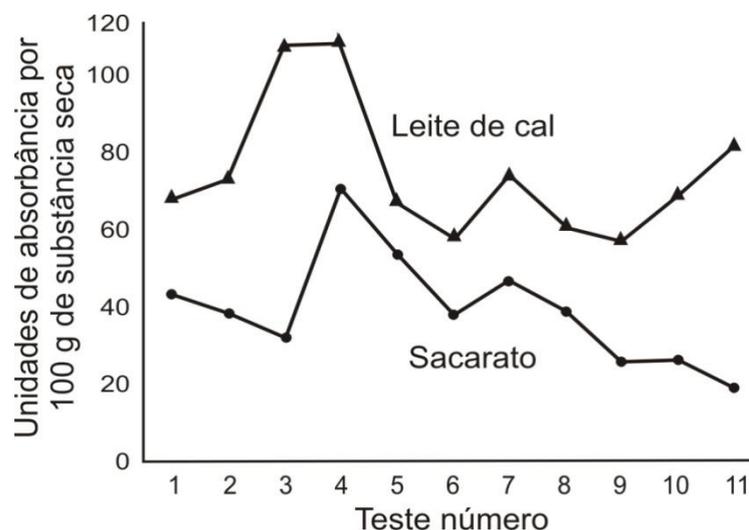


Figura 1.15 – Turbidez do caldo de acordo com solução de cal utilizada. (REIN, 2007. p. 768)

No processo de precipitação de impurezas auxiliado por compostos insolúveis formados pela reação entre o cálcio e o sulfato e fosfato é de grande importância a

área superficial disponível e não o peso do cristal, quanto mais finos forem os cristais maior será a redução da carga das partículas de impurezas e sua remoção. A utilização da solução de sacarato em substituição ao hidróxido de cálcio favorece a formação de cristais finos e que apresentam grande área superficial. [26]

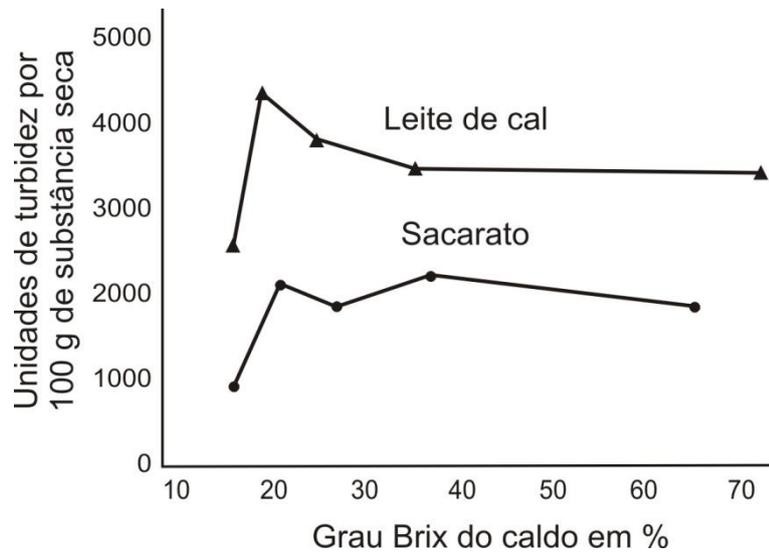


Figura 1.16 – Turbidez do caldo em função do grau Brix de acordo com a solução de cal utilizada. (REIN, 2007.p. 768)

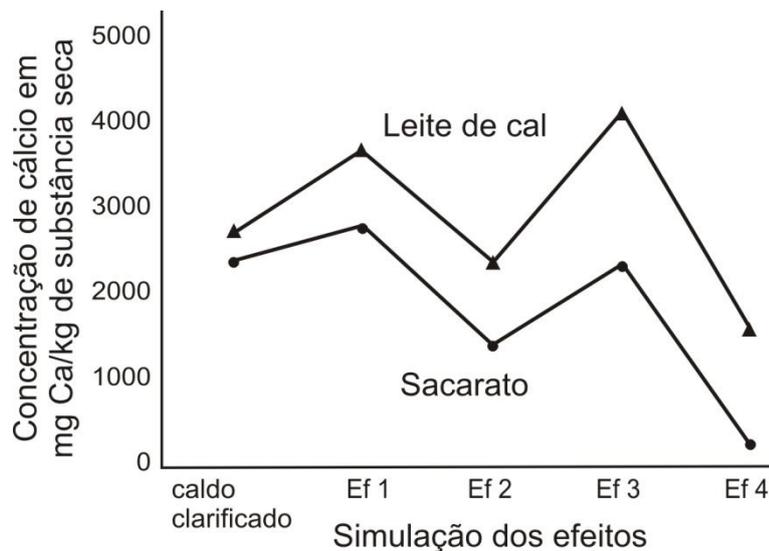


Figura 1.17– Concentração de cálcio nos efeitos de acordo com a solução de cal utilizada. (REIN, 2007. p. 768)

Outros benefícios do uso do sacarato é a redução das incrustações nos equipamentos e tubulações utilizadas para seu manuseio e um melhor controle de pH.

Temperatura

A eficiência do processo de remoção de impurezas durante a adição da solução de cal sofre influência da temperatura do caldo, volumes diferentes de sedimentos (torta de filtro) são produzidos em cada condição.

Na caleação a frio, indicada para cana com boa qualidade, a solução de cal é adicionada ao caldo na temperatura proveniente da extração, a quantidade de sedimentos é baixa.

A caleação em temperatura intermediária consiste no aquecimento e manutenção do caldo a uma temperatura em torno de 75° C por um intervalo de até 40 minutos após a adição da solução de cal, e a quantidade de sedimentos produzida é maior que na caleação a frio.

Na caleação a quente a solução de cal é adicionada ao caldo aquecido a 102° – 105° C num ponto próximo ao tanque de flasheamento, nesta condição é obtido o melhor clareamento para o caldo e conseqüentemente o maior volume de sedimentos

Dosagem

O cálcio é o principal composto presente nas incrustações e o ultimo insumo a ser adicionado ao caldo antes do processo de decantação, portanto é o componente ideal para ter sua concentração controlada com precisão, com base em uma análise on-line dos parâmetros do caldo do pH, níveis de fosfato e sulfato.

Em um bom controle de adição, a variação de pH do caldo tratado não deve passar de +/- 0,15 entre o valor ajustado e o que chega ao decantador, grandes variações do causam problema de atraso nas reações de clarificação, floculação variável, aumento na turbidez e incrustação nos evaporadores.

1.2.3.4 Floculante - P

O bom desempenho de um polímero floculante depende das seguintes condições: peso molecular, carga elétrica, grau de hidrólise. Na revisão bibliográfica sobre floculação estes aspectos e o polímero mais adequado ao tratamento do caldo foram abordados. Neste momento aspectos práticos de sua utilização como quantidade empregada, procedimento de preparo e sistema/local de adição, objetivando a redução de incrustações, são discutidas. [2, 27]

Quantidade empregada

Concentrações utilizadas variam entre 1 – 3 mg L⁻¹ (concentração da soluções para adição 0,03 à 0,1 %). Altas dosagens de floculante estabilizam os colóides dificultando a floculação e provocam excesso de precipitados e problema no sistema de filtragem. Para determinar a concentração a cada caldo procedimentos analíticos dinâmicos (ensaios em laboratório) são necessários.

Procedimento de preparo

Os recipientes de armazenamento da solução devem ser de inox ou plástico, a água de hidratação deve estar em temperatura abaixo de 50° C (evita quebra cadeia polimérica) e isenta de íons (água de condensação), o pH deve ser ajustado para 7 (evita reações de degradação polímero), a adição do polímero à água deve ser lenta (5g/kg) assim como a agitação (20 – 30 RPM) para não causar rompimento as cadeias poliméricas (não utilizar borbulhadores de ar pois sobrenadam o polímero), o tempo para hidratação completo deve ser de 2 – 2,5 horas e o tempo de uso máximo de 8 horas para evitar sua degradação. [27]

Sistema/local de adição

O bombeamento da solução polimérica preparada deve ser realizada por bomba helicoidal de cavidade progressiva indicada para misturas sensíveis ao cisalhamento, com sólidos em suspensão. O local para a adição no caldo não deve apresentar muita turbulência porem deve permitir homogenização. A confluência do

tubo de inserção não deve ser a 90° graus para evitar choque direto com o caldo e distribuição concentrada do polímero, mas sim a favor ou contra a corrente, situação onde a distribuição é homogênea. A Figura 1.18 ilustra cada uma das condições de adição.

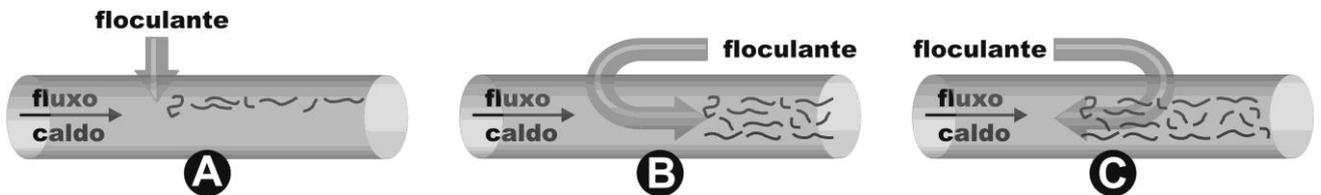


Figura 1.18 – Injeção de Floculante. A = injeção à 90° graus, B = injeção a favor da corrente, C = injeção contra a corrente. LIMA, A. H., Junior, N. L. E., Castilho, R. F. Apostila sobre Clarificação - Skills Química

1.2.3.5 Decantação - P

Etapa final do processo de purificação do caldo, a partir da saída de caldo clarificado do decantador só deve haver sacarose na solução destinada aos evaporadores, qualquer outro composto deve ser precipitado e deixar o decantador pelos tubos inferiores.

Considerando que as partículas de impurezas tiveram suas cargas neutralizadas no tratamento, a velocidade de sua precipitação pode ser calculada pela Lei Stokes.

$$V_s = \frac{d^2 \times (d_1 - d_2) \times g}{18 \times u} \quad (\text{Equação 1.14})$$

Em que:

V_s = velocidade de sedimentação (m/s);

d = diâmetro da partícula (m);

d_1 = densidade da partícula (kg/m^3);

d_2 = densidade do caldo (kg/m^3);

g = aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$);

u = viscosidade do caldo (kg/m.s);

Flocos muito leves retardam o processo de decantação, aquecimento e um maior uso de polímeros floculantes aceleram o processo.

Queda no valor de pH do caldo entre a entrada no decantador e saída maior que 0,5, volume excessivo ou baixo de lodo indicam problemas no tratamento (aplicação de fosfato, SO_2 , cal, aquecimento, floculante).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 2 exibe a sequência de execução dos estudos e como está organizada a numeração dos itens em materiais e métodos, resultados e discussões.

Tabela 2 - Estrutura de organização dos estudos

		Materiais e métodos	Resultados	Discussões	
	↓Estudo / Capítulo →	2	3	4	
	Análises iniciais	1	2.1	3.1	4.1
	Cálcio e fósforo FIA	2	2.2	3.2	4.2
Sequencia de execução ↓	Cal	3	2.3	3.3	4.3
	Tratamento do caldo	4	2.4	3.4	4.4
	Redução de precursores	5	2.5*	3.5	4.5
	Formação de incrustações	6	2.6	3.6	4.6
	Caracterização das incrustações	7	2.7	3.7	4.7
	Dissolução das incrustações	8	2.8	3.8	4.8

*O conteúdo do tópico 2.5 figura conjuntamente ao 2.4 a partir da página 70.

2.1 Análises iniciais

Amostras

Coletadas em 05/2018 na Usina Tamoio em Araraquara - SP pertencente ao grupo Raízen Energia.

Amostras de caldo de cana misto coletado após a saída do sistema de peneiras, envasado em frascos plásticos e acondicionados em caixa de isopor com gelo.

Amostras de caldo clarificado coletado na saída do decantador, envasado em frascos plásticos e acondicionados em caixa de isopor com gelo.

Amostras de incrustação coletadas na secção inferior do evaporador durante o procedimento de limpeza, envasadas em sacos plásticos.

Reagentes

Água purificada com condutividade menor que 1,8 uS;
Ácido Clorídrico (HCl) (Labsynth, Diadema/SP);
Ácido Nítrico (HNO₃) (Labsynth, Diadema/SP);
Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) (Labsynth, Diadema/SP);
Nitrato de Amônio (NH₄NO₃) (Merk, Germany).

Soluções

Solução NH₄NO₃ 0,1% preparada pela dissolução de 100 mg do reagente em 100 mL de água.

Soluções padrão preparadas a partir de soluções comerciais com 1000 mg L⁻¹ da empresa Quimlab Produtos de Química Fina Ltda (Brasil).

Equipamentos

Forno Mufla 1.200° C (Forlabo, São Paulo)

Digestor micro-ondas ETHOS ONE Microwave Assisted Digestion (Milestone, Italia)

Banho Maria (LKTC-L, China)

Espectrômetro de Emissão Ótica ICP-OES iCAP7000 (Thermo Fisher Scientific, USA)

Espectrômetro de Absorção Atômica modelo AA240FS (Varian, USA)

Métodos

As amostras de caldo-de-cana misto e clarificado foram preparados para análise por decomposição por via seca em forno mufla.

As amostras foram pesadas e depositadas em capsulas de porcelana, secas entre 80 – 105° C e calcinadas a 550° C em mufla com elevação gradual da temperatura. No caso de calcinações incompletas foi adicionada solução de NH₄NO₃ e novamente aquecido a 550° C.

Após a calcinação as amostras foram retomadas utilizando solução de HCl em banho-maria. O banho-maria foi ajustado para 100 °C e as capsulas colocadas sobre as bocas. 20 mL de HCl 1+1 foi adicionado a cada uma das amostras e deixado secar integralmente; adicionado 20 mL de HCl concentrado e deixado secar novamente; adicionado 20 mL de HCl 1+9 sob aquecimento leve e transferido para frasco de análise.

As amostras de incrustados foram decompostas em digestor micro-ondas ETHOS ONE Milestone Microwave Assisted Digestion utilizando solução composta por HNO₃ e HCl (250 mg de amostra + 9 mL de HNO₃ + 3 mL de HCl).

As determinações foram realizadas utilizando ICP-OES iCAP7000 Thermo Fisher Scientific, Varian AA240FS Fast Atomic Absorption Spectrometer.

Análise da Cal

Amostras

Solução de óxido e hidróxido de cálcio utilizada no tratamento do caldo obtidas na Usina Iracema Iracemápolis – SP pertencente ao grupo São Martinho. Acondicionadas em frascos plásticos e sacos plásticos mantidos a temperatura ambiente.

Métodos

As determinações seguiram o protocolo da NBR 6473 – Análise Química em Cal Virgem e Hidratada. Determinações de umidade, perda ao fogo, sílica mais resíduo insolúvel, óxido de alumínio, óxido férrico, óxido de cálcio total, óxido de magnésio total, anidrido sulfúrico, anidrido carbônico, óxido de manganês total, anidrido fosfórico e óxido de cálcio disponível em cal virgem e cal hidratada.

2.2 Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos

Soluções e amostras

Para a determinação do cálcio foi utilizada solução reagente colorimétrica

preparada com 0,02% (m/v) de Orto-CresolftaleínaComplexona (CPC) (Sigma-Aldrich, Alemanha) mais 0,2% (m/v) 8-hidroxiquinolina (8-HQ)(Sigma-Aldrich, Alemanha), preparada pela dissolução de 0,2 g e 2,0 g dos reagentes sólidos em 1000 mL de água ultrapura.

O tampão de pH 10,5 foi preparado dissolvendo 33,4 g de NH₄Cl (Merk, Alemanha), 65 mL NH₄OH (Synth, Brasil)e 25,0 g de NaOH (Sigma-Aldrich, Alemanha) em 1000 ml com água ultrapura e pH ajustado para 10,5 com NaOH ou HCl (Synth, Brasil).

Para a determinação do fósforo utilizou-se solução de molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4 H₂O (Synth, Brasil) a 10% (p / v) - preparado pela dissolução de 25,0 g dosal em 200 mL de água ultrapura a 80-90 °C. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, o volume foi ajustado com água ultrapura.

Solução de metavanadato de amônio NH₄VO₃ (Carlo Erba, Itália) a 0,25% (m/v) foipreparado dissolvendo 1,25 g de sal em 250 mL de água destilada quente, adicionado 175 mL de HNO₃ (Synth, Brasil), em seguida transferido para um frasco volumétrico de 500ml completado até o menisco com água ultrapura.

Um volume da solução de molibdato de amônio a 10% foi misturado com doisvolumes da solução de metavanadato de amônio nítrico 0,25%.

A solução do eluente de pH 2 ± 0,1 foi preparada usando uma concentração de 0,01 mol L⁻¹desolução HCl -1 (Synth, Brasil).

A solução do eluente de pH 12 ± 0,1 foi preparada usando uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ de solução NaOH -1 (Synth, Brasil).

Todos os padrões usados foram preparados a partir de soluções comerciais com1000 mg L⁻¹ da empresa Quimlab Produtos de Química Fina Ltda (Brasil).

As amostras de caldo de cana misto foram coletadas diretamente em usinas de cana-de-açúcar,congeladas a -18 °C para preservação, e estabilizadas à temperatura ambiente logo antes das análises. A análise da composição do caldo determinou uma concentração de 20,7 ± 0,35%de sólidos solúveis totais e uma turbidez de 4413 ± 80 NTU.

Métodos

A determinação do cálcio foi baseada no uso de Orto-Cresolftaleína Complexona (CPC) com a formação de um complexo colorido, uso de 8-Hidroxiquinolina (8-HQ) como um inibidor da formação de um complexo com magnésio, solução tampão de pH 10,5. A absorção máxima do complexo colorido é em 570 nm. O fotômetro tem um LED com um comprimento de onda de emissão na faixa de 550 – 580nm.

A determinação do fósforo foi baseada no uso da solução reagente molibdovanadato com ácido nítrico. Esta reação colorimétrica foi escolhida porque é uma metodologia bem consolidada e devido a significativa concentração de fósforo presente na amostra. A reação entre o fósforo presente na amostra e o reagente produzem o composto amarelo vanadomolibdofosfórico com determinação a 420 nm. Neste caso, o fotômetro tem um LED com uma emissão de comprimento de onda na faixa de 405 - 435 nm.

A metodologia do cálcio está bem consolidada e sua principal espécie interferente é o magnésio, que pode ser convenientemente suprimido por 8-HQ. Foi realizada a avaliação de outras possíveis espécies interferentes, como magnésio, ferro e alumínio nas concentrações máximas possivelmente presentes nas amostras adicionando-os à solução padrão com 50 mg L⁻¹ de cálcio e realizada a determinação.

A avaliação de uma possível interferência na determinação de fósforo foi realizada com silício até a concentração máxima possivelmente presentes nas amostras.

Para definir as condições de operação e avaliar as características e desempenho da retenção linear das câmaras de resinas, vários ensaios foram realizados. Entre outros: melhor relação da proporção amostra/reagente, tempo de residência na câmara, concentração dos eluentes, robustez do sistema, linearidade de respostas das soluções padrão de cálcio e fosfato, possíveis espécies interferentes, testes de recuperação e determinação de cálcio e fosfato em amostras de caldo de cana misto.

2.3 Cal

Amostras

Oito amostras de CAL virgem foram obtidas junto a Usinas e comércio, a saber:

Amostra CAL virgem 1 – Óxido de Cálcio P.A. marca Dinâmica, lote 99094 fabricação 10/2018 validade 10/2022;

Amostra CAL 2 – Obtido diretamente na Usina 1;

Amostra CAL 3 – Obtido diretamente na Usina 2;

Amostra CAL 4 – Obtido diretamente na Usina 3;

Amostra CAL 5 – Obtido diretamente na Usina 4;

Amostra CAL 6 – Amostra comercial 1;

Amostra CAL 7 – Amostra comercial 2;

Amostra CAL 8 – Amostra Óxido de Magnésio com grau técnico;

Amostras das Usinas foram obtidas de acordo com NBR 6471:1998.

Preparo das amostras



Figura 2.1 – Aspecto físico das amostras de Cal obtidas para análise. Escala das réguas em centímetro

As amostras foram obtidas junto às Usinas na forma de pó e também como rochas com três dimensões diferentes – Figura 2.1.

Foi utilizado um moinho de disco Iler (The Fen Machine Co - Cleveland Ohio) para cominuição inicial das amostras, o material obtido desta forma teve sua granulometria homogeneizada fazendo uso de peneira 13 (1 mm). A fração retida na peneira foi novamente moído em um processador com facas até que toda sua massa passasse pela peneira.

Reagentes

Todos reagentes possuem grau P.A;

Água purificada com condutividade menor que 1,8 uS;

Ácido Clorídrico (HCl) (Labsynth, Diadema/SP);

Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) (Cromoline, Diadema/SP);

Soluções

Solução tampão pH 4,00 \pm 0,02 e pH 7,00 \pm 0,02 (Carlo Erba, Italy).

Solução HCl 1M preparada pela dissolução de 166 mL de HCl concentrado em água e avolumado para 2 L em balão. Concentração precisa determinada por titulação em triplicata com 0,7000 g de carbonato de sódio Na_2CO_3 - volume de HCl consumido da bureta em torno de 15 mL em cada replicata utilizando como indicador verde de bromocresol.

Equipamentos

Estrutura para execução do estudo de acordo com a norma ASTM C110 ensaio 12 *Slaking Rate of Quicklime*: calorímetro composto por frasco de vidro com parede dupla espelhada e evacuado, suporte e tampa em PVC, agitador mecânico TE-039 (Tecnal, Piracicaba/SP) com haste circular, termômetro TH-090 com saída serial (Insthruterm, São Paulo/SP), notebook para o registro automático das leituras de temperatura – Figura 2.2.

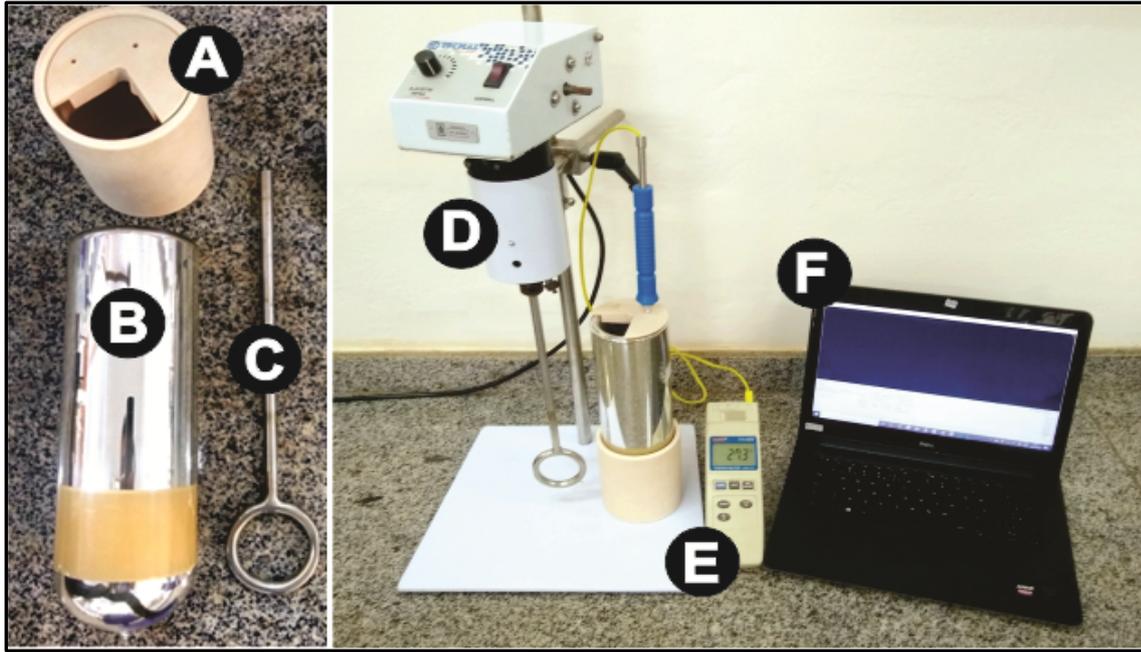


Figura 2.2 – Setup para execução do ensaio 12 da ASTM C110 *Slaking Rate of Quicklime*. A = suporte e tampa do frasco de Dewar; B = frasco Dewar; C = haste de agitação; D = agitador mecânico; E = termômetro com saída serial; F = PC para registro leituras de temperatura

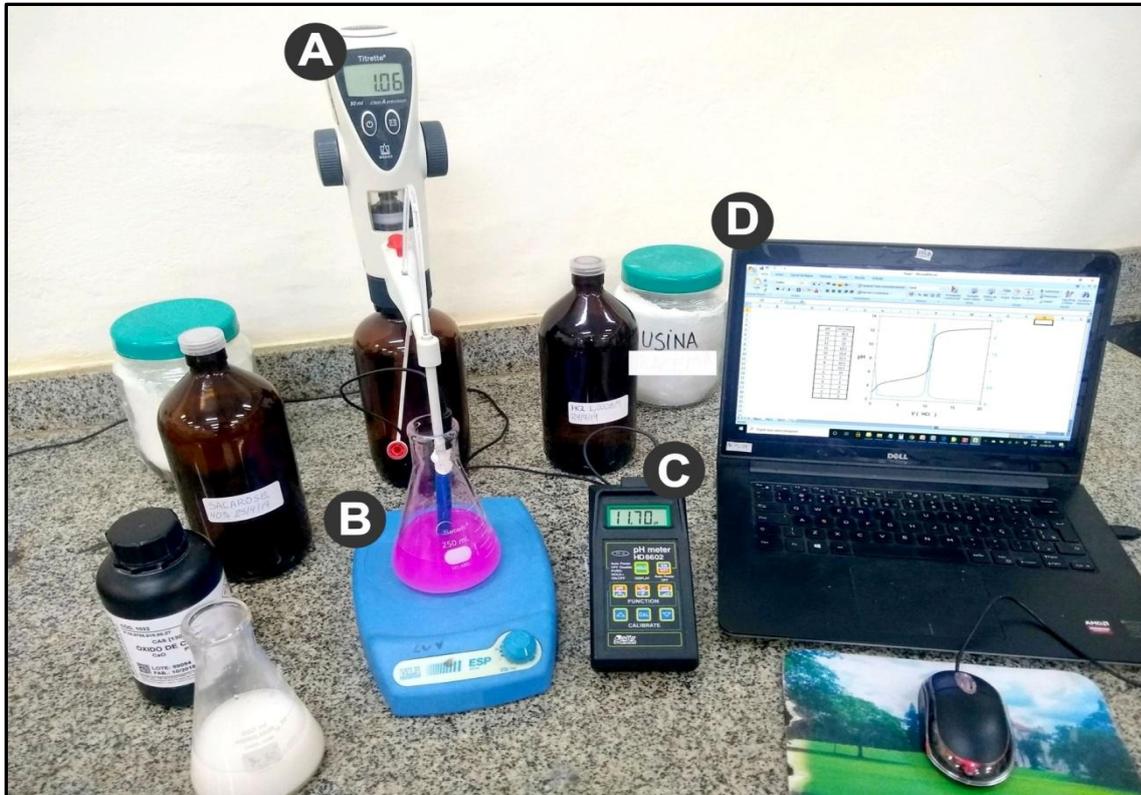


Figura 2.3 – Setup para execução da norma ASTM C25 ensaio número 28 *Available Lime Index*. A = bureta digital Titrette de 50 mL; B = agitador magnético ESP; C = termômetro digital HD8602; D = PC para registro leituras de pH

Estrutura para execução do estudo de acordo com a norma ASTM C25 ensaio número 28 *Available Lime Index*: sistema de titulação composto por bureta digital Titrette de 50 mL (Brand, Germany), agitador magnético ESP (Velp, Italy), termômetro digital HD8602 (Deltaohm, Italy), notebook para o registro das leituras de pH – Figura 2.3.

Estrutura para execução do estudo cinético de neutralização: sistema de titulação composto por bomba peristáltica IPC (Ismatec, Switzerland), agitador magnético ESP (Velp, Italy), pHmetro digital com saída serial MPA210 (MS Tecnopon, Piracicaba), notebook para o registro automáti das leituras de pH – Figura 2.4.



Figura 2.4 – Setup para execução do estudo cinético de neutralização. A = bomba peristáltica IPC; B = agitador magnético ESP; C = pHmetro digital com saída serial PA 200; D = PC para registro leituras de pH

Métodos

Sílica (SiO₂) + Resíduo Insolúvel

Determinada pelo protocolo NBR 6473:2003 – Métodos de referência - Análise química Determinação da sílica mais resíduo insolúvel (SiO₂ + RI)

Determinação de CaO e MgO

Determinação da concentração de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) de acordo com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Resíduo de hidratação

Determinação do resíduo de hidratação de acordo com a NBR 6472:1993 método B adequado ao processo usineiro do açúcar.

Resíduo da hidratação ou extinção da Cal é lavado em peneira 150 (0,106 mm) até que o percolado esteja incolor, resíduo é seco em capsula de porcelana por 12 horas a 105° C e pesado.

Esta fração da amostra representa sua parte inerte na solubilização com água podendo atuar como precursor de incrustações. Os resíduos são compostos majoritariamente por carbonatos de cálcio e magnésio assim como silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos, óxidos, oriundos da matéria prima, de problemas na calcinação e também do processo de hidratação. [24, 30]

Densidade aparente

Para o ensaio, a granulometria das amostras foi padronizada utilizando peneira MESH 18 (1 mm). Volume determinado em proveta e massa em balança 0,01 g em três replicatas.

De acordo com a literatura [31, 32] a densidade aparente da Cal Virgem (CaO) está na faixa de 0,880 a 0,960g mL⁻¹ e da Cal Hidratada (Ca(OH)₂) de 0,400 a 0,640 g mL⁻¹.

Reatividade

A variação da temperatura, perfil da curva, tempo de estabilização e valor máximo atingido são características indicadoras da qualidade da cal.

Determinada de acordo com a norma ASTM C110 ensaio 12 *Slaking Rate of Quicklime*, que consiste em hidratar (extinguir) a cal virgem em um calorímetro.

A rotação da haste agitadora é regulada para 400 RPM.

Amostras de Cal calcítica com 100 g são ensaiadas em 400 mL de água, com temperatura inicial de 25° C.

Amostras de Cal dolomítica com 120 g são ensaiadas em 400 mL de água, com temperatura inicial de 40° C.

Registro de temperatura obtido automaticamente a cada 30 segundos e transferido serialmente ao PC para registro.

Granulometria das amostras foi padronizada utilizando peneira 13 (1 mm).

Crítérios de avaliação de acordo com o método ASTM C110: o aumento da temperatura não pode ser inferior a 10° C em 3 minutos e, o tempo de extinção maior que 20 minutos. A cal é considerada extinta quando em 3 minutos a temperatura não sofre variação positiva maior que 0,5° C de acordo com a ABNT NBR 10791.

Capacidade de Neutralização

Este ensaio permite determinar a capacidade total de neutralização da cal. A avaliação é realizada pela norma ASTM C25 ensaio número 28 *Available Lime Index* também conhecido por "*Rapid Sugar Test*". O método consiste em solubilizar uma amostra de cal com 2,804 g classificada em peneira 50 (0,3 mm) preliminarmente em água livre de CO₂, na sequencia acrescentar solução de sacarose a 40 % (m/v) neutralizada e então realizar uma titulação volumétrica com HCl padronizado utilizando fenolfetaleina como indicador.

A cal possui uma solubilidade dez vezes maior em solução de sacarose, produzindo o sacarato de cálcio, composto iônico de reação mais rápida que o CaO. Isto reduz os erros e melhora o processo de determinação.

O resultado do estudo da Capacidade de Neutralização da Cal determinou o volume de HCl necessário para levar o pH da amostra a 7,00. A solução titulante HCl foi padronizada com Na_2CO_3 e apresentando concentração de $1,008 \text{ mol L}^{-1}$.

Cinética de neutralização

Preparação da amostra de acordo com a ASTM C25 ensaio número 28 *Available Lime Index* utilizando apenas água como solubilizante (não foi utilizada solução de sacarose).

As curvas de neutralização foram obtidas através da titulação da amostra previamente preparada, utilizando 100 mL de HCl 1M adicionado com vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ por bomba peristáltica Ismatec em erlemeyer sobre agitação magnética. Os valores de pH foram obtidos automaticamente pelo pHmetro e transferidos serialmente para registro em PC.

Previamente ao levantamento de cada curva de calibração o pHmetro foi aferido com soluções padrão.

A solução titulante HCl foi padronizada com Na_2CO_3 e apresentando concentração de $1,015 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4 / 2.5 Tratamento do Caldo / Redução dos Precursores de Incrustação

Amostras

Trinta litros de caldo misto obtidos a partir de cana colhida mecanicamente foram obtidos em 14/10/2019 às 9:00 hs junto a Usina. O Caldo misto composto pela mistura do caldo da primeira moenda e o caldo de embebição da segunda foi coletado em ponto de amostragem após as peneiras em bombona de 50 litros.

Mediante agitação constante o lote foi fracionado em frascos PET de 500 mL e congelado em frizer horizontal em temperatura média de -18° C . A Figura 2.5 exhibe as amostras fracionadas.



Figura 2.5 – Frascos de 500 mL com amostra padronizada de Caldo de Cana Misto obtido na Usina em 14/10/2019.

Reagentes

Sugarpol – Clarificante de caldo para análise de percentual de oligosacarídeos (POL) (Onibras, Ribeirão Preto/SP);
 Água purificada com condutividade menor que 1,8 uS;
 Ácido Clorídrico (HCl) (Labsynth, Diadema/SP);
 Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) (Cromoline, Diadema/SP);
 Ácido Fosfórico H_3PO_4 (Química Moderna, Barueri/SP) – Concentração efetiva determinada por titulação dos dois hidrogênios ionizáveis mais significativos (pKa_1 e pKa_2 , pH 4,67 e 7,79) de uma alíquota solubilizada do ácido, com NaOH padronizado com biftalato de potássio $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$;
 Ácido Sulfuroso H_2SO_3 (Dinâmica, Indaiatuba/SP);
 Óxido de Cálcio CaO (Dinâmica, Indaiatuba/SP);
 Hidróxido de sódio NaOH (padronização do H_3PO_4 , (Labsynth, Diadema/SP));
 Bicarbonato de Sódio NaHCO_3 (estudo substituição CaO, (Merk, Alemanha));
 Biftalato de potássio $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (utilizado para padronizar o NaOH);
 Polímero floculante Poliacrilamida Flonex 910SH (SNF do Brasil, Guarulhos);
 Padrão turbidez Formazina 4000 NTU (Quimlab, Jacarei/SP);
 EDTA Tetrasódico $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Labsynth, Diadema/SP);
 EDTA Dissódico $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Labsynth, Diadema/SP);
 MgO grau técnico;

Sacarose (Kasvi, India);

Hexametafosfato de Sódio(NaPO_3)₆ (Labsynth, Diadema/SP);

Fosfato Monossódico NaH_2PO_4 (Labsynth, Diadema/SP);

Fosfato Trissódico Na_3PO_4 (Labsynth, Diadema/SP).

Equipamentos

A Figura 2.6 exibe a bancada de trabalho com a maioria dos instrumentos utilizados nas análises do Caldo.

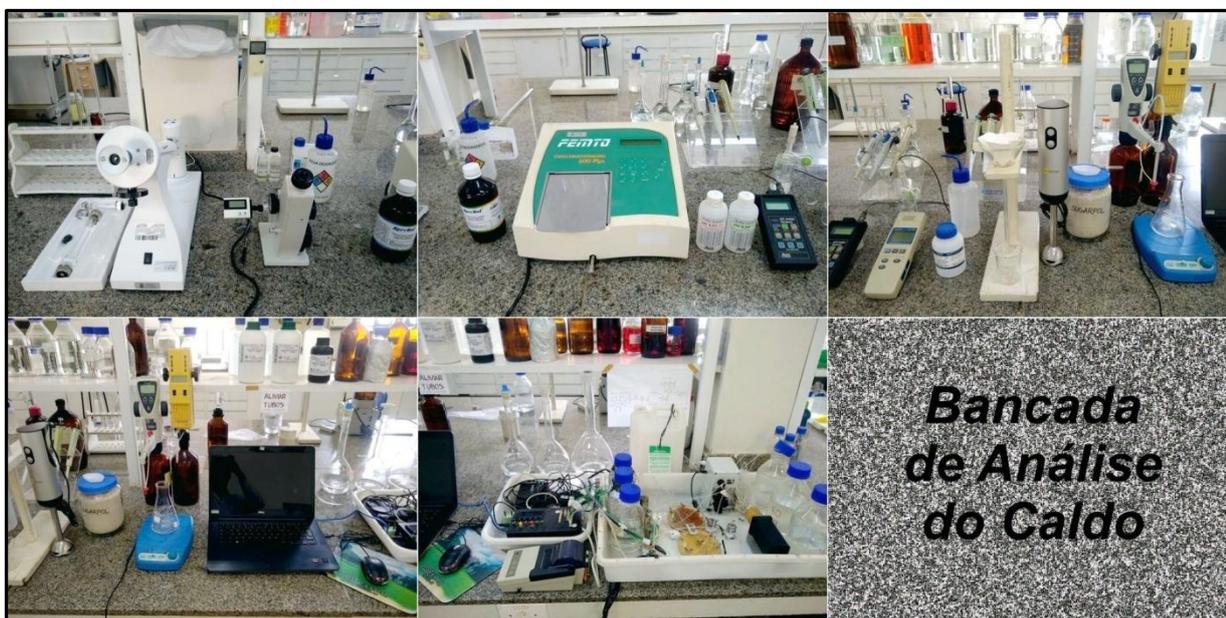


Figura 2.6 – Bancada de trabalho utilizada nas análises do Caldo. Nas imagens superiores da esquerda para a direita na estão o Polarímetro Rotacional, Refratômetro Abbe, Espectrofotômetro, pHmetro e Termômetro, Sistema de Clarificação do Caldo, Buretas Digitais e nas fotos inferiores o Sistema de Análise Automático para Cálcio e Fósforo

Polarímetro rotacional de disco WXG 4 (Nova Instruments, Piracicaba/SP);

Tubo padrão de quartzo para aferição do polarímetro;

Refratômetro de bancada tipo Abbe (Nova Instruments, Piracicaba/SP);

Termômetro digital com saída serial MPA210 (MS Tecnoyon, Piracicaba);

pHmetro digital HD8602 (Deltaohm, Italy),

Espectrofotômetro Fento 700 Plus;

Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em Soluções Opacas com Alta Concentração de Sólidos Suspensos.

Papel de filtro quantitativo (filtração lenta – faixa azul);

Mixer de cozinha;

Banho termostatizado MA 156 (Marconi, Piracicaba/SP) Agitador mecânico TE-039 (Tecnal, Piracicaba/SP).

Soluções

NaOH preparado em água fervida e padronizado com biftalato de potássio $C_8H_5KO_4$;

Padrões de Turbidez: 600, 400 e 200 NTU preparados a partir do padrão com 4000 NTU;

CPC + 8-HQ and Buffer 10.5 pH;

Solutions for calcium determination: 0.01% (w/v) Ortho Cresolphthalein Complexone (CPC) (Sigma-Aldrich, Germany) + 2 mL + 0.2% (w/v) 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) (Sigma-Aldrich, Germany) dissolvidos em 10 mL de HCl 5 M;

Buffer 0,5 M NH_3/NH_4 pH 10.5 - 33.4 g NH_4Cl (Merk, Germany), 65 ml NH_4OH (Synth, Brazil) and 25 g NaOH (Sigma-Aldrich, Germany) were weighed, filled into 1000 ml with ultra-water and the pH adjusted to 10.5 with NaOH or HCl (Synth, Brazil).

Solução de Vanadomolibdica:

- a) Solução de molibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ à 10% - Dissolver 25 g do sal em 200 ml de água destilada à 80-90 C e esperar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 250 ml. Completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução;
- b) Solução nítrica de metavanadato de amônio NH_4VO_3 à 0,25%- Dissolver 1,25 g do sal em 250 ml de água destilada quente. Adicionar 175 ml de HNO_3 . Transferir para balão volumétrico de 500ml e completar o volume com água destilada;
- c) Misturar um volume da solução de molibdato de amônio à 10% com dois volumes da solução nítrica de metavanadato de amônio à 0,25%.

A solução do eluente de pH 2 foi preparada com HCl na concentração de 0,01 mol L⁻¹ (Synth, Brasil). A solução do eluente de pH 12 foi preparada com NaOH na concentração de 0,01 mol L⁻¹ (Synth, Brasil).

Os padrões utilizados em todas as determinações foram elaborados a partir de soluções comerciais padrão com 1000 mg L⁻¹ da empresa Quimlab Produtos de Química Fina Ltda ISO 9001: 2015

As amostras de caldo de cana cru utilizadas na determinação do teor total por AAS foram diluídas na proporção de 1 + 6 (amostra: água).

Preparo do Leite de Cal 8^o Be

Trinta e sete e meia gramas (37,5 g) de CaO L⁻¹ foram adicionadas sob agitação constante de 400 RPM em 500 mL de água com condutividade < 1,8 aquecida a 70° C. A suspensão foi mantida nas mesmas condições por 2 horas antes da utilização.

Aquecimento realizado por banho maria termostatzado MA 156 (Marconi, Piracicaba/SP) e agitação mecânica por Agitador mecânico TE-039 (Tecnal, Piracicaba/SP).

A Figura 2.7 demonstra a montagem utilizado no preparo da suspensão de Leite de Cal.



Figura 2.7 – Montagem para o preparo da suspensão de Leite de Cal. Banho Maria Termostatzado MA 156 e Agitador Mecânico TE-039

Hidratação do Polímero Floculante

Em Becker de 50 mL contendo 25 mL de água purificada sob agitação magnética branda foram adicionados 125 mg de polímero floculante.

A hidratação foi mantida nas mesmas condições por 2,5 h antes da utilização.

Métodos

Planejamento Experimental

O estudo teve início com um planejamento fatorial completo em dois níveis 2^k com objetivo de determinar a importância e inter-relações das variáveis quantitativas independentes fosfatação, sulfitação, caleagem e decantação sobre a produção de possíveis precursores de incrustação no processo de clarificação do caldo. Este planejamento fatorial completo 2^4 avaliou as principais etapas do processo, e sua relação com as respostas mensuradas. [33, 34]

A Tabela 2.1 exibe os valores definidos para dois níveis avaliados para cada variável (+ e -), assim como as condições de execução dos estudos. As faixas de valores foram definidas com base nos valores descritos na literatura para o tratamento do caldo.

Tabela 2.1 – Variáveis quantitativas independentes, faixas experimentais e condições de execução do planejamento experimental do estudo de Tratamento do Caldo

Variável	Nível		Condições de Execução		
	(-)	(+)	Concentração	Temperatura	Tempo
Fosfatação	250 mg	350 mg		65° – 70° C	-
Sulfitação	pH 3,8	pH 4,2	5 – 6 %	65° – 70° C	-
Caleagem	pH 7,0	pH 7,5	8° Be	98° C	-
Decantação	2 mg L ⁻¹	4 mg L ⁻¹	0,05 %	98° C	1,5 h

O planejamento aleatorizado dos experimentos foi elaborado utilizando a ferramenta *Design of Experiments* (DOE) do software Statistica 10 (Stat Soft Inc, USA), selecionando $2^{xx}(K-p)$ e selecionando a opção 4/8/16, sendo o resultado

exibido na Tabela 2.2. A Figura 2.8 ilustra o planejamento de execução do estudo de Tratamento do Caldo.

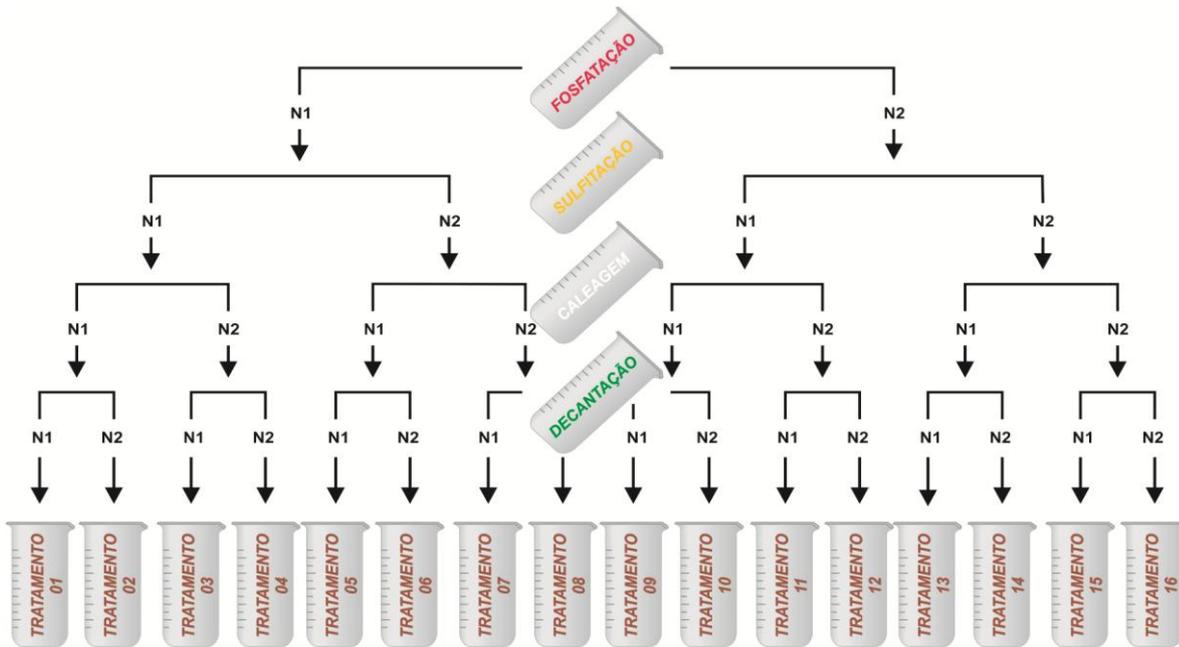


Figura 2.8 – Ilustração do planejamento de execução do estudo de Tratamento do Caldo. N1 representa a concentração inferior a ser testada e N2 a superior

Tabela 2.2 – Planilha do Planejamento Fatorial Completo em Dois Níveis Aleatorizado para o estudo inicial de Tratamento do Caldo gerada utilizando a função *Design of Experiments* (DOE) do software Statistica 10

Design: 2**(4-0) design (Spreadsheet1)					
Run	Block	Fosfatação	Sulfitação	Caleagem	Decantação
8	7,0	350	3,8	7,5	2
9	7,0	300	4,2	7,0	4
12	5,0	350	3,8	7,0	4
15	4,0	300	3,8	7,5	4
13	6,0	300	4,2	7,5	4
16	8,0	350	3,8	7,5	4
6	1,0	350	4,2	7,5	2
5	5,0	300	4,2	7,5	2
14	2,0	350	4,2	7,5	4
4	6,0	350	3,8	7,0	2
1	8,0	300	4,2	7,0	2
7	3,0	300	3,8	7,5	2
10	3,0	350	4,2	7,0	4
11	1,0	300	3,8	7,0	4
2	4,0	350	4,2	7,0	2
3	2,0	300	3,8	7,0	2

Determinação do pH e ACIDEZ

Determinação do pH e Acidez de acordo AOAC (1980)

Utilizar 50 mL da amostra + 50 mL de água purificada.

Realizar monitoramento do pH com utilização de pHmetro digital sob agitação magnética.

Titulação com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ padronizado até pH 8,2.

Cálculo da acidez total:

$$\text{Acidez (mg/100g)} = V \times f \times m \times 0,6$$

Onde:

V = volume gasto de NaOH (mL)

f = fator da padronização do NaOH

m = massa de caldo (g)

0,6 = fator equivalente grama do ácido acético

Determinação dos Sólidos Solúveis Totais (SST)

O teor de Sólidos Solúveis Totais representa a soma total de compostos solubilizados no caldo, sendo o componente majoritário a sacarose. Pode ser utilizado como um indicador do teor de sacarose aparente em decorrência desta composição.

De acordo com a metodologia do Conselho de Produtores de Cana-de-Açúcar (CONSECANA) 2013:

Filtrar ou coar em algodão um pequeno volume de caldo (\pm 10 ml), quando necessário, recebendo-o em um béquer de 25 ml;

Estando no béquer, com o auxílio do bastonete, transferir algumas gotas de caldo entre os prismas do aparelho, fechando-o em seguida;

Aguardar alguns segundos para que a temperatura do caldo se estabilize;

Proceder a leitura;

As leituras devem ser corrigida em função da temperatura.

Determinação da Cor ICUMSA

A Cor ICUMSA é um importante fator econômico na produção de açúcar e também representa um indicador de impurezas, para produção de açúcar para exportação é desejável que este valor no Caldo clarificado esteja abaixo de 677. [28]

Método GS1/3-7 (2011) da ICUMSA - *Methods Book: Determination of the Solution Colour of Raw Sugars, Brown Sugars and Coloured Syrups at pH 7.0*

Filtrar ou coar em algodão um pequeno volume de caldo (± 10 ml), quando necessário, recebendo-o em um béquer de 25 ml;

Determinar a concentração de sacarose utilizando a Equação 2.1:

$$c = (\text{Brix} \times \rho) / 105 \text{ g mL}^{-1} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

Brix = leitura de Brix na amostra de Caldo;

ρ = densidade de solução açucarada;

Corrigir o pH da solução para $7,00 \pm 0,1$ fazendo uso de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação magnética.

Filtrar a vácuo em filtro de nitrato de celulose (0,45 μm);

Determinar a absorvância em 420 nm;

Determinar a Cor ICUMSA utilizando a Equação 2.2:

$$\text{Cor ICUMSA} = (1000 \times \text{ABS}_{(420\text{nm})}) / (b \times c) \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

$\text{ABS}_{(420 \text{ nm})}$ = absorvância a 420 nm;

b = percurso ótico da célula (cm);

c = concentração de sacarose (g/mL) na solução açucarada em função do °Brix a 20°C.

A Figura 2.9 exibe o conjunto utilizado para a filtração à vácuo da amostra de Caldo.



Figura 2.9 – Sistema para filtração à vácuo. Bomba de Vácuo Modelo 132 (Prismatec, Itú/SP), Filter Holder (Millipore, USA) e filtro de membrana HA 0.45 nitrocelulose (Millipore, USA)

Determinação do Percentual de Sacarose Aparente (POL)

A POL fornece a indicação da preservação dos açúcares após os tratamentos.

De acordo com a metodologia do Conselho de Produtores de Cana-de-Açúcar (CONSECANA) 2013:

Em Becker contendo aproximadamente 200 mL de caldo adicionar 5 – 8 g de clarificante, dependendo da qualidade do caldo;

Homogeneizar com bastão de plástico ou mixer;

Filtrar usando papel de filtro pregueado;

Desprezar os primeiros 25 mL do filtrado, utilizando aproximadamente 70 mL do restante para leitura polarimétrica;

Calcular a POL do caldo utilizando a Equação 2.3:

$$\text{Pol do caldo(S)} = (1,00621 \times \text{L SUGARPOL} + 0,05117) \times (0,2605 - 0,0009882 \times \text{BRIX}) \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde: L SUGARPOL = leitura polarimétrica do caldo clarificado;

BRIX = BRIX refratométrico do caldo.

O sacarímetro deve estar ligado e aquecido por mais ou menos duas horas, aproximadamente, ao iniciar os trabalhos do dia;

As leituras devem ser corrigida em função da temperatura;

O sacarímetro deve ser aferido, diariamente, com tubo padrão de quartzo para leituras;

A exatidão das leituras refratométricas e polarimétricas foram asseguradas pela aferição com prisma e tubo padrão de quartzo bem como comparação com Refratômetro e Polarímetro Bellingham + Stanley RFM 732 e ADS 420 da Hugot de Tecnologia em Sucroderivados localizado no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz em Piracicaba/SP.

Determinação da Turbidez (NTU)

O índice de turbidez indica a concentração de insolúveis presentes, partículas em suspensão de origem orgânica e inorgânica com dimensão variando desde o nível coloidal até as macroscópicas (amido, argila, areia, bagacilho). Este parâmetro é utilizado nas Usinas para avaliar a eficiência do processo de Tratamento do Caldo. É recomendado que o índice apresente um valor máximo de 290 NTU. [28]

Amostra de Caldo Clarificado sobrenadante sem filtragem.

Determinada com base na norma ISO 7027:

Espectrofotômetro em comprimento de onda de 860 nm;

Escala em absorbância;

Padrões nefelométricos.

Pureza Aparente (Q)

Exibe a relação entre o percentual de sacarose aparente e demais sólidos solúveis.

Determinada de acordo com a Norma ABNT NBR 16271, utilizando a Equação 2.4.

$$Q = (\text{POL} / \text{Brix}) \times 100 \quad (\text{Equação 2.4})$$

Sólidos Sedimentados

Precipitado depositado sob peneira 150 (0,104 mm);

Volume decantado avaliado em proveta.

Resultado percentual em relação ao volume de amostra total utilizada no tratamento.

Condução dos Estudos de Tratamento

No estudo, o procedimento de tratamento do caldo seguiu a mesma sequência, condições e concentrações empregadas como procedimento padrão da literatura utilizado nas Usinas de Açúcar.

As amostras de caldo misto em beakers foram inseridas no banho maria ajustado para a temperatura para fosfatação, conforme valor indicado na Tabela 2.1 do Planejamento Experimental.

Após a temperatura no caldo ser atingida, nas amostras em que havia previsão, sob agitação mecânica, ácido fosfórico foi adicionado, conforme valor indicado na Tabela 2.2 do Planejamento Fatorial. O pH do Caldo foi determinado antes e após a adição do ácido fosfórico.

Quinze minutos após a adição do ácido fosfórico, com monitoramento por pHmetro e sob agitação mecânica, foi adicionado ácido Sulfuroso até que o pH atingisse o valor previsto na Tabela 2.2 do Planejamento Fatorial.

Quinze minutos após a adição do ácido sulfuroso, com monitoramento por pHmetro e sob agitação mecânica, foi adicionada solução de Hidróxido de Cálcio até que o pH atingisse o valor indicado na Tabela 2.2 do Planejamento Fatorial. A temperatura foi ajustada para o valor planejado para a decantação, conforme valor indicado na Tabela 2.15 do Planejamento Experimental.

Quinze minutos após, sob agitação mecânica, foi realizada a adição do polímero, conforme valor indicado na Tabela 2.2 do Planejamento Fatorial.

Os Beckers contendo as amostras de Caldo permaneceram constantemente cobertos com vidro de relógio para evitar a variação de volume decorrente de evaporação.

Todos valores de pH, temperatura e volumes de soluções utilizadas foi registrado antes e após cada etapa do processamento na planilha para anotação dos resultados – disponível no Anexo B.

Para execução dos estudos foi elaborado roteiro para o tratamento do caldo, execução das análises e planilha para anotação dos resultados com base nas condições estabelecidas pela literatura e planejamento para o procedimento. O roteiro determina o momento de execução de cada operação com base no tempo e temperatura e, para as análises a sequência que otimiza o tempo de execução. Documentos disponíveis no Anexo A.

2.6 Formação de Incrustações

A seleção de metais escolhida para os Corpos de Prova teve como base a constituição dos tubos das calandras dos Evaporadores operando no Brasil. Prevalcem evaporadores com tubos em aço carbono, sendo também encontrados equipamentos com tubos de cobre e aço inox.

Dois conjuntos com 3 unidades de cada material foram utilizados nos estudos, enquanto um conjunto estava sendo ensaiado o outro estava sendo analisado – Figura 2.10.



Figura 2.10 – Lâminas de prova em aço carbono, cobre e inox com dimensões 60 x 19 mm para o estudo de incrustação

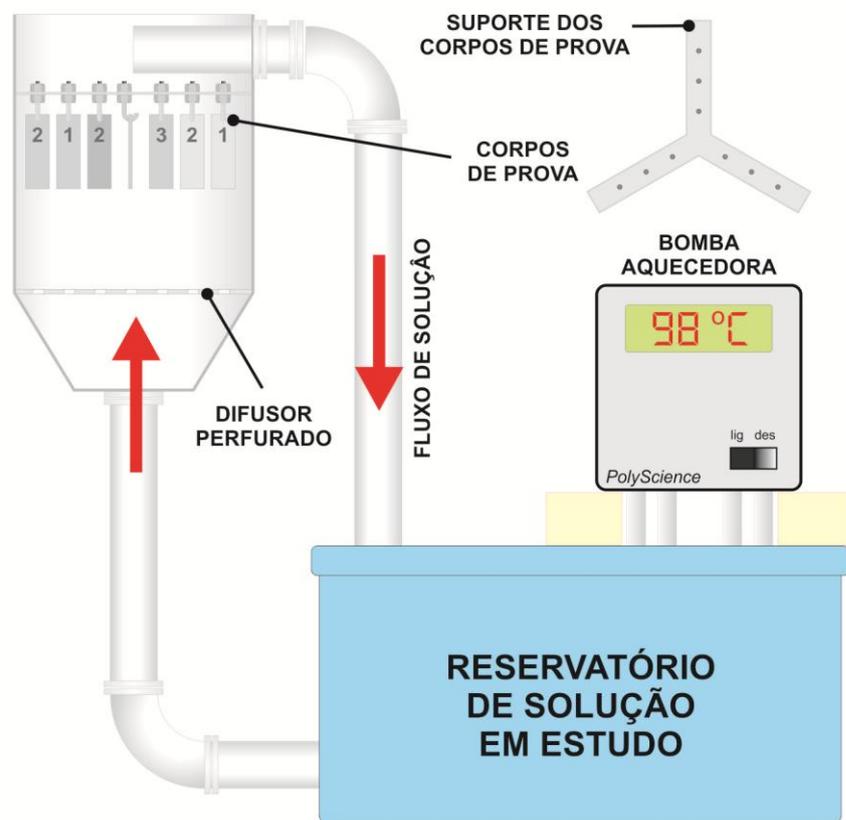


Figura 2.11 – Diagrama do Sistema de Ensaio de Incrustação. Bomba de circulação imersiva e aquecedor em inox (Polyscience Model 71- USA)

As Figuras 2.11 e 2.12 exibem o diagrama e imagem do Sistema Piloto utilizado nos ensaios, ele é composto por um reservatório aquecido para o Caldo em estudo, uma bomba para circulação e uma câmara onde são instalados os corpos de prova. Na Figura 2.13 é possível observar em detalhes o suporte dos Corpos de Prova montado.

A ordem de distribuição dos corpos de prova é aleatória.



Figura 2.12 – Imagem do Sistema de Ensaios de Incrustação

O período de operação do Sistema Piloto simulador de incrustação foi fixado em 6 horas ininterruptas. A determinação da incrustação foi avaliada gravimetricamente (descrito a seguir em condução dos estudos).



Figura 2.13 – Detalhe do Suporte do Corpos de Prova do Sistema de Ensaios Preliminares de Incrustação

Reagentes e Amostras

Ácido Fosfórico H_3PO_4 (Química Moderna, Barueri/SP);
Ácido Sulfuroso H_2SO_3 (Dinâmica, Indaiatuba/SP);
Óxido de Cálcio CaO (Dinâmica, Indaiatuba/SP);
Óxido de Cálcio e Magnésio (Cal dolomítica) – Amostra 3 do Estudo da Cal;
Polímero floculante Poliacrilamida Flonex 910SH (SNF do Brasil, Guarulhos);
EDTA Tetrassódico $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_{208}\text{Na}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brazil);
Fosfato Trissódico $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merk, Germany);
Fosfato Monossódico NaH_2PO_4 (Merk, Germany);
Água purificada com condutividade menor $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Cinquenta litros de Caldo de Cana RB7515 cultivadas em latossolo vermelho obtidos pela moagem de cana fresca sem procedimento de limpeza, homogeneizado, fracionado e armazenado em freezer a -18°C – Figura 2.14.



Figura 2.14 – Amostras de Caldo de Cana padronizado e fracionado utilizado no Estudo de Incrustação

Condução dos Estudos

Os seis conjuntos de corpos de prova totalizando 18 peças foram lavados com detergente, solução ácida HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, secos em estufa e acondicionados em dissecador.

Antes de cada ensaio os corpos de prova foram individualmente pesados em balança analítica e distribuídos de forma aleatória no suporte.

O Caldo foi tratado de acordo com o procedimento indicado na Tabela 27 de resultados e após a decantação o sobrenadante foi inserido no Sistema de Ensaio de Incrustação.

O Sistema de Ensaio de Incrustação operou por 6 horas ininterruptas com temperatura de 70 °C.

Ao final do Ciclo o suporte contendo os Corpos de Prova foi seco em estufa a 110° C por 6 horas.

No dia posterior os corpos de prova foram transferidos para dissecador e após a estabilização do peso suas massas foram determinadas em balança analítica.

Após a pesagem os corpos de prova foram novamente instalados no suporte e foram inseridos em 5 litros de água purificada por 6 horas. Ao final do período o suporte contendo os Corpos de Prova foi seco em estufa a 110° C por 2 horas, transferidos para dissecador e após a estabilização do peso suas massas foram determinadas em balança analítica.

A última etapa consiste em realizar a limpeza final nos corpos de prova com uma solução de ácido clorídrico 5 %, removendo os resíduos insolúveis em água. Seguido do procedimento de secagem em estufa, dissecador e determinação de massa.

A sequência de tratamento criteriosamente foi a mesma utilizada no estudo de tratamento do caldo 2.4. Mais detalhamentos no capítulo condução e resultados 3.6.

2.7 Caracterização das Incrustações

Amostras

A Figura 2.15 exhibe externa e internamente secção do tubo incrustado em que cada uma das secções possui 20 mm de largura por 30 mm de comprimento. A seta indica o sentido do fluxo de circulação da solução responsável pela produção das incrustações e a posição vertical do tubo. As amostras com numeração mais altas são de posições superiores e que foram percorridas pelo fluxo de solução após

passar pelas posições com numeração menor. As amostras de incrustação tiveram sua umidade removida com o uso de sílica em dissecador à vácuo por 24 horas.



Figura 2.15– Secção de tubo incrustado, vista exterior e interior. A seta demonstra o sentido do fluxo de solução através do tubo e sua posição vertical

Metodologia

A microscopia ótica digital de alta resolução 3D foi a técnica utilizada preliminarmente a todos os estudos para produzir imagens ampliadas das incrustações auxiliando na compreensão das estruturas que seriam analisadas pelas demais técnicas.

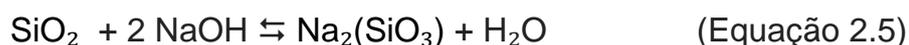
As análises óticas foram feitas utilizando o microscópio estereoscópico da HIROX - Japan com câmera de alta resolução e software para produção de imagens 3D.

Por se tratar de uma técnica não-destrutiva de obtenção de informações elementares, a Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) foi a segunda técnica utilizada na elucidação da estrutura e composição das incrustações. As análises foram realizadas utilizando o micro analisador Orbis PC Micro-XRF da Edax Smart Insight.

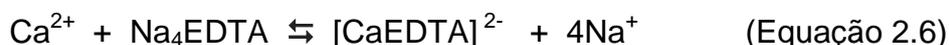
2.8 Dissolução das Incrustações

Agentes dissolutores

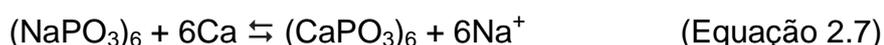
Álcalis como o hidróxido de sódio podem ser bastante eficientes na remoção da sacarose, outros compostos orgânicos e silicatos Equação 2.5, apresentando maior eficiência quando aplicado em temperaturas próximas de 100° C. Este é um dos compostos mais extensivamente utilizados no processo de limpeza química em todos os processos de remoção de incrustações. O seu mecanismo de ação envolve a hidrólise, dispersão, saponificação e solubilização dos compostos presentes. [50, 51] A concentração apropriada para a utilização não deve ultrapassar os 20% m/v, acima deste valor a tensão superficial da solução reduz sua capacidade de penetrar nas incrustações e causa reacumulo de incrustação. [1]



O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um complexante com largo espectro de aplicação, possuindo grande afinidade pelo cálcio e magnésio. O EDTA tem capacidade para deslocar os metais das incrustações cálcicas e magnesianas solubilizando-as Equação 2.6. A complexação do Cálcio com EDTA é maior em pHs alcalinos, podendo ser intensificada quando utilizado juntamente com NaOH. Através de procedimento eletroquímico o EDTA utilizado no processo de limpeza pode ser recuperado e reutilizado. [52 - 54] A concentração adequada para o agente não deve ultrapassar os 10% sob o risco de redução da solubilidade do meio por relargagem.



O hexametáfosfato de sódio (HMFS) é um complexante bastante eficiente no deslocamento de cálcio e magnésio Equação 2.7. Sua atividade desincrustante é resultado de sua condensação que dá origem ao grupo funcional O–P–(O)₃. A ação do HMFS é maior em pHs alcalinos, podendo ser intensificada quando utilizado juntamente com NaOH.



Dodecil sulfato sódico (SDS) é um surfactante aniônico de baixo custo extensivamente utilizado na indústria, produtos de higiene, cosméticos, farmacêutica. O objetivo do surfactante é ajudar na solubilização dos compostos produzidos na limpeza evitando a formação de uma barreira à ação dos agentes de limpeza sobre a incrustação, o que reduz a eficiência do processo. Sua aplicação é calculada com base na Concentração Micelar Crítica (CMC) levando em conta presença de outros sais e temperatura.

A Figura 2.16 exhibe a montagem para o estudo de dissolução é composto por uma cuba para armazenamento da solução em estudo com capacidade de 6 litros, bomba para circulação / aquecedor microprocessado (Polyscience Model 71- USA) e suporte em inox para a incrustação em estudo.



Figura 2.16 – Montagem utilizada no estudo de dissolução de incrustações. Sistema composto por cuba de armazenamento de solução com capacidade de 6 litros, bomba para circulação / aquecedor microprocessado (Polyscience Model 71- USA) e suporte em inox para a incrustação em estudo

Determinação de EDTA remanescente

A Figura 2.17 exibe a montagem que foi realizada para determinar a concentração remanescente de EDTA nas soluções de limpeza. Procedimento baseado no trabalho de Rodella (2007) [52] tem seu ponto final determinado por turbidimetria. A alíquota da amostra sob titulação no erlenmeyer é recirculada através de uma bomba peristáltica até uma cubeta de fluxo instalada no espectrofotômetro, que realiza a detecção do ponto de equivalência. Para o desenvolvimento do método é necessário que o meio esteja fortemente alcalino, que é uma característica das soluções de dissolução. À alíquota de amostra é adicionado oxalato de amônio e a titulação realizada com uma solução padrão de cálcio.

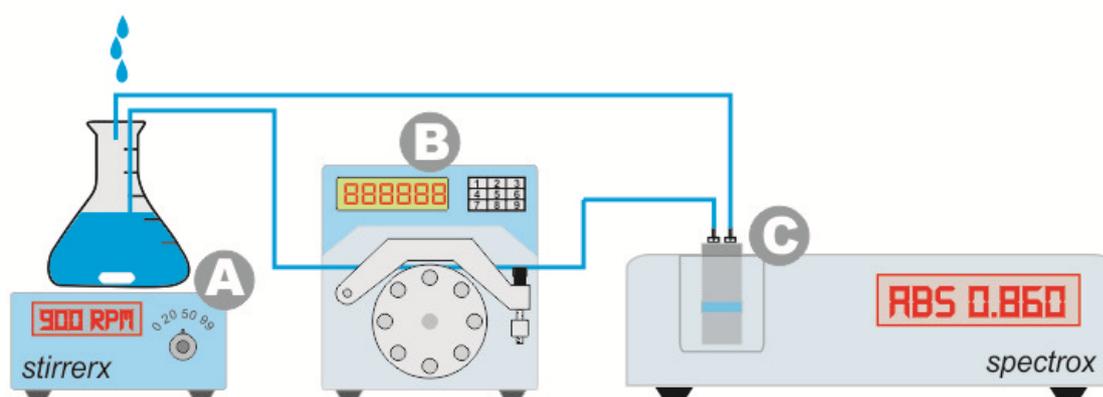


Figura 2.17 – Montagem para determinação de EDTA remanescente nas soluções de limpeza. Avaliação do ponto de viragem por turbidimetria. A = titulação com agitação magnética; B = bomba peristáltica para circulação; C = cubeta de fluxo e espectrofotômetro para detecção

Amostras

A Figura 2.18 exibe a amostra mista hidrojetada, seca até peso constante em estufa de circulação a 60° C e dessecador, classificada em peneiras entre mesh 14 (1,41 mm) e mesh 40 (0,42 mm) e homogeneizadas. Amostra mista de todos evaporadores 250 m³ por hora 120 horas para limpeza.



Figura 2.18 – Amostra de incrustação padronizada utilizada nos estudos de dissolução

Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos para análise (PA), as exceções serão informadas no texto. A água utilizada para o preparo de todas soluções e padrões foi a deionizada com condutividade elétrica inferior a 2 uS.

Solução de oxalato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 30 g L^{-1} (Química Moderna, Brasil), solução padrão 0,003 mol L^{-1} CaCl_2 (Merk, Germany) e padronizado com EDTA (Synth, Brasil).

HCl 4 mol L^{-1} padronizado com Na_2CO_3 2 mol L^{-1} (Cromoline, Brasil), fenolfetaleína.

NaOH 40 g mol^{-1} (Synth, Brasil), EDTA 372,24 g mol^{-1} (Synth, Brasil), HMFS 611,77 g mol^{-1} (Synth, Brasil), soluções preparadas em m/v % de acordo com dados da Tabela 2.3.

Métodos

Determinação da concentração de NaOH realizada por titulação direta utilizando como titulante solução de HCl 4 molL⁻¹ padronizada e indicador fenolftaleína.

Determinação da concentração de EDTA realizada por titulação com solução 0,003 mmol de CaCl₂ padronizada. À alíquota de amostra foi adicionado 20 mL de solução oxalato de amônio previamente a titulação. A determinação do ponto final foi verificada pela turvação da solução espectrofotometricamente [52] – Figura 2.17.

Condução dos Estudos

Procedimento dos Ensaio de Dissolução

Um volume de 4,5L da solução dissolutora em estudo com composição de acordo com a Tabela 2.3 foi inserida na cuba do sistema exibido na Figura 2.16. Alíquota de 200 gramas de incrustação foi inserida no suporte de amostra. A temperatura do sistema foi ajustada para 70° C. A circulação da solução dissolutora pela amostra foi iniciado após a temperatura atingir o valor ajustado e permaneceu pelo período de 2 horas.

Ao término do período de ensaio a amostra restante no funil suporte foi enxaguada com 3,5 litros de água deionizada quente. A amostra enxaguada foi inserida em capsula de porcelana previamente tarada e seca e, permaneceu em estufa a 150 graus até peso constante. A massa seca foi novamente avaliada e a diferença de peso anotada.

O volume remanescente da solução dissolutora na cuba foi avaliado e retirada uma amostra para posteriores análises. Também uma amostra do resíduo de incrustação seco ensaiado foi preservado.

Os agentes de limpeza foram avaliados inicialmente individualmente, com objetivo de determinar sua eficiência sobre cada fração da incrustação. Na sequência foi avaliada a eficiência do sinergismo de composições.

A Tabela 2.3 exibe as composições e condições de ensaio das soluções para os estudos de dissolução.

Tabela 2.3 – Composições e condições de ensaio das soluções para os estudos de dissolução

Reagente		Solução teste					
Composição	Concentração	DS1	DS2	DS3	DS4	DS5	DS6
NaOH	16 % m/v	✓			✓	✓	✓
EDTA	10 % m/v		✓		✓		✓*
HMFS	10 % m/v			✓		✓	✓*
Temperatura (°C)		70	70	70	70	70	70
Tempo (h)		2	2	2	2	2	2

* 5% de concentração

3 CONDUÇÃO E RESULTADOS

3.1 Análises iniciais

3.1.1 Análise de incrustações

A Tabela 3.1 exibe os resultados da análise de incrustados para os elementos de Ca, Mg, P, S, Si, Fe e Al nas amostras.

Tabela 3.1 - Resultados analíticos de Ca, Mg, P, S, Si, Fe e Al para incrustados. Caixa 1 – 4 = Usina 1, Caixa 1B = Usina 2. Caixa = evaporador. Coeficientes de variação das determinações menores que 5%

Amostra	Ca	Mg	P	S	Si	Fe	Al
	----- g Kg ⁻¹ -----						
CAIXA 1	178 ±1	21,9 ±0	95 ±0,4	4,036 ±0	0,163 ±0	4,172±0	2,011 ±0
CAIXA 2	190 ±0	0,8 ±0	5 ±0	0,500 ±0	1,045±0	1,380±0	0,290 ±0
CAIXA 3	179 ±1	8,0 ±0	42 ±0	0,937 ±0	0,422 ±0	4,680±1	0,918±0
CAIXA 4	169 ±4	8,2 ±1	67 ±1	3,727 ±0	0,712 ±0	9,080 ±2	1,601±0
Caixa1B	258 ±5	13 ±1	89 ±1	7,5 ±0	-	-	-

A análise da composição elementar de amostras de incrustações das Usinas determinou que mais de 98% da sua massa total é composta pelos elementos cálcio, magnésio, fósforo e enxofre. A Figura 3.1 demonstra graficamente o resultado – para compor os 100 % os gráficos consideram apenas os quatro elementos majoritários presentes nas incrustações.

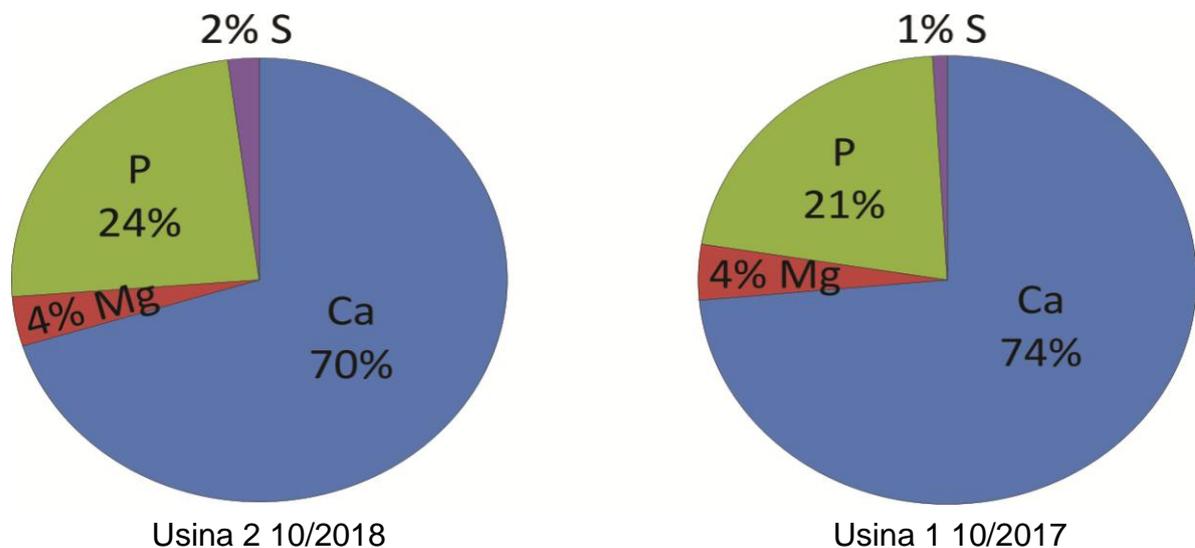


Figura 3.1 – Composição elementar majoritária das incrustações

3.1.2 Análise de caldo misto e clarificado

A Tabela 3.2 exibe os resultados da análise de caldo de cana misto e clarificado de duas Usinas. A amostra de caldo Clarificado 6 corresponde ao caldo Misto tratado da primeira linha. Comparando as concentrações de cada elemento entre ambos, é possível observar que cálcio e enxofre sofreram incremento em suas concentrações após o tratamento, enquanto magnésio, fósforo, ferro e alumínio sofreram redução. No tratamento foi utilizada Cal essencialmente calcítica e o caldo sofreu Sulfitação branda. A Figura 3.2 demonstra graficamente o resultado.

Tabela 3.2 - Concentração de Ca, Mg, P, S, Fe e Al para amostra de Caldo-de-Cana Misto Usina 2 e Clarificado 1 – 5 = Usina 1, 6 = Usina 2

Amostra	Ca	Mg	P	S	Fe	Al
	----- mg L ⁻¹ -----					
Caldo Misto	246 ±0	147 ±1	90 ±9	172 ±16	262,4 ±0,0	397,4 ±1,7
Clarificado 1	299 ±4	163 ±3	27 ±0	120 ±1	0,3 ±0,1	6,5 ±0,0
Clarificado 2	306 ±5	145 ±2	27 ±1	108 ±0	0,3 ±0,2	18,2 ±0,6
Clarificado 3	311 ±4	172 ±3	29 ±0	130 ±1	0,7 ±0,2	5,9 ±0,0
Clarificado 4	385 ±10	212 ±5	39 ±10	162 ±5	0,2 ±0,2	6,4 ±1,7
Clarificado 5	228 ±8	106 ±4	25 ±0	75 ±1	4,6 ±3,9	24,6 ±0,7
Clarificado 6	334 ±1	132 ±0	30,5 ±3	273 ±7	14,8 ±0,3	25,6 ±0,7

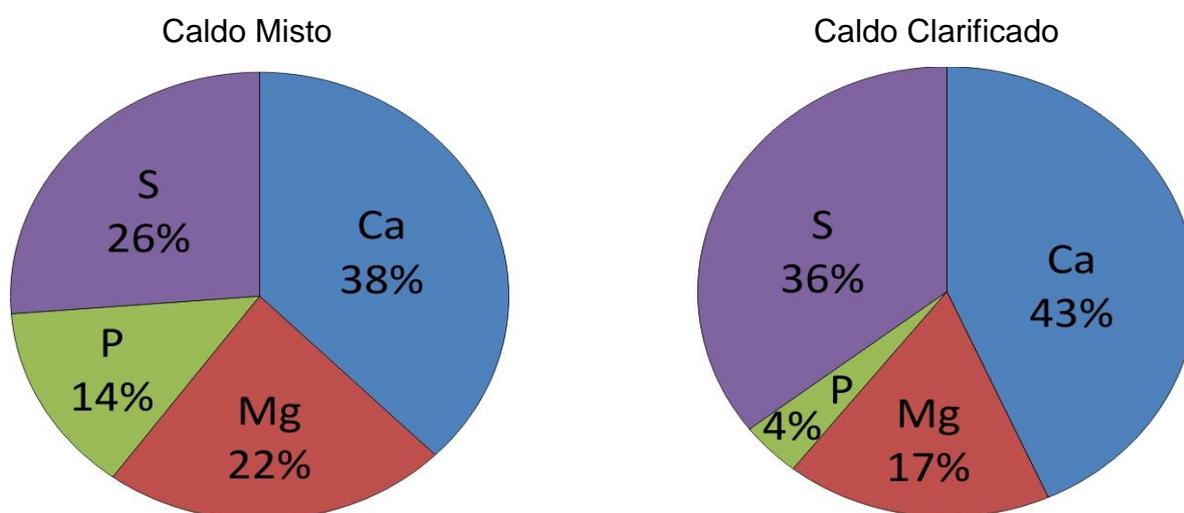


Figura 3.2 – Efeito na concentração elementar do Caldo em decorrência do processo de Clarificação Tratamento com Cal calcítica e Sulfitação branda

As Figuras 3.3 e 3.4 exibem a composição do caldo Clarificado e Incrustação correspondente em amostras analisadas de duas Usinas, nos dois conjuntos de gráficos é possível observar que houve a redução na concentração de enxofre e magnésio e um incremento na concentração de cálcio e fósforo. Este comportamento indica um favorecimento na formação de compostos contendo cálcio e fósforo que apresentam menor solubilidade em detrimento de composições com magnésio e enxofre. As concentrações dos elementos presentes nas incrustações de ambas Usinas apresentam concentrações similares.

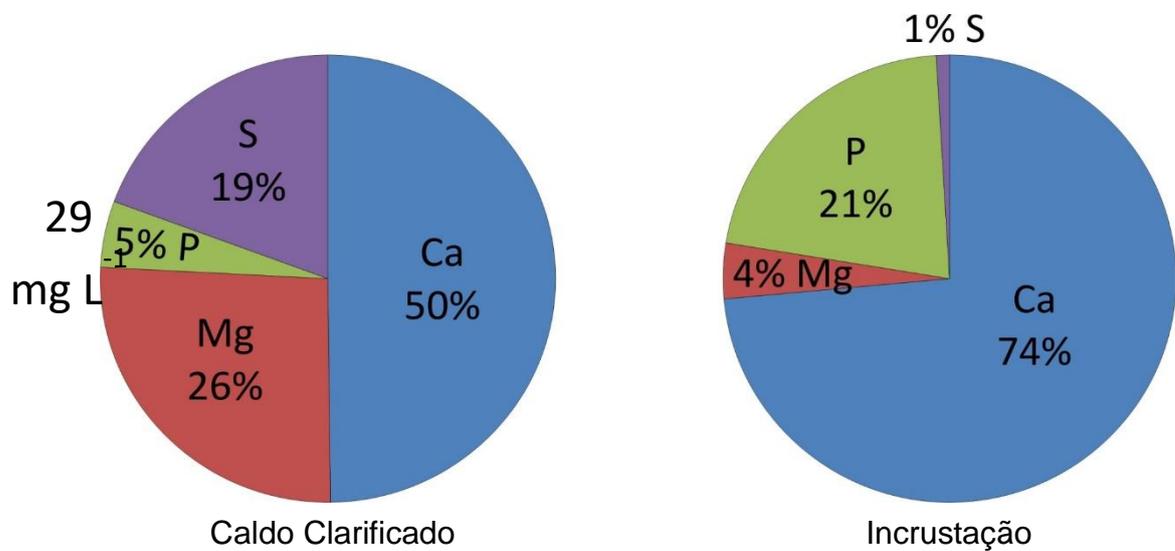


Figura 3.3 – Composição do caldo Clarificado e Incrustação correspondente para os elementos cálcio, fósforo, magnésio e enxofre. Amostras cedidas pela Usina 1

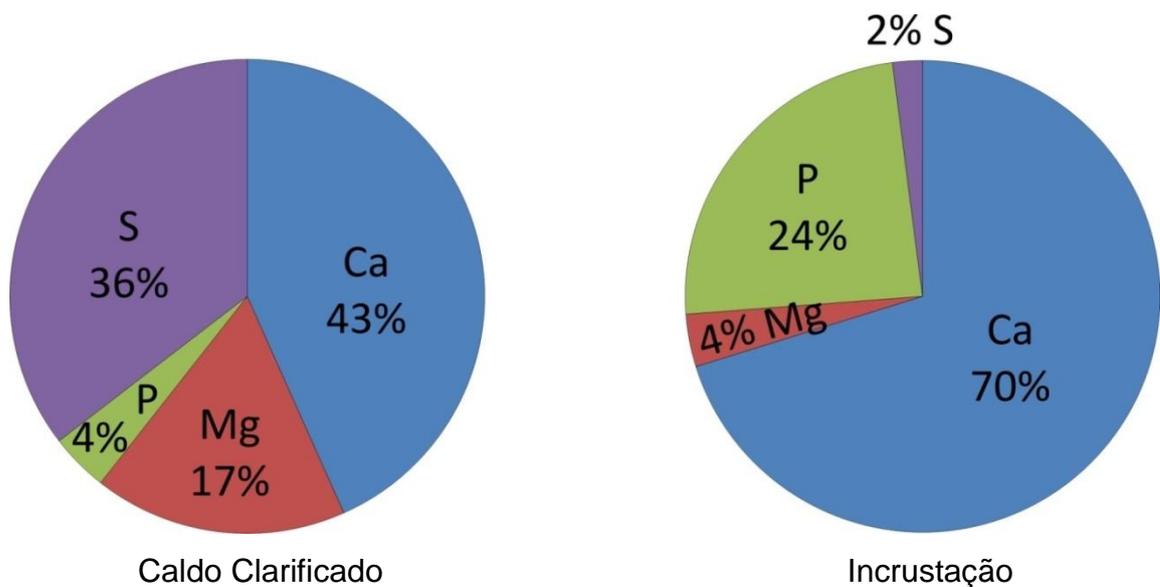


Figura 3.4 – Composição do caldo Clarificado e Incrustação correspondente para os elementos cálcio, fósforo, magnésio e enxofre. Amostras cedidas pela Usina 2

Os caldos Clarificados 1 – 5 foram coletados na saída do decantador em intervalos de 2 horas, a Figura 3.5 exhibe graficamente o resultado da variação temporal das respectivas composições, onde é possível observar variações de até 70 % (227 para 386 mg L⁻¹) na composição de cálcio em um intervalo de 6 horas.

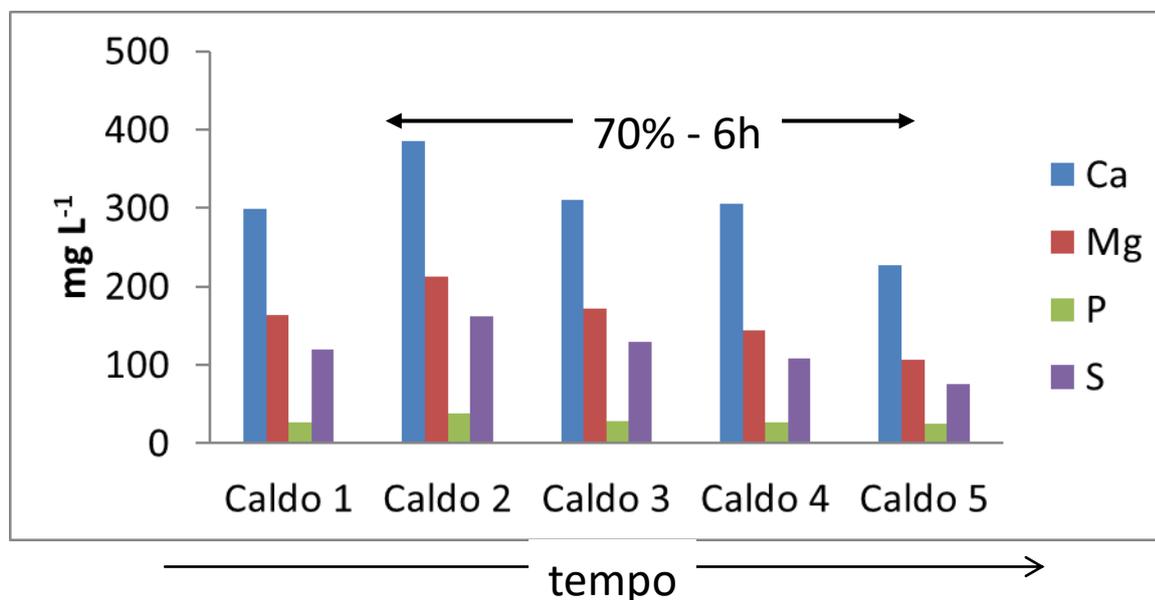


Figura 3.5 – Variação temporal da composição dos caldos Clarificados

As análises iniciais permitiram determinar a composição, concentração e características do caldo de cana e incrustações.

3.1.3 Análise da Cal

Tabela 3.3 - Análise Química em Cal Virgem e Hidratada de acordo com a NBR 6473

Determinação	Unidade	Valor
Mg	mg kg ⁻¹	110,4±0,5
P	mg kg ⁻¹	13±1,2
S	mg kg ⁻¹	122,7±17,1
Fe	mg kg ⁻¹	25,6±2,2
Al	mg kg ⁻¹	17,7±0,6
Densidade	°Baume 25°C	2,8 (4,9%)
pH (teórico)*	pH	12,8
pH (medido)	pH	12,9
Sílica +	%	0,5
Resíduo insolúvel	%	0,5
CaO	%	72,9
MgO	%	0,4

* Calculado com base na solubilidade do CaO

A Tabela 3.3 exibe os resultados para a análise da Cal utilizada no tratamento do Caldo na Usina. As concentrações de impurezas, representadas pelos elementos magnésio, fósforo, enxofre, ferro e alumínio, assim como sílica + resíduo insolúvel encontram-se abaixo dos limites máximos recomendados e portanto adequada a aplicação. A análise de CaO e MgO determinou que a Cal é do tipo calcítico.

3.2 Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos.

Sistema analítico

Câmara de resina de troca iônica

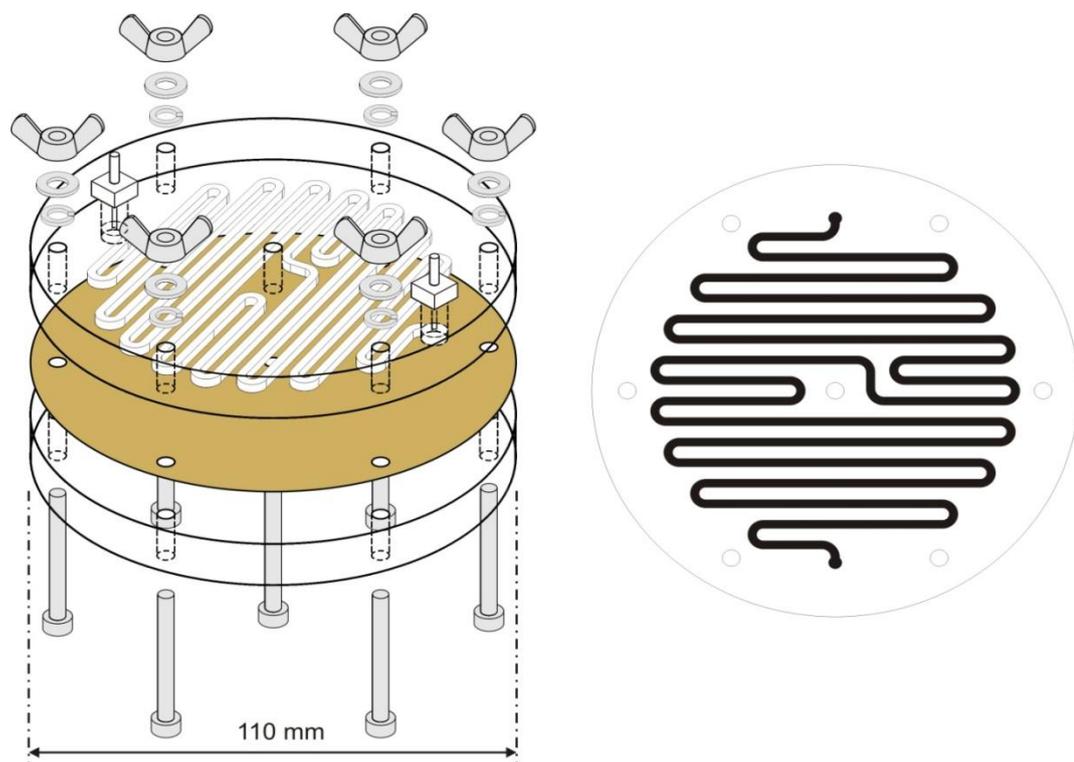


Figura 3.6 - Câmara de resina de troca iônica. A membrana de resina é ensanduichada entre duas placas de acrílico, sendo a superior com canal cunhado na forma de chicane sinusoidal com dimensão de 2 x 2 mm e extensão de 1000 mm com área exposta de resina de 20 cm² e 4,0 mL de volume

A Figura 3.6 mostra a configuração das câmaras de resina de troca iônica que são o elemento central do sistema analítico. Ambas câmaras – catiônica e aniônica –

possuem a mesma estrutura, resinas na forma de membrana foram instaladas entre duas placas circulares de acrílico, uma das quais foi cunhada para criar um caminhona forma de uma chicane senoidal para o fluxo das soluções. As dimensões do canal é 2 x 2 mm com um comprimento total de 1000 mm totalizando uma área de resina exposta de 20 cm²e 4,0 mL do volume do canal. Nas duas extremidades do canal foram instalados conectores tipo barbfit para permitir a entrada e saída das soluções da câmara. A membrana de resina aniônicautilizado na câmara foi o modelo AMI 7001 e a catiônica foi o modelo CMI 7000 (Membranes International Inc, New Jersey - EUA).

Considerando a área exposta da resina, a capacidade de adsorção iônica da câmaraem miligramas é obtido de acordo com a Equação 3.1:

$$\text{Adsorção máxima}^1 = \text{adsorção máxima}^2 \times \text{molaridade} / \text{valência} \text{ (Equação 3.1)}$$

Onde: ¹ capacidade (mg m²⁻¹) e ² capacidade (meq m²⁻¹)

De acordo com a Eq. 1, a capacidade de adsorção da câmara para o íon Ca²⁺ é de 9,58 mge para o PO₄³⁻é 18,65 mg.

A regeneração das membranas de resina foi realizada, no ciclo analítico, com uma solução de pH 2,00 ou pH 12,00, utilizando soluções de HCl ou NaOH.

O procedimento operacional da câmara de resina de troca iônica consistiu em percolar um volume da amostra através da câmara, em seguida, um fluxo de água ultrapura foi inserido para remover as demais espécies solubilizadas e sólidos interferentes do percurso. Finalmente, o eluente apropriado foi usado para extrair os íons de interesse da resina. Parâmetros tais como tempos de retenção e eluição, volume de amostra, concentração de soluções e fluxotaxa foram avaliados a fim de otimizar o desempenho das câmaras.

O condicionamento da resina foi realizado imergindo membranas catiônicas e aniônicas em solução de NaCl a 5% por 12 horas de acordo com o procedimento recomendado pelo fabricante.

Sistema de análise em fluxo

O diagrama do sistema de análise de fluxo está representado na Figura 3.7, onde duas câmaras de resina de troca iônica (CRC e ARC) que utilizam as membranas CMI-7000 e AMI-7001 da Membranes International Inc, New Jersey

(EUA) são o elemento central. Através de uma válvula de seleção de oito posições C25Z-3188EUHA Valco Instruments Co. Inc. (EUA) ingressam padrões, água e eluentes.

A propulsão do sistema é realizada por uma bomba peristáltica (Pp) MS Tecnopon modelo LAP-101-3 (Brasil) equipada com um tubo de bombeamento com vazão de 4 mL min^{-1} .

Quatro válvulas solenóides NReasearch HP225T031 de 3 vias (V1, V2, V3 e V4) direcionam as soluções através do sistema. V1 seleciona entre amostra ou outras soluções e permite a diluição online, V2 permite o enchimento inicial do sistema e troca de soluções, V3 direciona o fluxo para a câmara de resina catiônica CRC ou a câmara de resina aniônica ARC e V4 drena os resíduos das câmaras para resíduos ou analitos para determinação.

Três bombas solenóides Bio-Chem 120SP1220 (Sp1 - Sp3) adicionam reagentes (Tampão pH 10,5, solução reagente para cálcio e solução reagente para fósforo) através da confluência (Cf2), à solução eluída da câmara.

A solução composta pelo analito e reagente é misturada na bobina (B1) e segue para o sistema fotométrico de detecção composto pelo fotodetector TAOS TCS3200 que tem como fontes de radiação os LEDs com 420 e 573 nm de pico emissão.

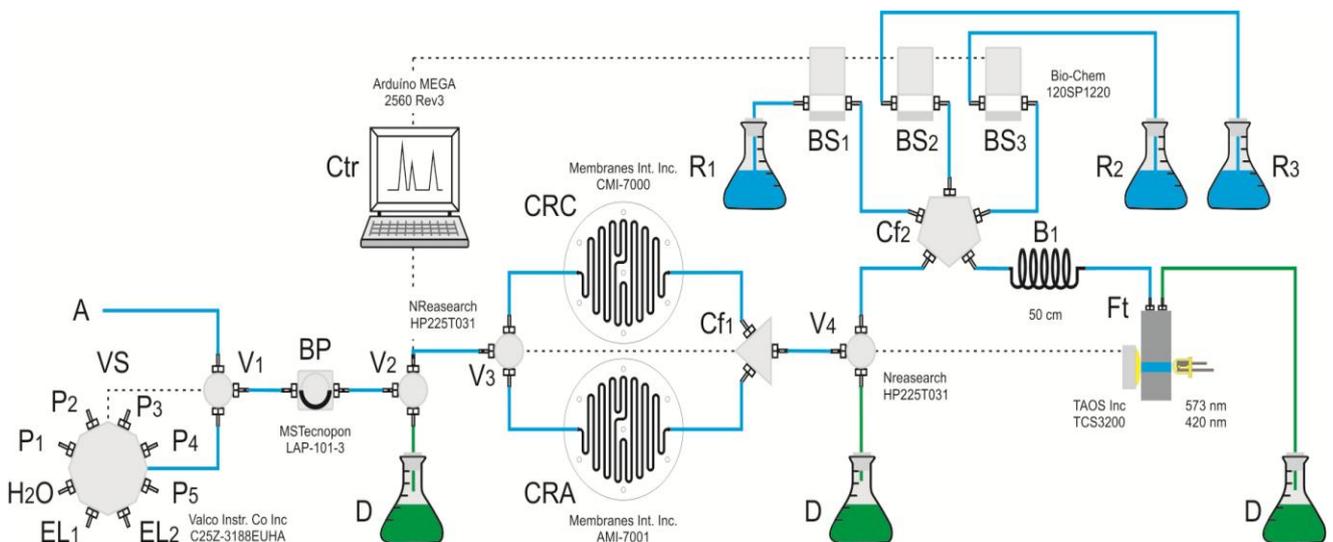


Figura 3.7 – Sistema de Análise em Fluxo para Cálcio e Fósforo. VS = válvula seletora de 8 vias; A = ingresso de amostra; P₁ – P₅ = padrões de cálcio e fósforo; H₂O = água desmineralizada; EL₁ e EL₂ = eluentes para cátions e ânions; V₁ – V₄ = válvulas solenóide de três vias; BP = bomba peristáltica, CRC = câmara de resina catiônica; CRA = câmara de resina aniônica; CF₁ e CF₂ = confluências; BS₁ – BS₃ = bombas solenóide; R₁ = tampão pH 10,5; R₂ = CPC + 8-HQ; R₃ = solução molibdovanadato; B₁ = bobina 50 cm; Ft = fotômetro 573 e 420 nm; D = resíduo

O acionamento das válvulas de três vias do sistema (V1-3), bombas solenóides (Sp1-3) e bomba peristáltica (Pp) são controladas através do hardware open-source Arduino e foram realizadas com driver ULN2803. O controle da válvula seletora (VS) foi realizado por comunicação serial RS-232. A leitura do sinal do fotômetro (Fc) foi realizada por uma entrada digital utilizando a função FreqCount. (www.arduino.cc/reference/en/libraries/freqcount/).

Todo o controle do sistema e a gravação de dados são realizados por um sistema Arduino MEGA 2560 Rev3 [29] com uma interface de cartão SD, saída serial para impressora e USB para PC.

Operação da Câmara de Resina com o Sistema Analítico de Fluxo

A determinação de cálcio e fósforo segue o mesmo ciclo analítico, a amostra é introduzida na câmara apropriada (CRC ou ARC) sendo encaminhada através de V1, V2 e V3 com V4 direcionado para descarte (D) O tempo de inserção da amostra varia entre 15 a 60 segundos com uma taxa de fluxo da bomba de 4 mL min^{-1} .

Em seguida, V1 é direcionado para VS e um volume de água é introduzido na câmara para lavar os resíduos sólidos e contra-íons para descarte (D).

Na sequência, V4 direciona o fluxo para Cf2, onde um eluente (HCl pH 2 ou NaOH pH 12) conduz o analito para a determinação.

A alíquota eluída das câmaras de resina ao passar pelo Cf2 recebe soluções reagentes colorimétricas por atuação das bombas Sp1 - Sp3. Sp1 e Sp2 foram usados para a detecção de cálcio e Sp3 para fósforo. Sp1 bombeia tampão com pH de 10,5, Sp2 bombeia solução de orto-cresolftaleína complexona (CPC) + 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e Sp3 bombeia solução de vanadato-molibdato de amônio.

No reator B1, analito e reagentes são misturados.

O monitoramento colorimétrico é realizado com o fotômetro LED (Fc) que opera em comprimentos de onda de 420 nm e 573 nm (emissões máximas de LEDs).

O sistema é controlado por um Arduino MEGA 2560 Rev3 [29] equipado com cartão SD para o armazenamento de dados.

A Figura 3.8 mostra a sequência de operação do sistema e, a Tabela 3.4 mostra a sequência de tempos de ativação dos dispositivos.

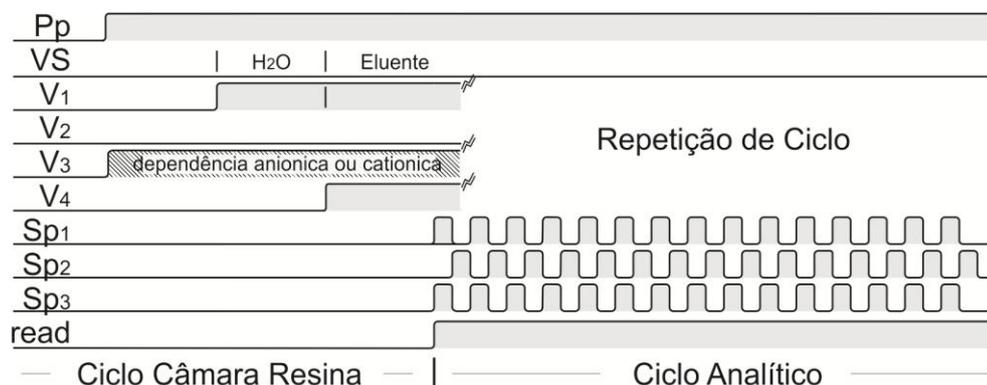


Figura 3.8- Diagrama gráfico dos tempos de ativação dos elementos do sistema de câmaras de resina. Legenda: Pp = Bomba peristáltica; V1, V2, V3, V4 = Válvula de 3 vias NResearch HP225T031; Sp1 - Sp3 = Bomba Solenóide Bio-Chem 120SP1220. Regiões em cinza = elemento ou operação ligada, regiões rachurada = dependência de determinação aniônica ou catiônica

Tabela 3.4 - Sequência de ativação dos dispositivos do sistema analítico da câmara de resina. Pp = Bomba peristáltica; V1, V2, V3, V4 = Válvulas de 3 vias; Sp1 - Sp3 = Bombas Solenóide. Dígito 1 = componente do sistema ligado; dígito 0 = componente do sistema desligado

Etapa	Evento	Pp	V1	V2	V3	V4	Sp1	Sp2	Sp3	Tempo (s)	Observações
Ciclo Câmara Resina	Inserção Amostra	1	0	0	X	0	0	0	0	15 – 60	Fluxo 4 mL min ⁻¹
	Lavagem	1	1	0	X	0	0	0	0	60	Lava câmara
	Eluição	1	1	0	X	1	0	0	0	90	Remove Analíto
Ciclo Analítico	Bomba Sol.1	1	1	0	X	1	1	0	0	15	Reagente 1
	Bomba Sol.2	1	1	0	X	1	0	1	0	15	Reagente 2
	Bomba Sol.3	1	1	0	X	1	0	0	1	15	Reagente 3
	Leitura Fotômetro	1	1	0	X	1	0	0	0	30	Sinal Analítico

3.2.1 Influência do fluxo de reagentes (proporção amostra-reagente)

Para avaliar a influência das taxas de fluxo de reagentes, bombas solenóides foram acionadas em frequências diferentes, com a taxa de fluxo do eluente fixa em 4 mL min⁻¹.

A taxa de fluxo de reagentes influencia a proporção amostra-reagente, bem como as condições de mistura e cinética. Para determinação de cálcio, o reagente CPC + 8-HQ e a solução tampão foram testados com taxas de fluxo de 1,02 a 1,86 mL min⁻¹, ou seja, uma taxa de fluxo total de reagentes de 2,04 a

3,72 mL min⁻¹ este estudo foi realizado com soluções de branco e 50 mg L⁻¹ Ca em triplicata.

Para determinação de fósforo, taxa de fluxo de reagente foi testada entre 1,20 e 2,40 mL min⁻¹ com uma taxa de fluxo de eluente definida como 4 mL min⁻¹.

Os resultados desses estudos são apresentados na Figura 3.9.

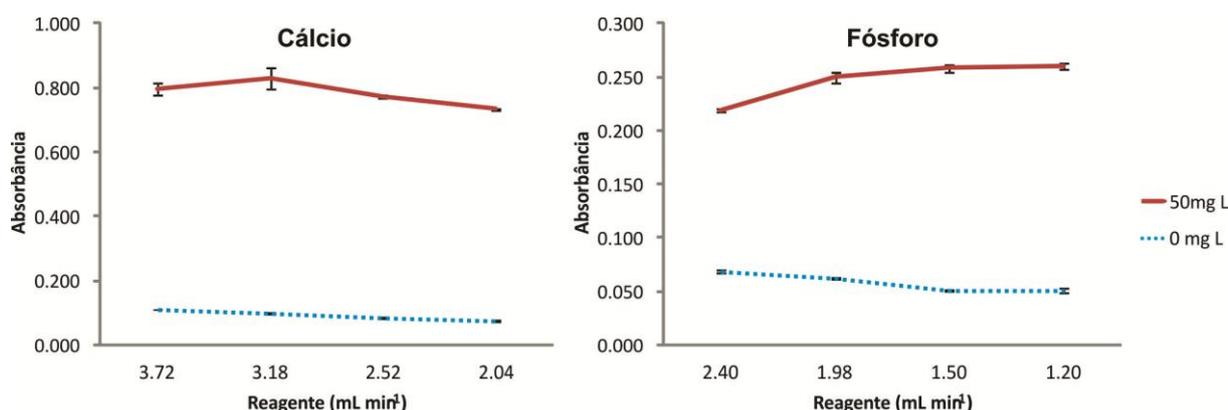


Figura 3.9 - Influência da vazão dos reagentes para a determinação de cálcio e fósforo. Taxa de fluxo do eluente = 4 mL min⁻¹. Branco: linha tracejada azul, 50 mg L⁻¹ de Ca e P: linha contínua linha vermelha. Os resultados apresentados são a média de três repetições

A melhor relação entre analito e reagentes e as condições cinéticas e de mistura foram para 3,18 mL min⁻¹ na taxa de fluxo de CPC + 8-HQ e soluções tampão. A diferença entre o branco e os resultados de 50 mg L⁻¹ Ca foi ligeiramente maior nesta taxa de fluxo. Essa taxa de fluxo foi então selecionada.

Ao contrário do estudo para o cálcio, para a determinação do fósforo, a diferença entre os resultados para o branco e a solução padrão se intensificou com a redução da taxa de fluxo de reagente. Esta tendência é provavelmente devido à concentração relativamente alta do reagente. O valor mais baixotaxa de fluxo de reagente (1,20 mL min⁻¹) foi então selecionado para outros experimentos.

3.2.2 Tempo de Parada da Amostra na Câmara

Este estudo avaliou o efeito de um tempo de parada sobre uma alíquota de amostra na câmara com objetivo de determinar seu efeito sobre a adsorção na resina. Foram inseridos soluções padrão com concentração de 50 mg L⁻¹ e volume de 400 uL de cálcio e 1070 uL de fósforo. Foram avaliados os tempos 0 segundo (controle), 30, 60 e 120 segundos. Os resultados para cálcio e fósforo são exibidos na Figura 3.10.

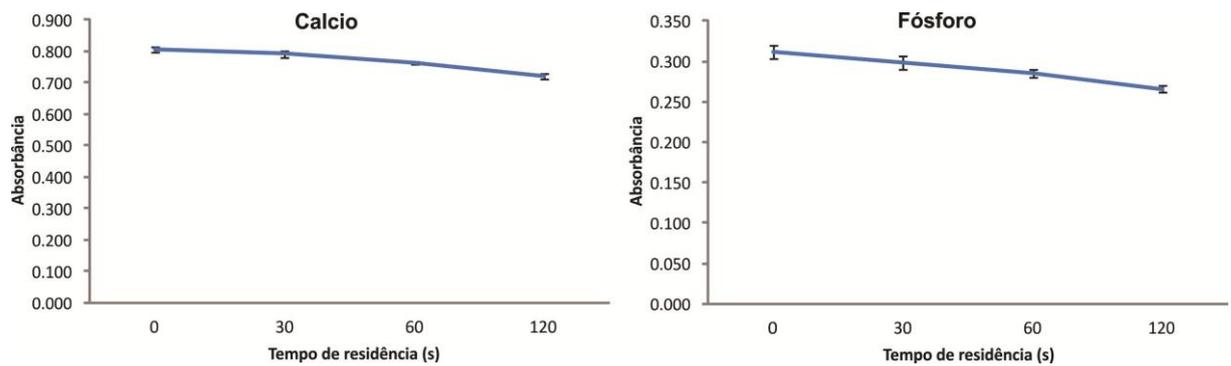


Figura 3.10 - Estudo do efeito do tempo de residência na câmara de soluções padrão de 400 μL e 1070 μL de 50 mg L^{-1} de cálcio e fósforo

Conforme ilustrado na Figura 3.10, a interrupção da amostra não foi positiva para o analítico sinal. É provável que o efeito esteja relacionado com a eliminação da camada estagnada próxima para a superfície da resina que dificulta o processo de difusão, que a cinética favorece a eliminação *Boyd, G.E. and collaborators*. [58] Em vista desses resultados, a inserção contínua da amostra foi adotada.

3.2.3 Concentração do Eluente (pH)

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da concentração do eluente sobre o sinal analítico do branco e padrão 50 mg L^{-1} de cálcio e fósforo. Foram avaliadas concentrações de pH 1, 2 e 3 para a câmara de resina catiônica e pH 11, 12 e 13 para a câmara de resina aniônica. A Figura 3.11 apresenta o efeito do eluente para as câmaras de resina catiônica e aniônica, respectivamente.

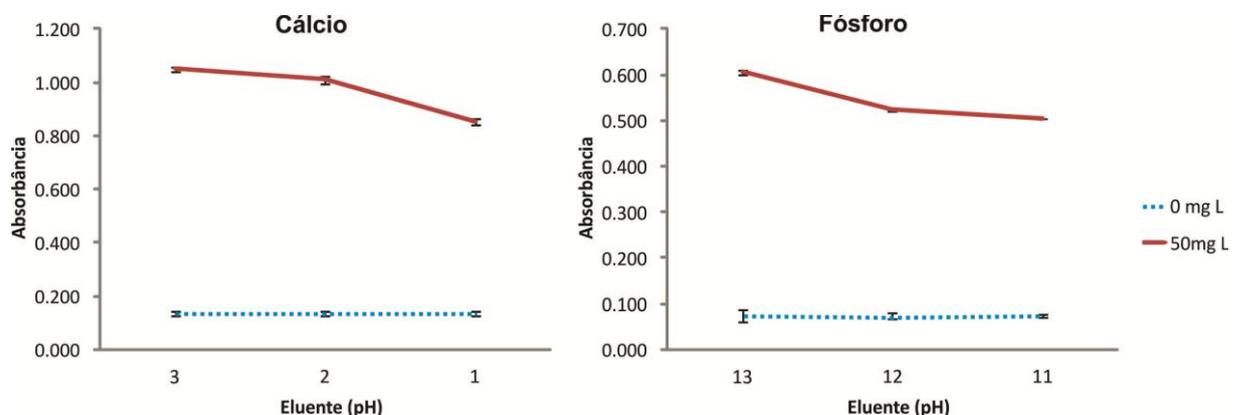


Figura 3.11 - Influência do valor de pH do eluente para o cálcio e fósforo determinação. Branco: linha tracejada azul, 50 mg L^{-1} de Ca e P: contínua linha vermelha. Resultados apresentou em média três repetições

Um meio menos ácido (pH 3) favoreceu uma maior diferença entre o branco e 50 mg L⁻¹Ca indicando que esta concentração de ácido foi suficiente para a eluição do analito sem afetar a reação de derivação, que ocorre em meio alcalino. No entanto concentração ácida menor aumenta o tempo de retorno da linha de base ao zero; já concentrações de ácido abaixo de pH 2 podem afetar o procedimento analítico colorimétrico usando CPC para determinação de cálcio. Como forma de estabelecer um compromisso entre a sensibilidade e frequência analítica, o valor pH 2 foi adotado para a câmara catiônica.

Para a câmara de resina aniônica, a maior diferença de sinais foi alcançada com meio alcalino (pH 13), devido à eficiente condição de eluição. Porém, da mesma forma que havia sido verificado na câmara catiônica havia um aumento significativo no tempo para retorno ao zero. Portanto o mesmo princípio foi utilizado com a concentração do eluente sendo fixada em pH 12.

3.2.4 Estabilidade

A replicação da medida de concentração de uma mesma solução padrão ao longo de vários dias permitiu determinar o seu desvio padrão analítico, neste caso, a estabilidade do sistema. Isso demonstra a característica do sistema em suportar possíveis variações nas condições de operação.

Cinco determinações foram realizadas durante o período de um mês para os padrões de cálcio e fósforo na concentração de 50 mg L⁻¹.

Para as cinco determinações de fósforo o RSD foi de 3,73 % e para o cálcio de 2,73 %, ambos abaixo do nível de significância, demonstrando boa estabilidade do sistema ao longo do tempo.

3.2.5 Interferentes

Depois de aplicar as condições otimizadas para o sistema, o potencial de espécies interferentes foram avaliadas: magnésio, ferro e alumínio para determinação de cálcio e silício para fósforo. As concentrações dessas espécies foram baseadas em sua presença e concentrações esperadas no caldo de cana misto.

Foi utilizada uma solução padrão de cálcio de 50 mg L⁻¹, bem como suas misturas binárias com até 40 mg L⁻¹ Mg, 10 mg L⁻¹ Fe e 10 mg L⁻¹ Al, e uma mistura de todas as espécies químicas. Para o fósforo, foram analisados 50 mg L⁻¹ de P e sua mistura com até 25 mg L⁻¹ de Si com o sistema proposto. A Tabela 3,5 apresenta os resultados.

Tabela 3.5 - Estudo das interferências na determinação de cálcio e fósforo em solução. Soluções padrão de cálcio 50 mg L⁻¹, magnésio 40 mg L⁻¹, ferro e alumínio 10 mg L⁻¹. O RSD foi calculado sem o ponto de Mg 40 mg L⁻¹. Soluções padrão de fósforo 50 mg L⁻¹ e silício 1, 5, 10 e 25 mg L⁻¹

Adições (mg L ⁻¹)	Ca	
	Determinado (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
Ca 50 - Referencia	50.40 ± 0.07	-
Mg 40	0,20 ± 0.00	-
Ca 50 + Mg 40	50.66 ± 0.03	100.5
Ca 50 + Fe 50	49.43 ± 0.08	98.1
Ca 50 + Al 10	49.61 ± 0.04	98.4
Ca 50 + Mg 40 + Fe 50 + Al 50	51.26 ± 0.08	101.7
RSD	1.49%	
Adições (mg L ⁻¹)	P	
	Determinado (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
P 50 - Reference	50.03 ± 0.08	-
P 50 + Si 1	48.74 ± 0.45	97.4
P 50 + Si 5	48.32 ± 0.37	96.6
P 50 + Si 10	49.56 ± 0.33	99.1
P 50 + Si 25	49.45 ± 0.30	98.8
RSD	1.39%	

Nenhuma diferença significativa entre os resultados obtidos para os analitos e suas misturas com as possíveis espécies interferentes dentro das faixas de concentração avaliadas foram verificadas. Observou-se uma diferença máxima de apenas 1,49% RSD entre os resultados da determinação da solução padrão de Ca e sua mistura com magnésio, ferro e alumínio.

Da mesma forma, não houve diferença significativa a ser relatada entre os resultados obtidos para a determinação de fósforo e sua mistura com silício dentro das faixas de concentração. Foi observada uma diferença máxima de apenas 1,39% RSD entre os resultados para a solução padrão de P e sua mistura com silício.

3.2.6 Curvas de calibração para cálcio e fósforo e características analíticas do sistema

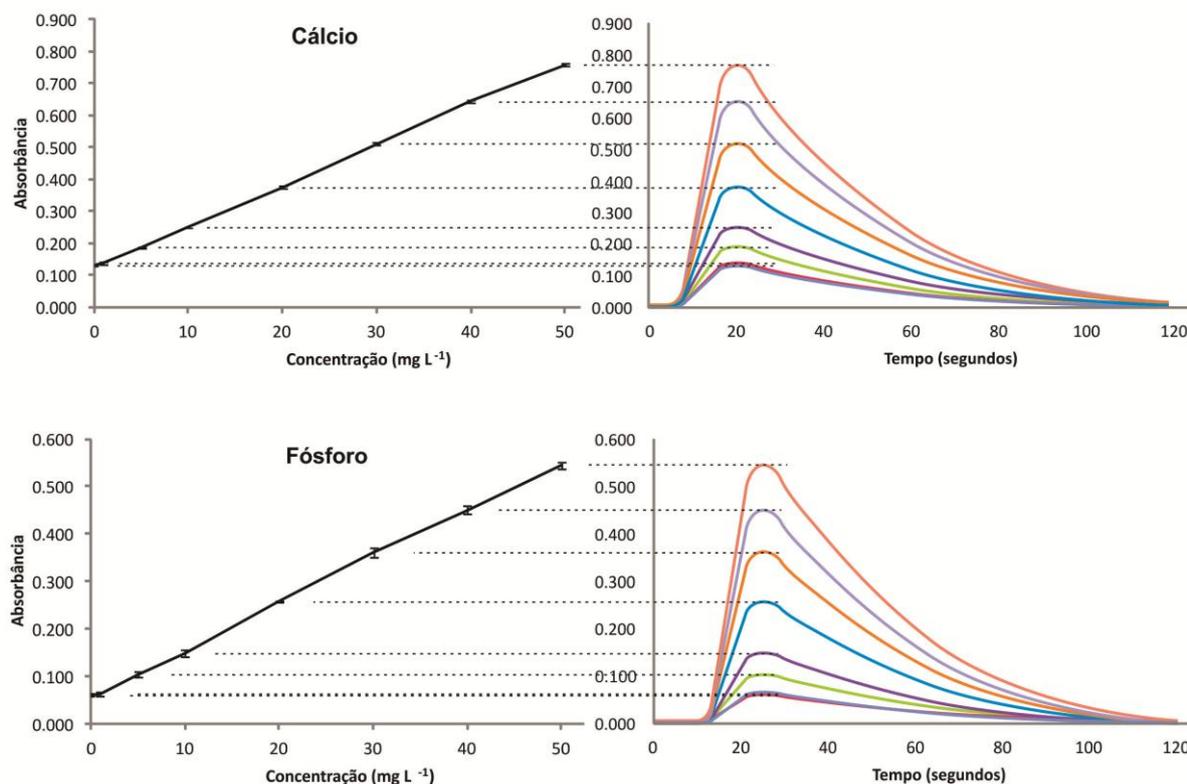


Figura 2.12 – Curva de calibração para cálcio e fósforo, concentração das solução padrão 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, e sinal analítico

Tabela 3.6 - Características analíticas do analisador automático de fluxo para cálcio e fósforo. Volumes por determinação

Característica	Valor para Ca	Valor para P
Diluição amostra	2x - 10x	2x - 10x
Volume amostra	0.40 mL	1.10 mL
Ciclo analítico	220 s	220 s
Volume água limpeza	4.00 mL	6.00 mL
Eluente	4.00 mL	4.00 mL
Tampão pH 10.5	-	0.70 mL
CPC + 8-HQ	-	0.70 mL
Vanadomolibdato	0.70 mL	-
Limite detecção	0.16 mg L ⁻¹	0.38 mg L ⁻¹
Limite quantificação	0.48 mg L ⁻¹	1.13 mg L ⁻¹
Faixa linear	0.50 – 50.00 mg L ⁻¹	1.20 – 50.00 mg L ⁻¹
RSD (n = 11)	0.50%	1.50%

As curvas analíticas e o sinal analítico para cálcio e fósforo obtidas utilizando soluções padrão com 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ são apresentadas na Figura 3.12. As principais características analíticas do sistema são exibidas na Tabela 3.6.

3.2.7 Análise de amostra e comparação de desempenho

Concluídos os estudos preliminares e otimizados os parâmetros experimentais, avaliou-se a eficácia da estratégia proposta por meio da análise de um conjunto de amostras de caldo de cana misto, utilizando as condições experimentais compiladas na Tabela 3.6, que também apresenta as principais figuras de mérito.

Para avaliação da precisão, seis amostras de caldo de cana-de-açúcar foram ensaiadas com o processo proposto de determinação de cálcio e fósforo e com um ICP-OES Thermo Scientific iCAP 7000 Plus.

Os resultados são apresentados na Tabela 3.7. Os resultados da estratégia proposta e do método de referência foram comparados pelo teste T bilateral, considerando um nível de confiança de 95% para avaliar se havia diferença significativa entre os dois grupos de valores. O teste T gerou um resultado de 0,3585, portanto maior que 0,05, indicando que a hipótese nula deve ser aceita e que não há diferença significativa entre os conjuntos de dados.

Tabela 3.7 - Resultados da determinação de Ca e P em amostras de caldo de cana crua Com o procedimento proposto e o método de referência AAS

Amostras	Câmara resina (mg L ⁻¹)	Referencia ICP (mg L ⁻¹)	Câmara resina (mg L ⁻¹)	Referencia ICP (mg L ⁻¹)
	Cálcio		Fósforo	
Amostra 1	250.80 ± 1.35	259.01 ± 0.06	21.76 ± 0.36	21.24 ± 0.07
Amostra 2	286.97 ± 2.28	300.96 ± 0.05	21.78 ± 0.18	24.48 ± 0.09
Amostra 3	262.85 ± 1.98	272.87 ± 0.12	20.32 ± 0.43	19.89 ± 0.02
Amostra 4	251.52 ± 1.49	247.41 ± 0.19	23.29 ± 0.18	24.75 ± 0.05
Amostra 5	304.71 ± 0.90	290.79 ± 0.20	26.44 ± 0.47	26.65 ± 0.08
Amostra 6	263.58 ± 2.21	270.07 ± 0.03	24.44 ± 0.27	24.39 ± 0.04

Para viabilizar o transporte e operação do Sistema nas Usinas foi realizada sua montagem em uma bandeja – Figura 3.13.

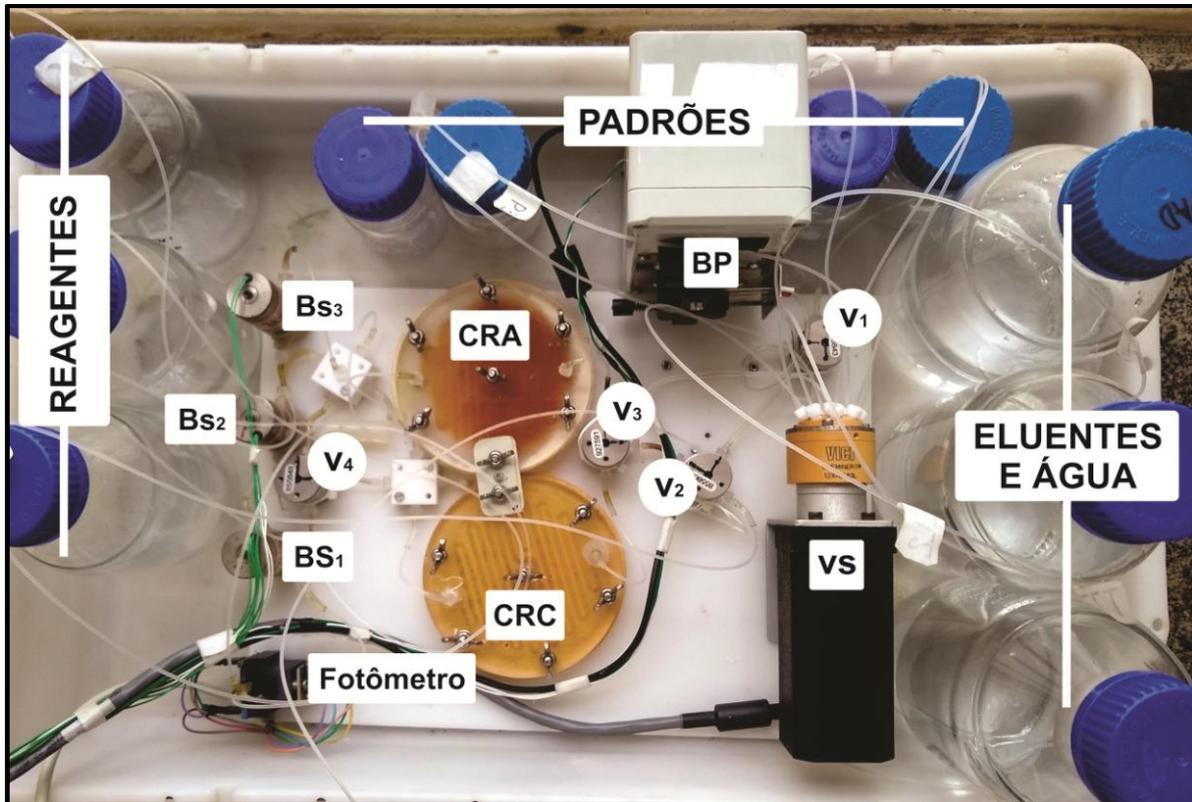


Figura 3.13 – Imagem do analisador em fluxo automático portátil para cálcio e fósforo. VS = válvula seletora de 8 vias; V1 – V4 = válvulas solenoide; BP = bomba peristáltica, CRC = câmara de resina catiônica; CRA = câmara de resina aniônica; BS1 – BS3 = bombas solenoide

3.3 Cal

3.3.1 Sílica (SiO₂) + Resíduo Insolúvel

A massa de sílica + resíduo insolúvel e carbonatos de cálcio e magnésio presentes nas amostrassão as principais impurezas responsáveis pelo desvio dos 100% no total da massa da amostra e representa um indicador da qualidade da cal. [24, 25, 30] A Tabela 3.8 exibe os resultados da determinação de sílica + resíduo insolúvel nas amostras.

Dentre as amostras das Usinas apenas a 3 apresentou concentração de insolúveis acima da PA, demonstrando uma boa qualidade neste parâmetro nas amostras. As maiores concentrações de impurezas foram encontradas nas Cales dolomíticas.

A concentração média de sílica mais resíduo insolúvel no conjunto total de amostras manteve-se em 2,4 % para as amostras AM 1, AM 2, AM 4, AM 5 e AM 8, 4,5% para as amostras AM 3 e AM 6 e em 10,1% para a amostra AM 7.

Tabela 3.8 – Concentração de sílica + resíduo insolúvel nas amostras

Amostra	SiO ₂ + RI (%)
1	2,2
2	2,8
3	4,8
4	2,7
5	1,7
6	4,1
7	10,1
8	2,6

3.3.2 Determinação de CaO e MgO

A Tabela 3.9 exibe os resultados da determinação da concentração de CaO e MgO nas amostras de Cal virgem. Considerando percentualmente, as massas molares envolvidas no processo de calcinação de acordo com as Equações 3.2 a 3.4, uma Cal calcítica ou magnesiana com pureza de 100 % deveria apresentar 100 % de CaO ou MgO e uma dolomítica 58,3 % de CaO e 41,7 % de MgO.

O grau de pureza das amostras das Usinas ficou entre 72 % a 100 %. Com base na proporção dos percentuais de concentração de CaO / MgO e considerando a concentração total presente em cada amostra, foi realizada a classificação entre calcítica, dolomítica ou magnesiana.

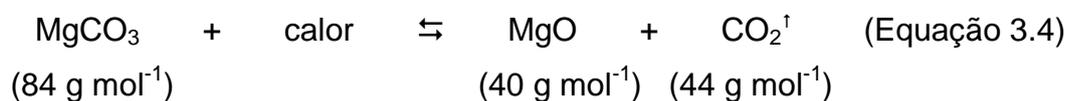
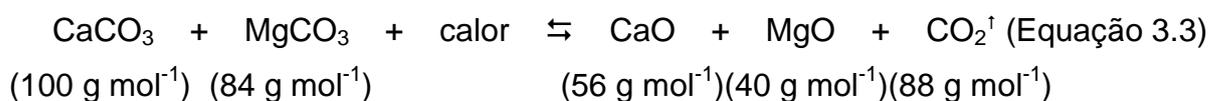
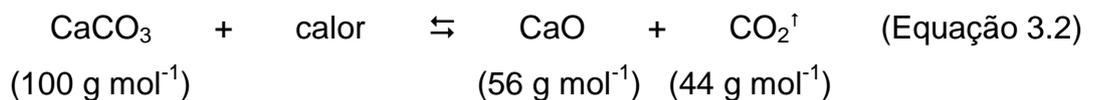
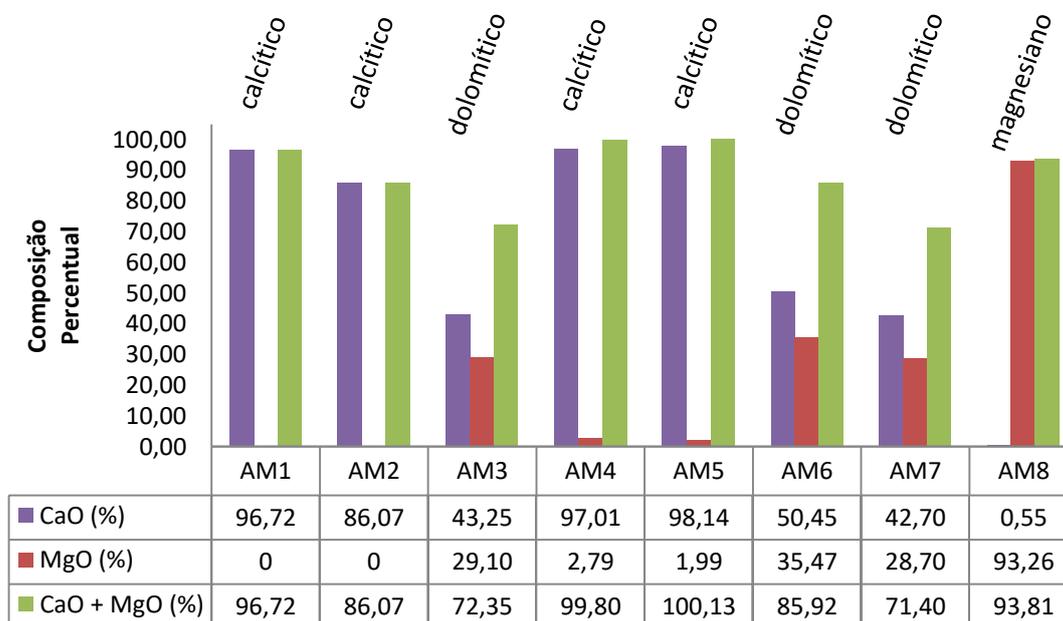


Tabela 3.9 – Concentração de CaO e MgO e classificação das amostras

A concentração de CaO e MgO na Cal determina sua pureza e permite sua classificação entre calcítica, dolomítica ou magnesianas necessário para a realização do ensaio de reatividade. O grau de pureza das amostras das Usinas ficou entre 72 % a 100 %. As amostras AM 4 e 5 obtidas nas Usinas apresentaram concentração de CaO ligeiramente maior que a AM 1 P.A. As demais amostras calcíticas e dolomíticas AM 2, AM 3, AM 6 e AM 7 apresentaram uma concentração média de CaO ou CaO + MgO de 79%.

3.3.3 Resíduo de hidratação

Resultados exibidos juntamente com os do estudo de reatividade da Cal – Tabela 3.11.

O resíduo de hidratação para a amostra PA ficou em 0,08 % enquanto que para as amostras das Usinas ficou em 1,82 % para a AM2 e uma média 0,56 % para AM 3 – AM 5, para as amostras comerciais os valores foram mais altos 3,17 % e 8,11 % para as amostras AM 6 e AM 7 respectivamente.

A AM 7 foi a amostra que apresentou maior concentração de insolúveis (determinação sílica (SiO₂) mais resíduo insolúvel) e resíduos de hidratação.

3.3.4 Densidade aparente

De acordo com a literatura [31, 32] a densidade aparente da Cal Virgem (CaO) está na faixa de 0,880 a 0,960g mL⁻¹ e da Cal Hidratada (Ca(OH)₂) de 0,400 a 0,640 g mL⁻¹, segundo estes limites as amostras AM 1, AM 2, AM 4, AM 5, AM 6 são do tipo Virgem e as amostras AM 3 e AM 7, hidratadas. Esta classificação também foi coerente com o ensaio de reatividade das amostras, no qual as amostras AM 3 e AM 7 não produziram elevação de temperatura. Resultados exibidos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Densidade aparente das amostras.
Amostra 6 não determinada por insuficiência de material

Amostra	Densidade Aparente (g mL ⁻¹)
1	0,913 ±0,05
2	0,899 ±0,07
3	0,535 ±0,01
4	1,020 ±0,00
5	1,012 ±0,06
6	-
7	0,752 ±0,00
8	0,970 ±0,01

A densidade permite determinar se a cal está na forma virgem ou hidratada e ajuda a prever outras características físico-químicas.

3.3.5 Reatividade

Critérios de avaliação de acordo com o método ASTM C110: o aumento da temperatura não pode ser inferior a 10° C em 3 minutos e, o tempo de extinção maior que 20 minutos. A cal é considerada extinta quando em 3 minutos a temperatura não sofre variação positiva maior que 0,5° C de acordo com a ABNT NBR 10791.

Os resultados do ensaio são exibidos na Figura 3.18 e Tabela 3.11.

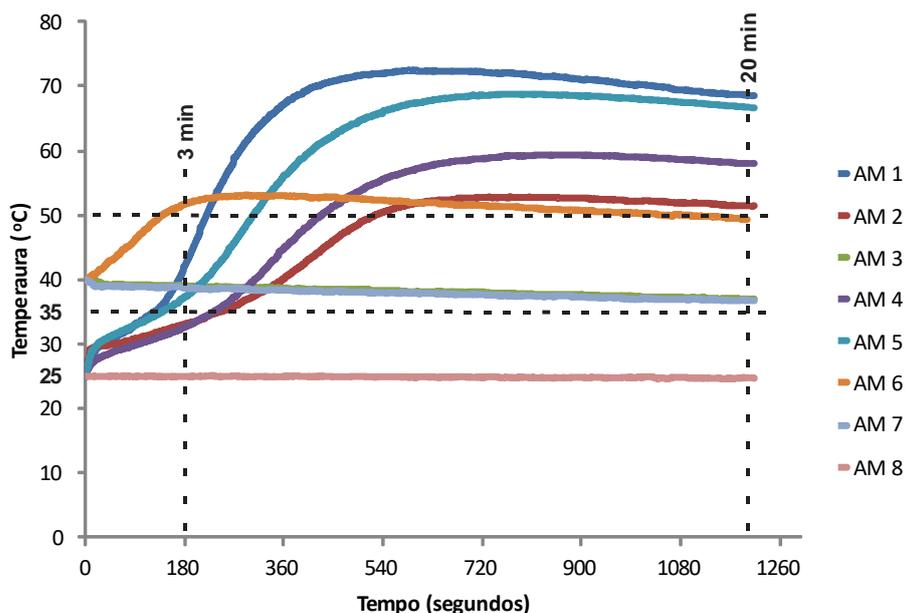


Figura 3.18 – Curvas de aquecimento resultante da determinação da reatividade da CAL de acordo com o ensaio 12 *Slaking Rate of Quicklime* da norma ASTM C110

Tabela 3.11 – Resultados do ensaio de determinação da reatividade da CAL de acordo com o ensaio 12 *Slaking Rate of Quicklime* da norma ASTM C110

Amostra	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura 3 minutos (°C)	ΔT (°C) 3 minutos	Extinção minutos	Resíduo de Hidratação (%)
1	25,0	42,1	17,1	8:40	0,08
2	25,0	33,1	8,1	12:11	1,82
3	40,0	39,0	-1,0	-	0,58
4	25,0	32,7	7,7	13:34	0,73
5	25,0	37,5	12,5	12:30	0,36
6	40,0	51,6	11,6	4:32	3,17
7	40,0	38,7	-1,3	-	8,11
8	25,0	25,0	0	-	1,28

De acordo com os critérios de aceitação apenas as amostras AM 1 (CaO PA), AM 5 (Usina) e AM 6 (Comercial) foram aprovadas. Outros estudos confirmaram que as amostras AM3, AM7 e AM8 tratavam-se de Cales hidratadas, portanto sem reatividade e possibilidade de serem avaliadas por este estudo.

3.3.6 Capacidade de Neutralização

O resultado do estudo da Capacidade de Neutralização da Cal determinou o volume de HCl necessário para levar o pH da amostra a 7,00. A solução titulante HCl foi padronizada com Na_2CO_3 e apresentando concentração de $1,008 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 3.12 exibe o resultado das curvas de titulação das amostras de Cal, o volume foi de 92,90 mL para a amostra AM1, 71,46 mL para a amostra AM 2, 92,90 para a amostra AM 4 e 94,93 para a amostra AM5.

A cinética lenta de reação das amostras AM 3, AM 6 - AM 8 inviabilizou a obtenção do seu ponto de equivalência. A partir do volume consumido de HCl por cada amostra, foi calculado seu equivalente CaO, este valor permite comparar a capacidade de neutralização de cada Cal e o percentual de Ca adicionado ao caldo, um indicador de qualidade para o insumo – resultados apresentados na Tabela 3.13.

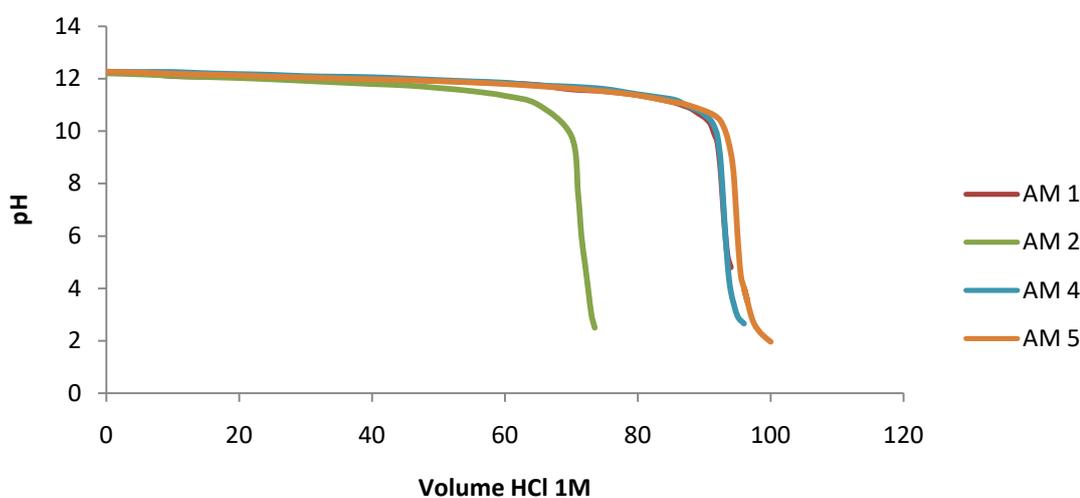


Figura 3.12 – Determinação da Capacidade de Neutralização da Cal. Titulação potenciométrica utilizando HCl 1,008 mol L⁻¹

3.3.7 Cinética de neutralização

A massa das amostras calcíticas e dolomíticas virgens foram de 2,8040 g (amostras 1, 2, 4 - 7), a massa dolomítica hidratada foi de 3,7000 g (amostra 3) e a massa da amostra de óxido de magnésio hidratada foi de 2,9150 g (amostra 8).

As curvas de neutralização foram obtidas através da titulação da amostra previamente preparada, utilizando 100 mL de HCl 1M adicionado com vazão de 0,8 mL min⁻¹ por bomba peristáltica Ismatec em erlemeyer sobre agitação magnética. Os valores de pH foram obtidos automaticamente pelo pHmetro e transferidos serialmente para registro em PC.

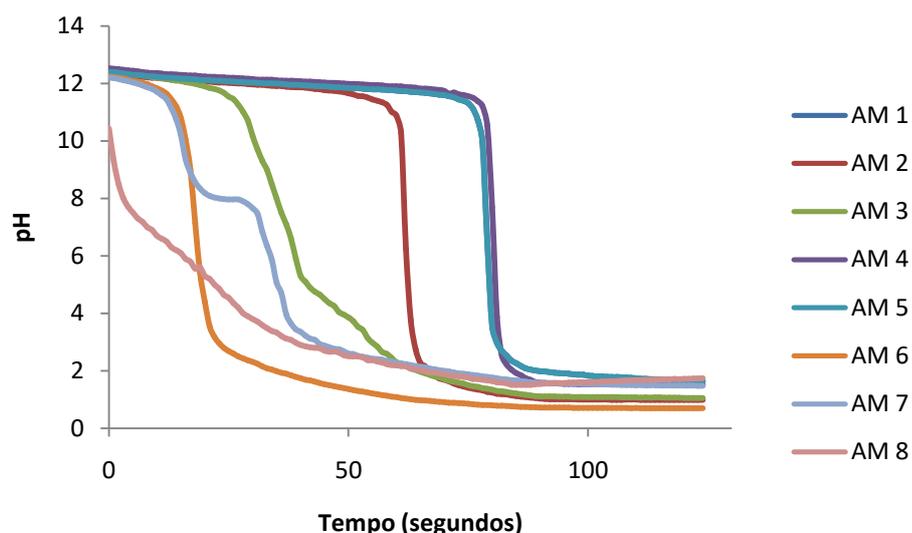


Figura 3.18 – Estudo cinético de neutralização. Amostras de Cal foram tituladas com 100 mL de HCl 1,015 mol L⁻¹ a uma vazão constante de 0,8 ml min⁻¹

As amostras que se mantiveram por mais tempo em um pH elevado são as que apresentam maior velocidade reacional. Segundo este critério a sequência de amostras apresenta a seguinte ordem em relação ao critério: AM 4, AM 1 e 5, AM 2, AM 3, AM 7, AM 6 e AM 8. Curvas exibidas na Figura 3.18.

Tabela 3.12 – Resultados obtidos nos estudos de composição, resíduos insolúveis, CaO + MgO e reatividade das amostras de CAL

Parâmetro	Amostra							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂ + RI (%)	2,2	2,8	4,8	2,7	1,7	4,1	10,1	2,6
CaO (%)	96,72	86,07	43,25	97,01	98,14	50,45	42,70	0,55
MgO (%)	0	0	29,10	2,79	1,99	35,47	28,70	93,26
CaO + MgO (%)	96,72	86,07	72,35	99,80	100,13	85,92	71,40	93,81
Classificação	Calcítica	Calcítica	Dolimítica	Calcítica	Calcítica	Dolimítica	Dolimítica	MgO
Densidade Aparente (g mL ⁻¹)	0,913 ±0,05	0,899 ±0,07	0,535 ±0,01	1,020 ±0	1,012 ±0,06	-	0,752 ±0	0,970 ±0,01
Tipo da Cal	Virgem	Virgem	Hidratada	Virgem	Virgem	Virgem	Hidratada	-
Δ T (oC) 3 minutos	17,1	8,1	-1,0	7,7	12,5	11,6	-1,3	0
Extinção (minutos)	8:40	12:11	-	13:34	12:30	4:32	-	-
Resíduo de Hidratação (%)	0,08	1,82	0,58	0,73	0,36	3,17	8,11	1,28

Os resultados unificados do estudo de composição, resíduos insolúveis, resíduos de hidratação, densidade aparente e reatividade das amostras são exibidos na Tabela 3.12.

As Tabelas 3.12 e a 3.13 resumem todas as características obtidas nos estudos das Cales, possibilitando comparar os produtos analisados.

A Tabela 3.13 apresenta o resultado do estudo de determinação de reatividade das Cales com base nos parâmetros estabelecidos. Na sexta coluna exibe o equivalente CaO, que é a capacidade de neutralização proporcional de neutralização.

Os resultados da Capacidade de Neutralização e Cinética de Neutralização também são exibidos na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Resultado do estudo da determinação da reatividade da CAL de acordo com os critérios de avaliação; pH final da solução no estudo da cinética de neutralização; volume de HCl 1 mol L⁻¹ consumido até o ponto pH 7,00 na determinação da capacidade de neutralização da CAL e o equivalente CaO. Legenda símbolos da tabela: ✓ = parametro aprovado, ✗ = parametro reprovado

Amostra	$\Delta T > 10^\circ C$ 3 minutos	Extinção (20 minutos)	pH final	HCl (mL) pH 7,00	Equivalente CaO (g)
1	✓	✓	1,64	92,90	5,2513
2	✗	✓	0,99	71,46	4,0393
3	✗	✗	1,05	-	-
4	✗	✓	1,52	92,90	5,2513
5	✓	✓	1,64	94,93	5,3660
6	✓	✓	0,70	-	-
7	✗	✗	1,47	-	-
8	✗	✗	1,74	-	-

3.4 Tratamento do Caldo

Introdução

O Estudo de Tratamento do Caldo teve como objetivo identificar a importância e as relações de cada variável do tratamento do caldo para o potencial incrustante, observando recuperação de sacarose.

As respostas selecionadas foram aquelas que pudessem fornecer informações sobre a concentração de possíveis precursores de incrustação remanescentes no caldo e compostos envolvidos na sua dinâmica após cada tratamento, como a concentração de cálcio e fósforo, valor de seu POL, Cor ICUMSA, turbidez, sólidos solúveis totais, precipitado, parâmetros também importantes para a indústria.

A Figura 3.19 exibe uma amostra do Caldo Misto sem tratamento, uma amostra Tratada e uma amostra Clarificada para leitura do POL.



Figura 3.19 – Da esquerda para a direita: amostra de Caldo Misto, Caldo Tratado e Caldo Clarificado para leitura do POL

3.4.1 Caracterização do Caldo Misto e Tratados

A Tabela 3.14 exibe os resultados da análise do Caldo Misto antes dos tratamentos.

Tabela 3.14 – Valores dos parâmetros do Caldo Misto antes da realização dos tratamentos

Parâmetro	Valor
pH	4,56 ±0,11
SST (%)	20,7 ±0,35
POL (S)	13,71 ±1,04
Resíduo (% Vol)	13 ±1,2
Ca (mg L-1)	483 ± 5,6
P (mg L-1)	300 ±3,0
T °C	26 ±0,5
Cor ICUMSA	494 ±142
Dens (g mL-1)	1,042 ±0,007
Pureza	66,22 ±7,14

Ocorreu chuva nos dias anteriores a data da coleta do Caldo Misto utilizado nos estudos 14/10/2019, como é padrão a Usina interrompeu suas atividades. Em decorrência da chuva, normalmente o caldo obtido a partir do reinício das operações apresenta um percentual de impurezas significativamente elevado.

O valor para a concentração de fósforo no caldo apresentou valor superior ao planejado para o ponto inferior do estudo. Foi realizada então uma alteração no valor do ponto inferior, que passou a apresentar a concentração de fósforo no caldo.

O valor do pH do Caldo apresentou valor inferior a uma condição ideal (pH 5,3) porém não exigiu alteração no planejamento nos valores da Sulfitação.

O valor de POL da amostra determinado em 13,71 estando dentro da faixa 13 – 17. [1]

A Tabela 3.15 exhibe os resultados obtidos para as concentrações de cálcio, turbidez, sólidos solúveis totais, POL e Cor ICUMSA nas amostras de Caldo tratadas com base no Planejamento Fatorial.

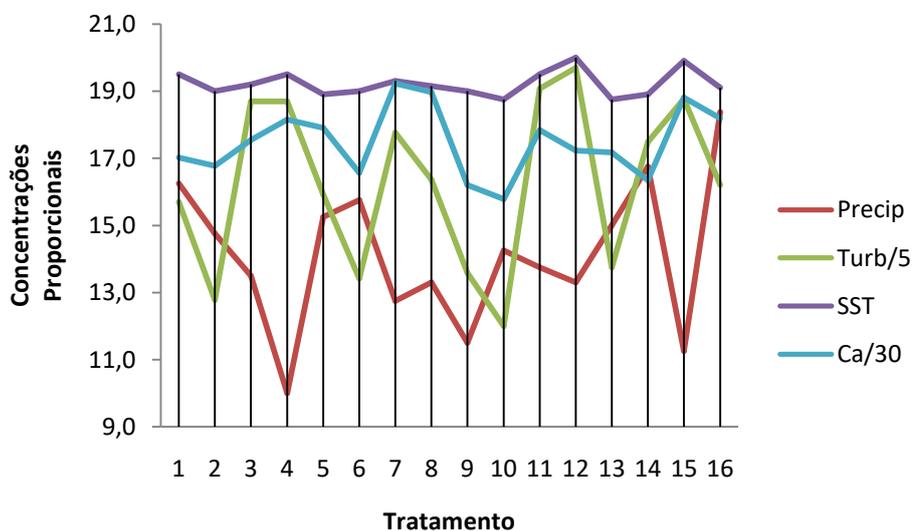
Tabela 3.15 – Respostas do Caldo Misto após a realização dos tratamentos

Experimento Tratamento	Variáveis Independentes				Respostas					
	Fosfatação	Sulfitação	Caleagem	Decantação	Ca	Turbidez	SST	POL	Cor	Pureza
T1	-1	1	-1	-1	510 ±3	78 ±4	19,5	14,6	394	74,84
T2	1	1	-1	-1	503 ±2	63 ±2	19,0	14,3	430	75,48
T3	-1	-1	-1	-1	526 ±4	93 ±2	19,2	14,3	466	74,64
T4	1	-1	-1	-1	544 ±3	93 ±3	19,5	15,2	349	77,71
T5	-1	1	1	-1	536 ±3	79 ±2	18,9	14,9	330	78,89
T6	1	1	1	-1	497 ±2	67 ±2	19,0	14,7	359	77,33
T7	-1	-1	1	-1	577 ±3	88 ±4	19,3	14,9	438	77,13
T8	1	-1	1	-1	569 ±4	81 ±4	19,2	14,5	442	75,95
T9	-1	1	-1	1	486 ±3	67 ±3	19,0	14,1	389	74,01
T10	1	1	-1	1	473 ±3	60 ±2	18,8	13,9	395	74,32
T11	-1	-1	-1	1	535 ±3	95 ±4	19,5	14,0	418	71,96
T12	1	-1	-1	1	517 ±1	98 ±3	20,0	15,1	398	75,61
T13	-1	1	1	1	514 ±3	68 ±3	18,8	14,1	400	75,07
T14	1	1	1	1	489 ±3	87 ±4	18,9	14,2	423	75,17
T15	-1	-1	1	1	564 ±4	93 ±2	19,9	15,1	429	76,03
T16	1	-1	1	1	545 ±3	81 ±2	19,1	14,1	331	73,59

O valor do Percentual de Sacarose Aparente (POL) nos Caldos Clarificados apresentou um ligeiro aumento, em torno de um ponto, em relação ao Caldo Misto. Este fato decorre da elevação de sua pureza com a eliminação de não açúcares presentes. Não houve variação significativa do seu valor entre os tratamentos, RSD < 3%.

A média de variação de pH na etapa de decantação no Estudo de Tratamento foi de 0,33 unidades de pH, este valor inferior a 0,5 unidades, é descrito na literatura como indicador de um bom processo de tratamento.

A Figura 3.25 exibe o volume em mililitros de precipitado produzido, turbidez, SST e Cálcio remanescente em cada Caldo após cada Tratamento. É possível notar uma tendência praticamente absoluta de maior volume de precipitado para concentrações menores na Turbidez, SST e Cálcio. O gráfico permite identificar a eficiência de cada tratamento e a proporção de impureza, suspensa ou solubilizada, que está sendo removida. Os valores de Turbidez e a concentração de Cálcio exibidos no gráfico foram atenuados por fatores 5x e 30x.



A Figura 3.25 - Volume em mililitros de precipitado produzido, turbidez, SST e Cálcio remanescente em cada Caldo após cada Tratamento. Os valores de Turbidez e concentração de Cálcio exibidos no gráfico foram atenuados por fatores 5x e 30x

A Tabela 3.16 exibe os valores médios encontrados para as concentrações de Cálcio, Fósforo, POL, Turbidez e Sólidos Solúveis Totais nos Caldos de Cana Clarificados.

O valor na concentração de Cálcio médio dos tratamentos sofreu um incremento de 12 % em relação ao encontrado no Caldo Misto inicial, valor similar ao encontrado nas análises nas amostras obtidas junto às Usinas que apresentou um incremento médio de 13 %. A caleagem utilizou um volume médio de 10,77 mL de leite de Cal, o que corresponde a adição de 577 mg de Ca no Caldo, ou seja, a clarificação removeu aproximadamente 80 % do elemento adicionado no tratamento.

O valor da concentração de Fósforo médio dos tratamentos sofreu uma redução de 24 % em relação ao inicial, valor também similar ao encontrado nas análises nas amostras obtidas junto às Usinas que apresentou uma redução média de 28 %. Nos tratamentos onde era prevista a suplementação do elemento foi adicionado 50 mg de fósforo.

Tabela 3.16 - Valores médios encontrados para as concentrações de Cálcio, Fósforo, POL, Turbidez e Sólidos Solúveis Totais nos Caldos de Cana Clarificados

	média	desvio	RSD
Ca (mg L-1)	524,44	30,85	5,9
P (mg L-1)	71,52	9,45	13,2
POL (S)	14,5	0,44	3,0
Turbidez (NTU)	81	12,36	15,2
SST (Brix)	19,2	0,38	2,0

3.4.2 Estatísticas

A Figura 2.26 exibe o diagrama de Pareto referente aos valores absolutos estimados de resposta para o elemento Cálcio, tendo como variáveis independentes Fosfatação, Sulfitação, Caleagem e Decantação. As variáveis com valor acima da linha vermelha possuem significância maior que 5 %.

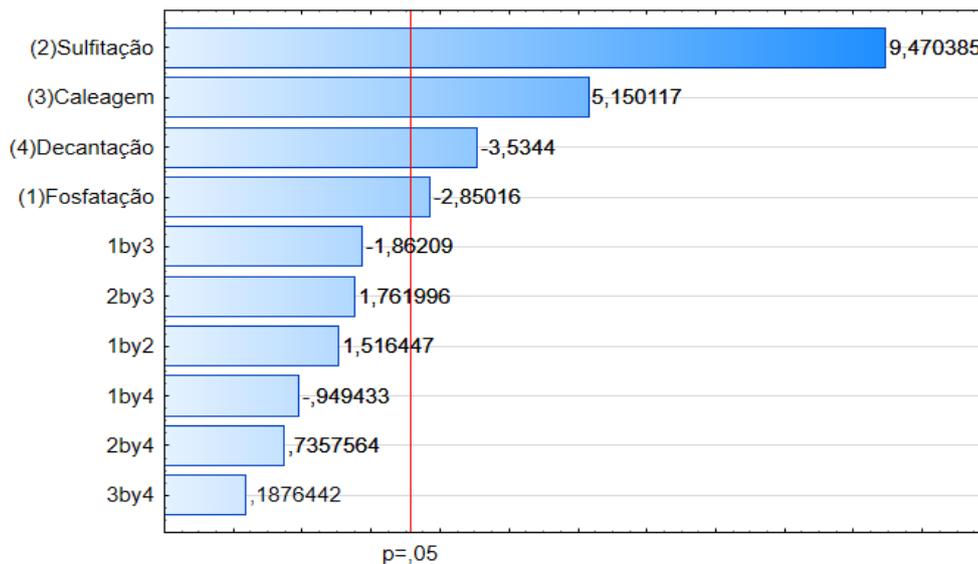


Figura 3.26 - Diagrama de Pareto referente aos valores absolutos estimados de resposta para o elemento Cálcio, tendo como variáveis independentes Fosfatação, Sulfitação, Caleagem e Decantação. Variáveis com valor acima da linha vermelha possuem significância maior que 5 %

Os dados exibidos na análise do modelo foram calculados mediante a exclusão dos efeitos que não apresentaram significância maior que 5 %.

O modelo obtido a partir dos dados apresentou um coeficiente de variação (R^2) = 0,89913, fator de ajuste de 0,86245 e $p < 0,05$, indicando uma boa previsão para a variável dependente Cálcio.

A Tabela 3.17 exhibe a tabela ANOVA com os resultados estatísticos para a concentração de Cálcio. O valor de F calculado = 24,51 possui uma grandeza maior que 4x em relação ao valor de F tabelado = 3,36 ao nível de 5% de probabilidade assim o modelo obtido pode ser utilizado para realizar previsões. [35]

Tabela 3.17 - Resultados estatísticos ANOVA para a concentração de Cálcio

	SQ	GL	MQ	Teste F	p
Regressão	12833,43	4	3208,36	24,51	1,97144E-05
Erro	1439,68	11	130,88		
Total	14273,12	15	951,54		

A Figura 3.27 exhibe o gráfico com a curva produzida pelo modelo obtido e os valores observados para a concentração de Cálcio nos experimentos de clarificação do Caldo com boa correlação em toda extensão, o que confirma o bom ajuste.

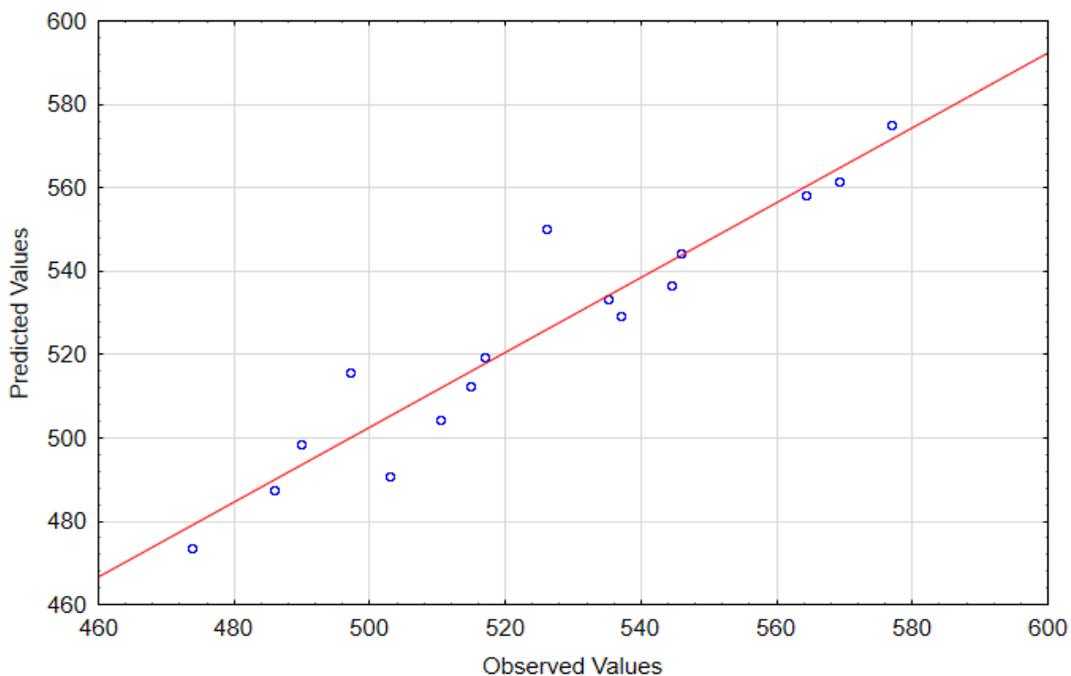


Figura 3.27 – Correlação entra curva produzida pelo modelo obtido e os dados observados para a concentração de Cálcio nos experimentos de clarificação do Caldo

3.4.3 Concentração de Cálcio nos Caldos Tratados

Uma análise preliminar dos resultados obtidos nos tratamentos de Caldo realizados com base no Planejamento Fatorial exibido na Tabela 3.15 permitiu determinar que os fatores mais relevantes para a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado foram a Sulfitação e a Caleagem.

De um modo mais claro, o diagrama de Pareto na Figura 2.26 exhibe as frequências das ocorrências, permitindo verificar a magnitude e importância desses efeitos. As barras que cruzam a linha de referência vermelha do diagrama de Pareto são estatisticamente significativas ao nível de 5%, nota-se ainda que ambos exibem valores positivos, significando contribuição para a elevação na concentração de Cálcio.

O mecanismo pelo qual a Sulfitação colabora para o incremento de Cálcio é através da redução do pH do Caldo, o que leva a um incremento da adição de Ca(OH)_2 na etapa seguinte do tratamento, cujo objetivo é a sua neutralização.

Nos tratamentos onde a única diferença foi o nível foi a sulfitação variando do nível mais baixo (pH 4,2) para o mais alto (pH 3,8) (5 → 7 e 13 → 15) houve um incremento médio na concentração de Cálcio de $44,7 \text{ mg L}^{-1}$ para 0,5 unidade de pH. A Figura 3.28 demonstra graficamente o efeito.

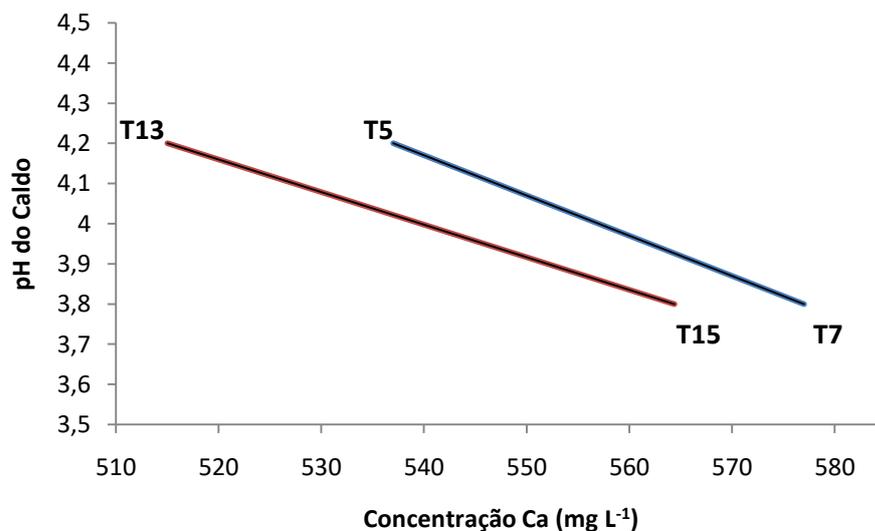


Figura 3.28 – Variação na concentração de Ca no Caldo Clarificado em decorrência da redução do pH em função da Sulfitação entre os tratamentos T13 para o T15 e T5 para o T7

A relação de segunda ordem positiva entre a variável 2 (sulfitação) e a 3 (caleagem) também demonstra o efeito de incremento de Cálcio produzido pela redução do pH em decorrência da sulfitação.

Já as variáveis Decantação e Fosfatação exibem valores negativos, o que significa que contribuem para reduzir a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado.

A relação de segunda ordem negativa entre a variável 1 (fosfatação) e a 3 (caleagem) demonstra o efeito de redução do Cálcio produzido pela fosfatação.

Nos tratamentos onde a única diferença foi o nível foi a fosfatação variando do nível mais baixo (300) para o mais alto (350) (5 → 6 e 13 → 14) houve uma redução média na concentração de Cálcio de 32,45 mg L⁻¹. A Figura 2.29 demonstra graficamente o efeito.

A relação de segunda ordem positiva entre a variável 1 (fosfatação) e a 2 (sulfitação) demonstra o efeito de incremento na concentração de Cálcio produzido pela redução do pH em decorrência da fosfatação e sulfitação.

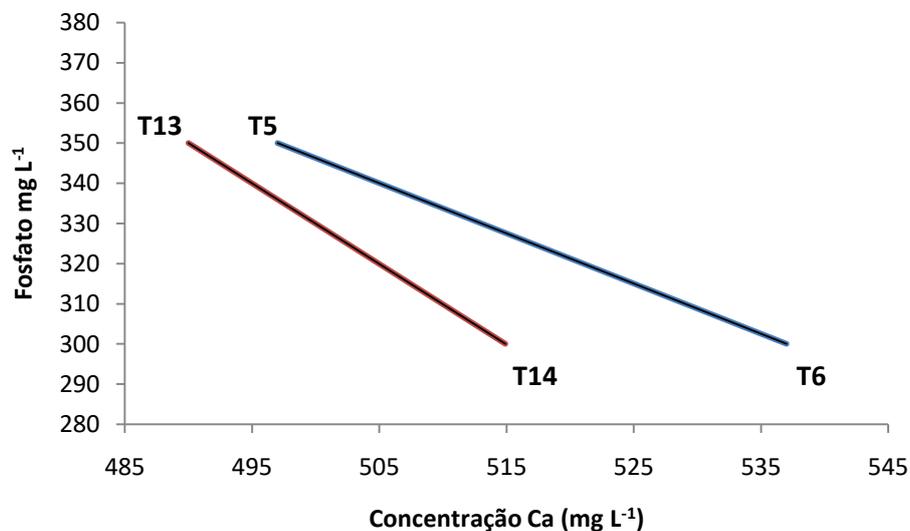


Figura 3.29 – Variação na concentração de Ca no Caldo Clarificado em decorrência da fosfatação entre os tratamentos T14 para o T13 e T6 para o T5

A Figura 3.30 exibe a Superfície de Resposta do efeito da interação entre as variáveis Sulfitação e Caleagem, nele é possível observar o efeito destes dois parâmetros para a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado.

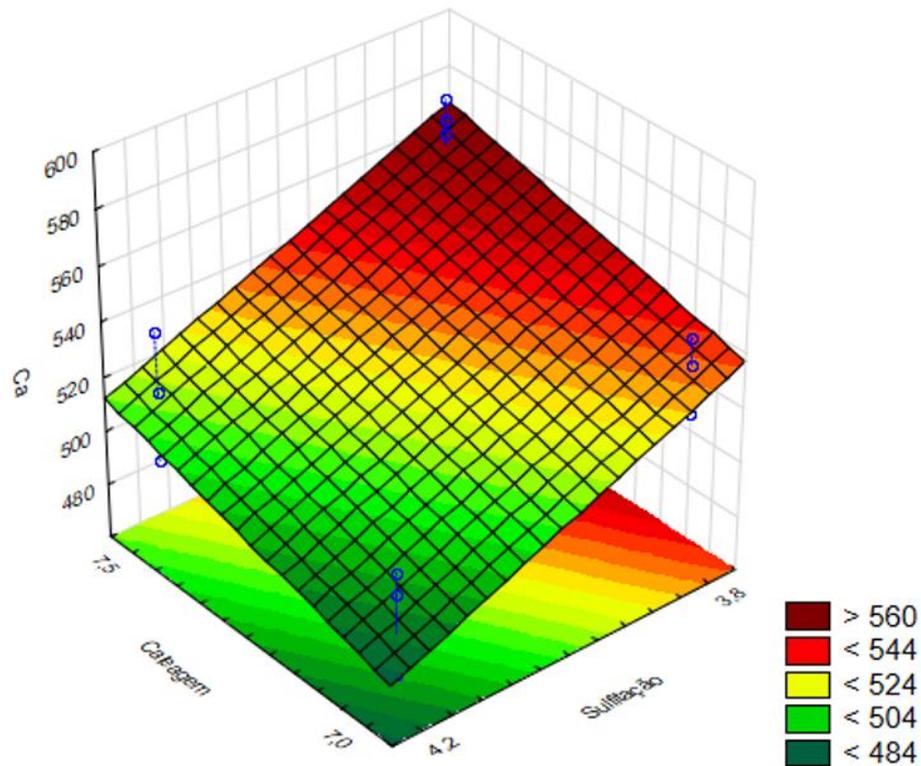


Figura 3.30 - Superfície de Resposta do efeito da interação entre as variáveis Sulfitação (pH) e Caleagem (pH) sobre a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado (mg L^{-1})

O incremento na caleagem ou na sulfitação eleva a concentração de Cálcio no Caldo tratado. A maior concentração de Cálcio é obtida quando ambos encontram-se nos valores máximos utilizados no estudo, ou seja, sulfitação ao nível de pH 3,8 e caleagem em pH 7,5.

A Figura 3.31 exibe a Superfície de Resposta do efeito da interação entre as variáveis Fosfatação e Caleagem, neste gráfico de superfície de resposta é possível observar que o incremento na caleagem eleva o teor de cálcio para qualquer valor de fosfatação. Um comportamento inverso e de menor intensidade, dentro da faixa estudada, é exibido para a fosfatação, onde qualquer incremento na sua concentração provoca uma redução na concentração de Cálcio no Caldo Clarificado.

As menores concentrações de Cálcio no Caldo Clarificado foram obtidas nos tratamentos T10 e T9, 473,8 e 486 mg L^{-1} respectivamente, nos quais foram realizados apenas a fosfatação e decantação. No entanto a POL de ambos está abaixo da média 14 x 14,6 e também a pureza 74,2 x 75,7 %, indicando a importância das etapas de sulfitação e caleagem para a remoção de impurezas.

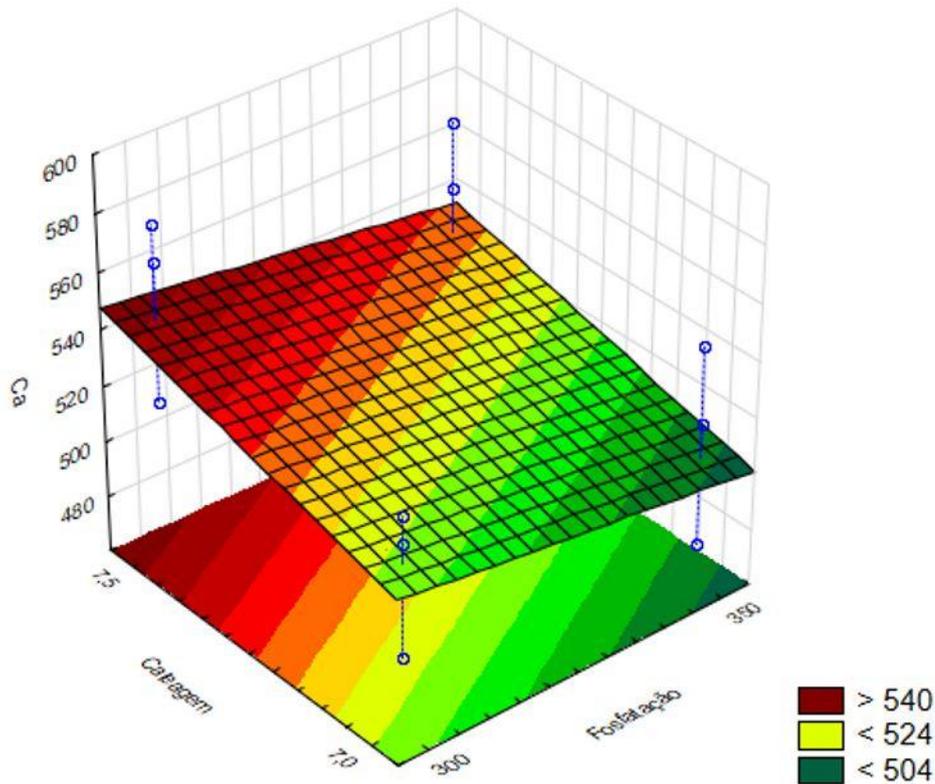


Figura 3.31 - Superfície de Resposta do efeito da interação entre as variáveis Fosfatização (mg L^{-1}) e Caagem (pH) sobre a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado

3.5 Redução dos Precursores de Incrustação

3.5.1 Substituição Parcial do CaO - I

O primeiro substituto avaliado foi o hidróxido de sódio (NaOH), porem de acordo com van der Poel [2] seu uso com este oSabjetivo apresenta a desvantagem de provocar uma perda de 0,9 mol de sacarose para cada mol utilizado. O efeito é significativamente relevante no processo de evaporação e provavelmente está relacionado com a elevada solubilidade do NaOH que permite a permanência de uma maior concentração de hidroxilas no meio, provocando a hidrólise alcalina.

A Tabela 3.18 exhibe as características dos possíveis substitutos avaliados, a escolha levou em consideração o composto com menor massa molar, que produz mais hidroxilas e possui menor solubilidade. Seguindo estas considerações o melhor substituto foi o Bicarbonato de Sódio.

Tabela 3.18 – Relação de compostos alcalinizantes de acordo com sua massa molar, número de hidroxilas produzidas e solubilidade

	g mol ⁻¹	OHn	Relação mol OH ⁻¹	Solubilidade g 100 mL ⁻¹ 20°C	Solubilidade mol OH ⁻¹
CaO	56,080	2	28	0,1200	0,0043
MgO	40,304	2	20	0,0086	0,0004
NaOH	39,997	1	40	1090	27,2500
KOH	56,106	1	56	1120	20,0000
Na ₂ CO ₃	105,989	2	53	30	0,5660
K ₂ CO ₃	138,205	2	69	112	1,6230
NaHCO ₃	84,007	1	84	9,6	0,1140
KHCO ₃	100,115	1	100	32.2	0,3220

O volume médio de Ca(OH)₂ utilizado nos tratamentos foi de 10,77 mL que corresponde a 577 mg de Ca no Caldo. No estudo foi testado o efeito da substituição de 50 % em massa do CaO por NaHCO₃. A Caleagem foi realizada até pH 7,5.

A Fosfatação foi realizada nas concentrações de 350 mg L⁻¹.

A Sulfitação dos Caldos foi realizada até pH 3,8.

O resultado da substituição parcial do CaO por NaHCO₃ e fosfatação está exibido na Tabela 3.19 e não apresentou bons resultados, a coloração do caldo ao fim do tratamento se apresentava mais escura e com metade do volume de sedimentos, o valor da Cor ICUMSA e Turbidez apresentaram valores 4x maiores que a média obtida no estudo de tratamento, não foi possível clarificar o Caldo para determinação do POL.

Tabela 3.19 – Respostas do Caldo Misto após a realização dos tratamentos utilizando CaO + NaHCO₃ para a neutralização da acidez

		Experimento / tratamento T28b
Etapa / Parâmetro		
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8
	Caleagem	pH 7,5
	Decantação	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	400 ±5,09
	Turbidez (NTU)	219 ±3,63
	SST (%)	19,25
	POL (S)	-
	Cor ICUMSA	1651
	Pureza (%)	-

Durante a Caleagem, próximo ao pH 7, o Caldo exibiu um efeito tampão que consumiu 40 mL de solução, valor 4x maior que o utilizado no estudo de tratamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Apesar do valor de CaO adicionado ao Caldo ter sido o dobro (1620 x 810 mg), a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado sofreu uma redução, em relação a concentração média encontrada nos estudos de tratamento, em torno de 20 % no tratamento com 350 mg L^{-1} de fosfato e 36 % no tratamento com 450 mg L^{-1} .

O trabalho de Caroline Thai [36] oferece explicação plausível para os efeitos observados nos tratamentos com substituição parcial de CaO por NaHCO_3 , nele a autora demonstra que concentrações do íon Na^+ podem afetar negativamente o processo de clarificação. Segundo o estudo, a dimensão mais eficiente para a captura e absorção de impurezas na rede de flocos de fosfato de cálcio encontra-se entre 2.0 – 2.5 *fractal D values*. Os íons de Na^+ interferem eletrostaticamente na estrutura dos flocos formados através de ação dispersiva, produzindo flocos maiores e menos densos.

3.5.2 Utilização de Sacarato de Cálcio e Incremento da Fosfatação

Conforme discutido na revisão bibliográfica, outro fator relevante envolvido no processo de remoção de Cálcio pela reação com o Fósforo, esta na forma da sua adição. Segundo Doherty et al. (2002), quando o Caldo é tratado com a utilização de CaO adicionado na forma de Sacarato ocorre uma redução de 55 % na turbidez em relação tratado com leite de Cal. No estudo, foi realizada a constatação de que os caldo com maior turbidez tratados com leite de Cal apresentavam uma concentração de fosfato residual maior. O que permite inferir que a forma de aplicação da Cal influencia sua reação com o Fósforo e os resultados do processo. [37]

Objetivando avaliar o efeito foi realizado um estudo onde foi utilizada uma solução de sacarato de Cálcio para a neutralização da acidez do Caldo (T19). A solução de CaO foi preparada na mesma concentração utilizada nos estudos anteriores 7,5 % (m/v) em meio a uma solução com 13 Brix de sacarose.

Simultaneamente foi realizado um outro tratamento nas mesmas condições (T20) porem onde a concentração de fósforo foi suplementada até 450 mg L^{-1} .

Tabela 3.20 – Respostas do Caldo Misto após a realização dos tratamentos utilizando Sacarato de Cálcio para a neutralização da acidez. O estudo anterior T14 realizado em condições semelhantes é utilizado para comparação dos resultados

		Experimento / tratamento		
		T14	T19	T20
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	450 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaO	Sacarato	Sacarato
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	489 ±2,66	461 ±2,40	470 ±2,89
	Turbidez (NTU)	87 ±3,69	66 ±2,13	46 ±1,37
	SST (%)	18,9	19,9	19,2
	POL (S)	14,2	15,1	14,6
	Cor ICUMSA	423	356	360
	Pureza (%)	75,17	75,67	76,10

A Tabela 3.20 exhibe os resultados dos dois tratamentos e o tratamento anterior T14 realizado em condições semelhantes é utilizado para comparação dos resultados.

De um modo geral todas as respostas em ambos tratamentos com Sacarato apresentaram valores mais favoráveis no tratamento do caldo com Ca(OH)₂.

Conforma relatado em [37] a utilização de Sacarato na neutralização do Caldo, a turbidez sofreu redução de 24 %.

A POL está ligeiramente mais alta em decorrência da elevação do grau *Zucker Z*^o.

A turbidez está baixa em decorrência da menor Absorbância do caldo em 420 nm.

Para neutralização do caldo, foi utilizado um volume 25 % maior de Sacarato em relação ao tratamento com CaO, apesar disso a concentração de Cálcio em ambos tratamentos apresentou redução em relação ao tratamento T14.

Em ambos tratamentos o volume de precipitado foi 10 % maior em relação ao T14, um indicativo de que houve maior precipitação de impurezas. Em decorrência da redução da Turbidez e elevação dos SST o tipo de impureza removido foi de compostos em suspensão e acrescentadas impurezas dissolvidas, recordando que um volume maior de neutralizante foi adicionado.

O procedimento de Fosfatação adicional realizado no tratamento T20 em relação ao T19 não produziu redução adicional da concentração de Cálcio, ao contrário houve um ligeiro incremento em relação a T19. Uma provável explicação para o efeito é que fosfato acima de 350 mg L^{-1} interfere na estrutura dos compostos de Fosfato de Cálcio responsáveis pela Floculação e remoção de impurezas. [36]

A média de variação de pH na etapa de decantação no Estudo de Tratamento foi de 0,33 unidades de pH. A variação de pH nesta etapa para o tratamento T19 apresentou variação de 0,22 unidades enquanto que a variação do tratamento T20 foi mais elevada de 0,45 unidades, ambas dentro do limite de 0,5 indicando um bom procedimento de Tratamento.

A neutralização do pH do Caldo com a utilização de Sacarato é positiva em relação ao procedimento realizado com Ca(OH)_2 . A suplementação de fósforo, até a concentração 450 mg L^{-1} , simultânea a neutralização com Sacarato não foi positiva.

3.5.3 Substituição Parcial do CaO – II e Sacarato

Outro estudo de substituição parcial de CaO foi realizada utilizando MgO na mesma proporção média determinada nas amostras de calcário dolomítico dos Estudos da Cal (45,47 % de CaO e 31,09 % de MgO). O MgO utilizado neste estudo corresponde a Amostra 8 avaliada no Estudo da Cal, contendo 0,55 % de CaO e 93,26 % de MgO e o CaO corresponde a amostra PA.

Foram realizados dois tratamentos com a substituição parcial de CaO por MgO, em T21 a Cal foi solubilizada em água e em T22 a solubilização foi em solução de sacarose.

O resultado da substituição parcial do CaO por MgO está exibido na Tabela 3.21 tratamentos T21 e T22. Foi utilizado um volume 70 % maior da solução de Cal para a neutralização do Caldo em relação ao tratamento T14, apesar disto a concentração de Cálcio no Caldo Clarificado foi reduzida em 37 %. Houve um aumento na concentração de Fósforo de 55 % passando de $65,9 \text{ mg L}^{-1}$ em T14 para $102,2 \text{ mg L}^{-1}$ em T21. A cinética de reação mais lenta do MgO utilizada na substituição fez com que o volume adicionado de Cal fosse maior que o esperado, o que culminou com um pH de neutralização e final acima do estipulado, pH 7,65 e 8,01 respectivamente (T21 e T22).

Tabela 3.21 – Respostas do Caldo Misto após a realização dos tratamentos utilizando CaO+MgO solubilizado em água e como Sacarato para a neutralização da acidez. O estudo anterior T14 realizado em condições semelhantes é utilizado para comparação dos resultados

Etapa / Parâmetro		Experimento / tratamento		
		T14	T21	T22
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaO	CaMgO	Sacarato CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	489 ±2,66	309 ±2,66	312 ±1,89
	Turbidez (NTU)	87 ±3,69	47 ±3,69	45 ±2,35
	SST (%)	18,9	20,0	19,8
	POL (S)	14,2	15,1	15,4
	Cor ICUMSA	423	359	506
	Pureza (%)	75,2	75,6	78,1

O volume de precipitado ficou 30 % menor com aumento nos SST.

Os resultados para Turbidez e POL foram positivos em relação ao T14.

Com relação a questão da concentração de cálcio e fósforo a substituição parcial do CaO e foi extremamente positiva, houve uma redução de 36 % na concentração de Cálcio no tratamento T21 em relação ao T14.

O tratamento T22 foi realizado nas mesmas condições do T21 com o CaO+MgO sendo adicionado na forma de Sacarato. Não foram observadas diferenças significativas nos parâmetros de resposta em relação ao tratamento T21 onde o CaO + MgO foi solubilizado em água.

A neutralização do Caldo com a substituição parcial do CaO por MgO foi extremamente positiva na redução da concentração de Cálcio, mantendo todos demais parâmetros em valores iguais ou significativamente melhores que os do tratamento de referência T14. A adição da Cal Dolomítica na forma de Sacarato não trouxe nenhuma melhora significativa, ao contrário houve a piora em alguns parâmetros.

3.5.4 Adição suplementar de Fósforo

Com objetivo de avaliar a possibilidade da remoção de Cálcio remanescente do processo de Clarificação, foi realizada a adição de 50 mg L^{-1} de Fósforo na forma de H_3PO_4 ao Caldo Clarificado e realizada a determinação, os resultados são exibidos na Tabela 3.23. Na linha T22 estão os valores de Cálcio e Fósforo encontrados no Caldo Clarificado e na linha T22b os valores após a adição do Fósforo.

Tabela 2.22 - Adição de 50 mg L^{-1} de Fósforo na forma de H_3PO_4 ao Caldo Clarificado

Tratamento	Ca (mg L^{-1})	P (mg L^{-1})
T22	313	88
T22b	292	196

A concentração de Cálcio sofreu uma redução de apenas 7 % e a de Fósforo um incremento de 222 %. A baixa redução na concentração de Cálcio pode ter sido causada pela falta do processo de decantação que fornece tempo e temperatura reacional, além de possibilitar a remoção do cálcio que eventualmente tenha sofrido ligação.

Um novo experimento de tratamento T23 foi realizado mantendo as mesmas condições anteriores porem alterando o ponto de adição do Fosfato adicional para um momento antes da adição do polímero e decantação, conforme ilustrado na Figura 3.32. A concentração de Fósforo adicionada foi de 50 mg L^{-1} na forma de H_3PO_4 .

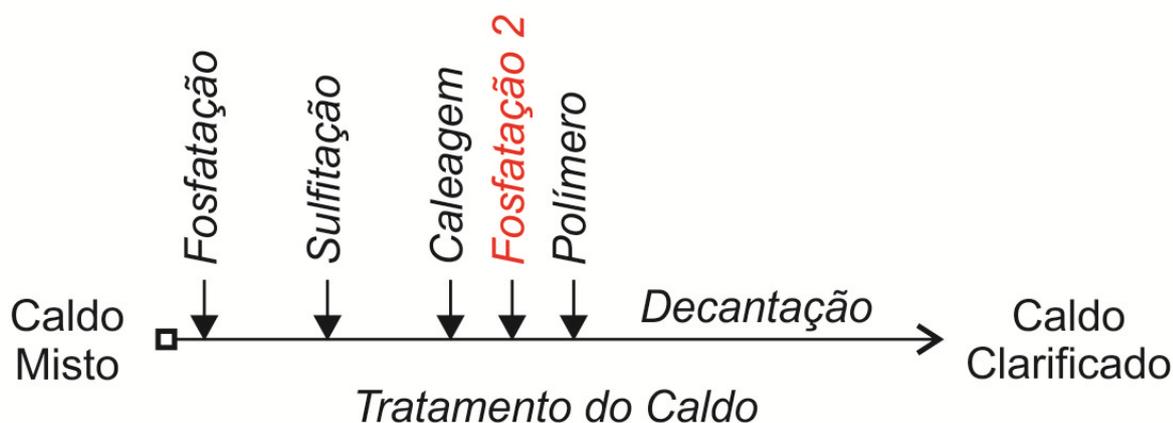


Figura 3.32 – Fosfatação 2 representa o momento, dentro do processo de Tratamento do Caldo, da adição suplementar de Fosfato.

Tabela 3.23 – Resultados do estudo de adição suplementar de Fósforo

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento		
		T14	T22	T23
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaO	Sacarato CaMgO	Sacarato CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	489 ±2,66	312 ±1,89	309 ±3,01
	Turbidez (NTU)	87 ±3,69	45 ±2,35	43 ±1,75
	SST (%)	18,9	19,8	19,0
	POL (S)	14,2	15,4	15,3
	Cor ICUMSA	423	506	482
	Pureza (%)	75,2	78,1	80,7

A adição suplementar de Fósforo antes da decantação foi ligeiramente positiva no tratamento T23 em relação ao T22, variáveis relevantes dentro do processo de remoção de impurezas como a concentração de Cálcio, turbidez e SST sofreram discreta redução conforme Tabela 3.26, a quantidade de precipitados teve um incremento de 10 % e também a pureza.

A concentração de Fósforo sofreu uma discreta redução de 88,0 para 80,5 mg L⁻¹.

A única variável com resultado desfavorável foi a cor.

Com a adição suplementar de Fósforo de 50 mg L⁻¹ a concentração do elemento no Caldo Clarificado permaneceu em apenas 80,5 mg L⁻¹ contra 65,9 mgL⁻¹ do tratamento T14.

A adição de 50 mg L⁻¹ de fósforo antes da decantação produziu um resultado ligeiramente positivo sobre a redução da concentração de Cálcio, sem prejuízo para os demais parâmetros.

3.5.5 Substituição Parcial do CaO – III

A Cal CaO + MgO composta utilizada no tratamento do Caldo utilizada nos estudos, apesar de poder apresentar concentrações de CaO e MgO idênticas a de uma Cal Dolomítica, pode apresentar desempenho diferente. O fato decorre do

processo de Calcinação, onde a temperatura de conversão para o CaO e MgO são diferentes e ocorrem simultaneamente. [25] Conforme demonstrado pela literatura o resultado é uma Cal com características que podem não ser ideais, contendo parcela dos óxidos na forma sinterizada e com cinética de reação mais lenta.

Para avaliar a hipótese foi realizado um tratamento utilizando uma Cal dolomítica. A amostra escolhida foi a AM3 (43,24/29,10) do Estudo da Cal com proporções CaO e MgO similares a Cal composta utilizada no tratamento T21.

Tabela 3.24– Resultados do estudo de Caleagem com CaO+MgO composto e Cal Dolomítica

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento		
		T14	T21	T24
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaO	Sacarato CaMgO	Sacarato CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	489 ±2,66	309 ±2,66	302 ±2,47
	Turbidez (NTU)	87 ±3,69	47 ±3,69	46 ±3,23
	SST (%)	18,9	20,0	19,5
	POL (S)	14,2	15,1	15,1
	Cor ICUMSA	423	359	523
	Pureza (%)	75,2	75,6	77,71

Os resultados obtidos entre o tratamento T21 que utilizou na Caleagem Cal composta por CaO e MgO e o T24 que utilizou Cal Dolomítica são exibidos na Tabela 2.24 e não apresentaram diferenças significativas para concentração de Cálcio, Turbidez, SST, POL, Pureza e Precipitado, a concentração de Fósforo em T24 ficou 30 % menor que em T21 e a Cor 45 % maior.

Conclue-se, que apesar das hipóteses desfavoráveis levantadas nos estudos da Cal, sobre a eficiência de uma Cal dolomítica natural em relação a sintética, as diferenças não foram significativas quando aplicadas ao tratamento efetivo do Caldo; tendo ambas apresentado desempenho similar nos parâmetros mais significativos na formação de precursores de incrustação e qualidade do Caldo.

3.5.6 Complexação com EDTA

Foi realizado estudo da redução do Cálcio residual livre do Caldo Clarificado com a utilização do complexante ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). O EDTA escolhido por sua compatibilidade alimentar e por apresentar estabilidade térmica nas condições de operação presentes no sistema de evaporação. Os complexos solúveis formados entre o Cálcio e o EDTA apresentam baixo potencial incrustante. [39, 40]

A neutralização do Caldo utilizou a Cal Dolomítica que apresentou significativa redução no Cálcio e, o pH da Caleagem foi fixado em 7,0 em função de sua cinética de reação lenta. Os resultados foram comparados com o tratamento T24 com diferença apenas no nível da Caleagem pH 7,5 (T24) x 7,0 as demais condições de tratamento são as mesmas.

Uma massa de EDTA Dissódico equivalente a $5,6 \text{ mMol L}^{-1}$ foi adicionada a 300 mL de Caldo Clarificado sobrenadante. Esta massa é suficiente para complexar 225 mg de Cálcio. O EDTA foi solubilizado em 50 mL do próprio Caldo que então foi adicionado ao restante sob agitação magnética, o ponto de adição dentro do Ciclo de Tratamento é demonstrado na pela Figura 3.33.

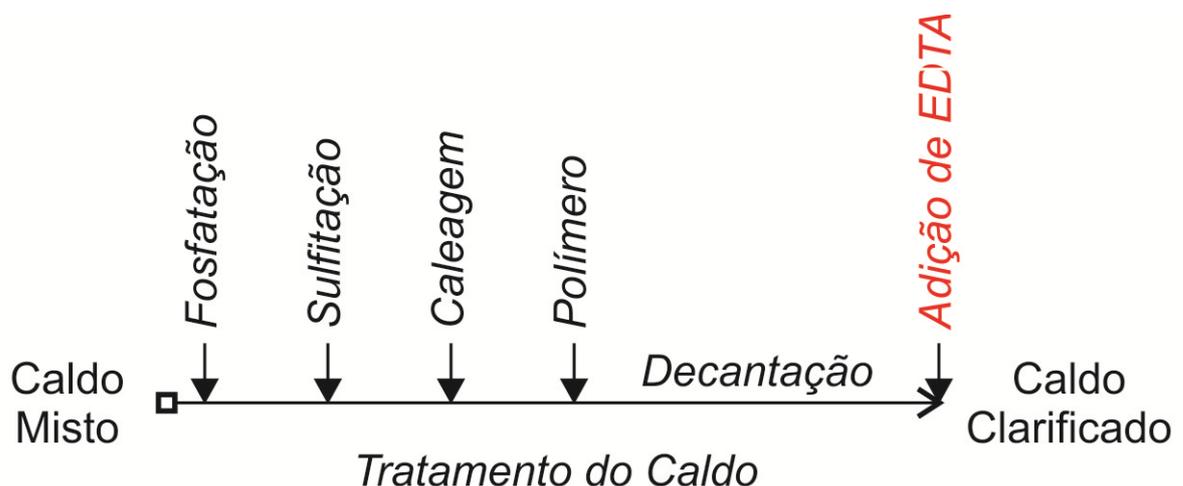


Figura 3.33 – Ponto, dentro do processo de Tratamento do Caldo, da adição do EDTA.

Foi retirada uma alíquota do Caldo previamente a adição do EDTA para a análise de Cálcio e Fósforo, os resultados analíticos de ambos são exibidos na Tabela 3.25.

Tabela 3.25 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de EDTA ao Caldo sobrenadante Clarificado. O tratamento T25a corresponde a análise de Ca e P antes da adição do EDTA e o T25b após. O tratamento T24 foi adicionado para comparação dos resultados, com excessão do nível da Caleagem pH 7,5 (T24) x 7,0 as demais condições de tratamento são as mesmas

Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento			
	T24	T25a	T25b	
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	302 ±2,47	273,7 ±1,85	228,8 ±1,50
	Turbidez (NTU)	46 ±3,23	-*	52
	SST (%)	19,5	-*	19,25
	POL (S)	15,1	-*	14,6
	Cor ICUMSA	523	-*	424
	Pureza (%)	77,71	-*	75,89

*Análise não realizada

A adição de EDTA dissódico ao Caldo Clarificado produziu uma redução de 16 % na concentração de Cálcio, valor significativo. Caso o único metal presente no Caldo fosse o Cálcio o valor esperado seria em torno de 82 %. A diferença provavelmente tem como causa o consumo do complexante com outros metais presentes, como Mg, Fe, Al principalmente.

Os parâmetros de POL e SST sofreram uma ligeira redução, já a Turbidez sofreu um ligeiro incremento em relação ao tratamento T24.

Após a adição do EDTA houve redução no pH do Caldo de 7,45 para 5,40 e, também foi observado redução significativa em sua coloração.

A redução do pH não é desejável para o Caldo o que elevaria a hidrólise da Sacarose, portanto um novo estudo para remoção do Cálcio residual do Caldo Clarificado foi realizado com a utilização de EDTA tetrassódico na mesma proporção. Os resultados são exibidos na Tabela 3.26.

A adição de EDTA tetrassódico ao Caldo Clarificado produziu uma redução de 18 % na concentração de Cálcio, valor significativo e similar ao obtido com o EDTA dissódico.

Os parâmetros de POL, Cor, Turbidez, SST apresentaram as mesmas variações verificadas entre os tratamentos T24 e T25.

Tabela 3.26 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de EDTA ao Caldo sobrenadante Clarificado. O tratamento T26a corresponde a análise de Ca e P antes da adição do EDTA e o T26b após. O tratamento T24 foi adicionado para comparação dos resultados, com excessão do nível da Caleagem pH 7,5 (T24) x 7,0 as demais condições de tratamento são as mesmas

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento		
		T24	T26a	T26b
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	302 ±2,47	288,9 ±1,64	236,2 ±1,33
	Turbidez (NTU)	46 ±3,23	-*	65 ±2,45
	SST (%)	19,5	-*	19,5
	POL (S)	15,1	-*	14,2
	Cor ICUMSA	523	-*	379
	Pureza (%)	77,71	-*	72,68

*Análise não realizada

Após a adição do EDTA tetrassódico o pH do Caldo sofreu apenas variação de 7,52 para 7,30, valor aceitável.

A redução da Cor e elevação da Turbidez nos tratamentos T25 e T26 com o uso do EDTA provavelmente está ligado a complexação de ferro do Caldo.

3.5.7 Complexação com Hexametáfosfato de Sódio (SHMP)

Outro complexante testado foi o hexametáfosfato de sódio (SHMP, do inglês “*sodium hexametaphosphate*”), uma de suas aplicações comerciais é na saúde bucal de animais. O SHMP complexa o Cálcio presente nos depósitos dentários tornando-o solúvel evitando e eliminando o tártaro. O SHMP também é utilizado como aditivo alimentar com a função emulsificante.

O SHMP é estável termicamente, sendo seu ponto de fusão de 628 °C.

As condições de execução do ensaio foram as mesmas das do EDTA, a neutralização do Caldo utilizou a Cal Dolomítica e o pH da Caleagem foi fixado em 7,0. Uma massa de SHMP equivalente a $5,6 \text{ m Mol L}^{-1}$ foi adicionada a 300 mL de Caldo Clarificado sobrenadante.

Os resultados estão exibidos na Tabela 3.27 e foram comparados com o tratamento T24 e T26.

Tabela 3.27 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de SHMP ao Caldo sobrenadante Clarificado. O tratamento T27a corresponde a análise de Ca e P antes da adição do SHMP e o T27b após. O tratamento T24 foi adicionado para comparação dos resultados, com excessão do nível da Caleagem pH 7,5 (T24) x 7,0 as demais condições de tratamento são as mesmas

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento			
		T24	T26b	T27a	T27b
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}
Respostas	Ca (mg L^{-1})	$302 \pm 2,47$	$236,2 \pm 1,33$	$266 \pm 1,50$	$205 \pm 1,23$
	Turbidez (NTU)	$46 \pm 3,23$	$65 \pm 2,45$	-*	$106 \pm 2,75$
	SST (%)	19,5	19,5	-*	20,0
	POL (S)	15,1	14,2	-*	14,3
	Cor ICUMSA	523	379	-*	365
	Pureza (%)	77,71	72,68	-*	71,42

*Análise não realizada

A adição de SHMP ao Caldo Clarificado produziu uma redução de 23 % na concentração de Cálcio, valor significativamente maior ao obtido com o EDTA dissódico.

Os parâmetros de SST e POL permaneceram compatíveis com os do tratamento T24 e T26. Houve uma elevação significativa na turbidez e redução expressiva na Cor.

Após a adição do SHMP houve redução no pH do Caldo de 7,75 para 5,47. A coloração sofreu uma redução mais expressiva que a observada com EDTA.

Houve um aumento expressivo de 114 % na concentração de fósforo em relação a concentração no Caldo antes adição do SHMP. A concentração de fósforo era de $93,9 \text{ mg L}^{-1}$, similar a média dos demais tratamentos, e passou a $200,9 \text{ mg L}^{-1}$.

Ocorreu precipitação de um composto de cor clara e volume equivalente a 8,8 % do Caldo. A precipitação no tratamento de Caldo havia sido de 10,8 %, dentro da média para os tratamentos com Cal Dolomítica, se somada a este valor adicional após a adição do SHMP o valor atinge 19,6 %, o maior entre todos os tratamentos realizados.

Como não houve redução nos SST e a Turbidez aumentou, é provável que além da remoção do Cálcio tenha havido uma substituição nas impurezas suspensas.

Diante da redução do pH não é desejável para o Caldo o que pode elevar a hidrólise da Sacarose durante as demais etapas do processo e a elevação significativa na concentração de fósforo, que dependendo da forma pode ser precursor de incrustações, a estratégia da utilização do SHMP com objetivo da redução de precursores de incrustação não foi positiva.

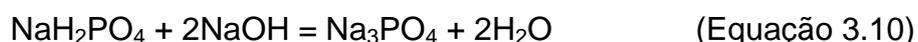
3.5.8 Complexação com Fosfato Mono e Trissódico (MFS e TFS) – I

Um novo ensaio foi realizado com o complexante Fosfato Trissódico (TSP, do inglês "*trisodium phosphate*"), o composto é utilizado como aditivo alimentar nas funções de emulsificante / espessante, agente tamponante e quelante de íons metálicos e, Fosfato Monossódico (MSP, do inglês, "*monosodium phosphate*").

O TSP alcaliniza a solução devido à formação de hidróxido decorrente da hidrólise do fosfato conforme Equação 3.9.



Para minimizar a variação de pH, conjuntamente ao TSP foi adicionado MSP que apresenta caráter ácido em solução. Assim o hidróxido produzido pelo TSP reage com o íon H⁺ do MSP produzindo H₂O em um sistema tampão, conforme Equação 3.10.



As condições de execução do ensaio foram as mesmas do estudo com EDTA e SHMP, a neutralização do Caldo utilizou a Cal Dolomítica e o pH da Caleagem foi

fixado em 7,0. Uma massa de TSP equivalente a $5,6 \text{ mMol L}^{-1}$ foi adicionada a 300 mL de Caldo Clarificado sobrenadante.

Os resultados estão exibidos na Tabela 3.28 e foram comparados com o tratamento T24 e T26.

Tabela 3.28 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de TSP + MSP ao Caldo sobrenadante Clarificado. O tratamento T28a corresponde a análise de Ca e P antes da adição do TSP + MSP e o T28b após. O tratamento T24 (tratamento padrão) e T26b (tratamento padrão + adição de EDTA) foram adicionados para comparação dos resultados

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento			
		T24	T26b	T28a	T28b
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}	350 mg L^{-1}
	Sulfatação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}
Respostas	Ca (mg L^{-1})	$302 \pm 2,47$	$236,2 \pm 1,33$	$316 \pm 2,63$	$273 \pm 1,85$
	Turbidez (NTU)	$46 \pm 3,23$	$65 \pm 2,45$	-	$59 \pm 1,85$
	SST (%)	19,5	19,5	-	19,5
	POL (S)	15,1	14,2	-	13,7
	Cor ICUMSA	523	379	-	473
	Pureza (%)	77,71	72,68	-	70,16

A adição de TSP + MSP ao Caldo Clarificado produziu uma redução de 14 % na concentração de Cálcio, valor significativo e ligeiramente inferior ao obtido com o EDTA tetrassódico.

Os parâmetros de Turbidez e SST permaneceram compatíveis com os do tratamento T24.

A Cor ficou mais próxima a T26 e melhor que T24.

POL e Pureza sofreram uma ligeira redução em relação a T24 e T26.

Houve um aumento expressivo de 108 % na concentração de fósforo em relação a concentração no Caldo antes adição de TSP + MSP. A concentração de fósforo era de $114,0 \text{ mg L}^{-1}$, similar a média dos demais tratamentos, e passou a $237,9 \text{ mg L}^{-1}$.

Após a adição de TSP + MSP o pH do Caldo sofreu apenas variação de 7,19 para 6,90, valor aceitável, indicando que a estratégia do sistema tampão é adequada.

3.5.9 Complexação com Fosfato Mono e Trissódico (MFS e TFS) - II

Um estudo adicional de Tratamento utilizando TSP + MSP foi realizado suprimindo o procedimento de Fosfatação do tratamento padrão e adicionando o Complexante entre a Caleagem e a adição do polímero floculante conforme ilustrado na Figura 3.34.

A ideia por traz do estudo leva em consideração o incremento de fósforo residual do estudo anterior e a viabilidade de fornecer mais tempo para a precipitação de compostos formados.

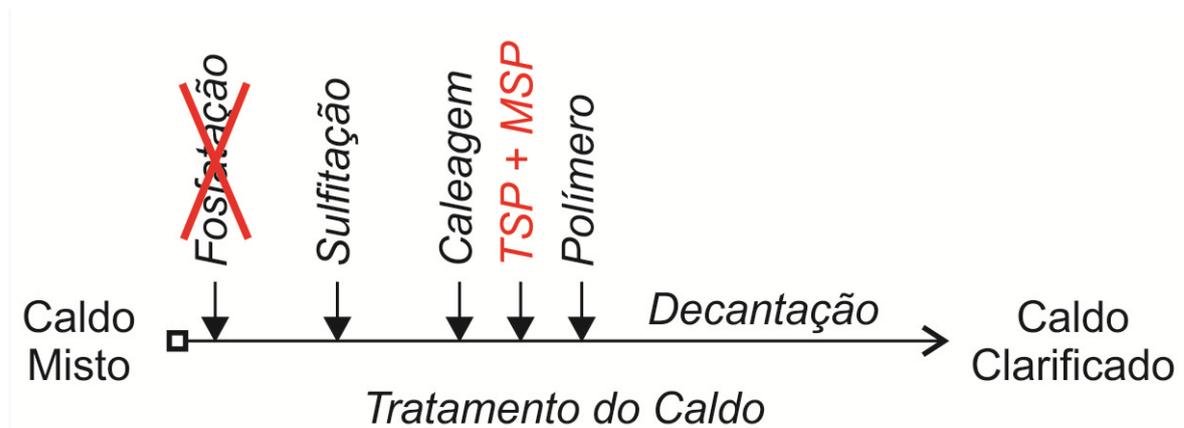


Figura 3.34 – Sequência de operações do processo de Tratamento do Caldo, com destaque para o ponto da adição do Complexante

As condições de execução do ensaio foram as mesmas do estudo com TSP + MSP, com exceção da supressão da Fosfatação inicial, a neutralização do Caldo utilizou a Cal Dolomítica e o pH da Caleagem foi fixado em 7,0. Uma massa de TSP equivalente a $5,6 \text{ mMol L}^{-1}$ foi adicionada a 300 mL de Caldo Clarificado sobrenadante.

Os resultados estão exibidos na Tabela 3.29 e foram comparados com o tratamento T24 e T28b.

Os resultados obtidos no tratamento T29 foram ligeiramente positivos em relação ao T28 praticamente em todos os parâmetros: cálcio, fósforo ($237,9 \times 105,3 \text{ mgL}^{-1}$), SST, Cor, Pureza, Precipitado ($9,5 \times 14,3 \text{ mL}$) apenas a turbidez teve seu valor elevado.

O pH do Caldo neutralizado em 7,00 ao final da Clarificação sofreu variação para apenas 7,40, valor aceitável.

Tabela 3.29 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de TSP + MSP ao Caldo. Os resultados referentes ao tratamento T28b correspondem a adição do TSP + MSP após a Clarificação, no T29 o TSP + MSP foi adicionado após a Caleagem e antes da adição do polímero Floculante

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento	
		T28b	T29
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	273 ±1,85	271 ±1,85
	Turbidez (NTU)	59 ±1,85	101 ±1,85
	SST (%)	19,5	19,0
	POL (S)	13,7	14,1
	Cor ICUMSA	473	384
	Pureza (%)	70,16	74,01

Portanto a estratégia de supressão da fosfatação e adição do complexante antes do procedimento de decantação foi a mais adequada para o TSP + MSP.

A Tabela 3.30 exibe a comparação dos resultados mais promissores obtidos nos estudos de redução da concentração de Cálcio por complexação.

Tabela 3.30 – Resultados do estudo de Caleagem com Cal Dolomítica e adição de Complexantes: EDTA Tetrassódico (T26) e TSP + MSP (T29)

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento		
		T24	T26	T29
Variáveis independentes	Fosfatação	350 mg L ⁻¹	350 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	302 ±2,47	236,2 ±1,33	271 ±1,85
	Turbidez (NTU)	46 ±3,23	65 ±2,45	101 ±1,85
	SST (%)	19,5	19,5	19,0
	POL (S)	15,1	14,2	14,1
	Cor ICUMSA	523	379	384
	Pureza (%)	77,71	72,68	74,01

O tratamento T26 representa o estudo realizado com EDTA Tetrassódico e o T29 com TSP + MSP.

Os dois estudos resultaram na redução significativa de 21,8 % e 10,3 % respectivamente de Cálcio no Caldo Clarificado em relação ao tratamento padrão T24 realizado utilizando Cal Dolomítica.

Demais parâmetros do Caldo mantiveram-se em valores próximos.

A Figura 3.35 ilustra graficamente os resultados obtidos.

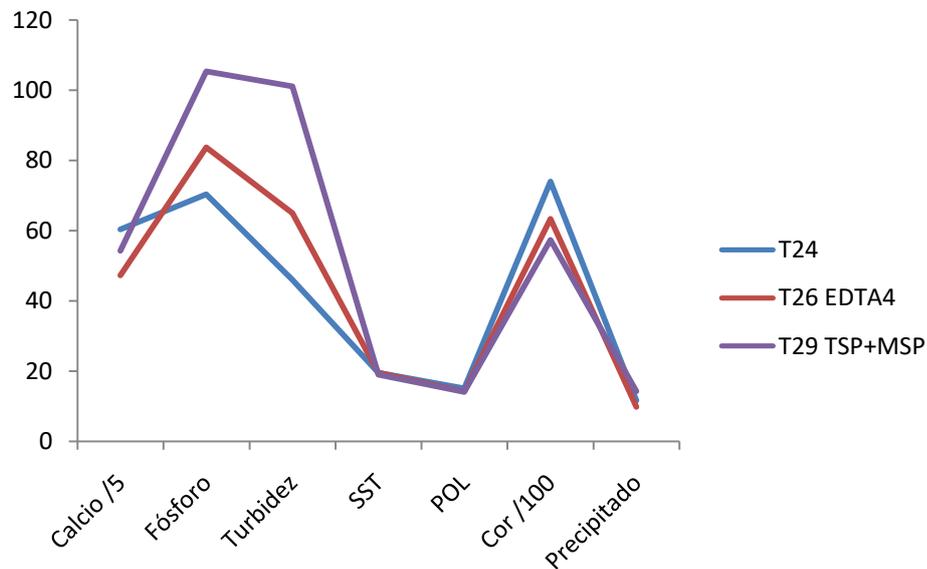


Figura 3.35 – Parâmetros obtidos para os Caldos Clarificados submetidos aos tratamentos T24, T26 e T29 no estudo de Complexação

3.6 Formação de Incrustações

Avaliação do potencial incrustante de caldos tratados pelo procedimento padrão e pelas metodologias mais promissoras para sua redução obtidas no estudo de tratamento do caldo.

Os detalhes dos tratamentos aplicados aos caldos são descritos abaixo.

Tratamentos do Caldo estudo de Incrustação (TCI)

TCI1 – Fosfatação até 350 mg L^{-1} , sulfitação até pH 3,8, caleagem com CaO até 7,0 e decantação com $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de polímero floculante (tratamento T12)

TCI2 - Fosfatação até 350 mg L⁻¹, sulfitação até pH 3,8, caleagem com CaMgO até 7,0 e decantação com 4,0 mg L⁻¹ de polímero floculante

TCI3 - Fosfatação até 350 mg L⁻¹, sulfitação até pH 3,8, caleagem com CaO até 7,0 e decantação com 4,0 mg L⁻¹ de polímero floculante, adição de EDTA Tetrasódico ao Caldo Clarificado (T26b)

TCI4 - Sulfitação até pH 3,8, caleagem com CaO até 7,0, Fosfato Trissódico + Fosfato Monossódico e decantação com 4,0 mg L⁻¹ de polímero floculante (T29)

3.6.1 Análise do Caldo tratado

A Tabela 3.31 exibe os resultados dos parâmetros analíticos do caldo bruto antes do tratamento e a Tabela 3.32 após cada tratamento, antes de sua inserção no simulador de incrustação.

Tabela 3.31 – Valores dos parâmetros do Caldo Misto antes da realização dos tratamentos

Parâmetro	Valor
pH	5,33 ±0,2
SST (%)	13,2 ±0,17
POL (S)	8,35 ±0,043
Resíduo (% Vol)	-
Turbidez (NTU)	6770 ±76
Ca (mg L ⁻¹)	513 ± 7,3
P (mg L ⁻¹)	453 ±3,7
T °C	26 ±0,5
Cor ICUMSA	585 ±16
Dens (g mL ⁻¹)	1,0542 ±0,004
Pureza (%)	63,29 ±5,14

O caldo misto responsável pelas incrustações sofreu a sequencia de tratamento padrão, os procedimentos de fosfatação e caleagem foram diferenciados em cada tratamento de acordo com o indicado para TCI1 – 4, a sulfitação foi realizada até pH 3,8 utilizando ácido sulfuroso, foi utilizado 4mg L⁻¹ de polímero floculante. Todas as etapas do tratamento foram realizada na temperatura de 65° C, a decantação ocorreu em 98° C por 2 horas, sendo todo precipitado eliminado do caldo.

Tabela 3.32 – Características do caldo após a realização dos tratamentos

	Etapa / Parâmetro	Experimento / tratamento			
		TCI1	TCI2	TCI3	TCI4
Variáveis independentes	Fosfatação	-	-	-	-
	Sulfitação	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8	Até pH 3,8
	Caleagem	CaO	CaMgO	CaMgO	CaMgO
	Decantação	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹	4mg L ⁻¹
Respostas	Ca (mg L ⁻¹)	464,3 ±3,66	289,8 ±2,34	203,5 ±2,00	191,0 ±1,80
	Turbidez (NTU)	130 ±3,35	175 ±1,79	170 ±1,35	104 ±2,05
	SST (%)	13,4	13,0	13,4	13,0
	POL (S)	9210	8649	8635	8937
	Cor ICUMSA	692	497	476	363
	Pureza (%)	68,73	66,53	64,44	68,74

Os estudos iniciaram com 10 litros de caldo de cana, durante o processo de tratamento foram adicionados em média 0,5 litros de soluções, removidos 0,4 litros de precipitados. Houve evaporação durante a etapa aquecida de tratamento do caldo com duração de 4,5 horas e no sistema de incrustação por 6 horas. Ao final o volume de caldo remanescente foi de aproximadamente 70 % do inicial.

3.6.2 Massa incrustada

A Tabela 3.36 exhibe os resultados dos ensaios gravimétricos realizados nos corpos de prova para o ensaio TCI1 antes do ensaio, após 6 horas de exposição ao caldo tratado, após solubilização com água e após limpeza com solução de HCl 5 % (v/v). A relação entre as condições (ex.: Limpo/Incrustado) foi realizada pela subtração de massas.

Os resultados de massa exibidos na Tabela 3.33 demonstram que a incrustação por compostos solúveis e insolúveis em água teve maior extensão nos corpos de prova de cobre seguido pelos de inox e aço carbono. Os corpos de prova de aço carbono após o procedimento de limpeza com água tiveram sua massa reduzida em relação a inicial. Se considerado o valor perdido por corrosão nos corpos de prova em aço carbono, a massa incrustada assume valores similares a dos corpos de prova em cobre.

A perda de massa sofrida pelos corpos de prova de aço carbono representa o processo de corrosão por reação química descrita nos processos de formação de incrustação. A superfície reagiu com os produtos da solução em uma reação eletroquímica de oxiredução. Os produtos produzidos nesta reação se desprenderam das superfícies dos corpos de prova e foram transportados pela solução de caldo, tendo assim o potencial de aderir em outras superfícies.

Tabela 3.33 – Massa em gramas dos corpos de prova limpos, após o ensaio de incrustação e após a lavagem com água – TCl1.

	Aço Carbono	Cobre	Inox
Limpo	25,2969 ± 0,2218 g	31,6797 ± 0,1914 g	25,7073 ± 0,2014 g
Incrustado	25,3027 ± 0,2250 g	31,6918 ± 0,1873 g	25,7164 ± 0,2005 g
Lavado(H ₂ O)	25,2898 ± 0,2244 g	31,6814 ± 0,1907 g	25,7085 ± 0,2011 g
Lavado(HCl)	25,2436 ± 0,2180 g	31,6780 ± 0,1913 g	25,7067 ± 0,2013 g
Limpo/Incrustado	0,0058 g	0,0120 g	0,0091 g
Limpo/Lavado(H ₂ O)	-0,0071 g	0,0016 g	0,0012 g
Limpo/ Lavado (HCl)	-0,0533 g	-0,0018 g	-0,0006 g

A informação na Tabela 4 “limpo (HCl)” corresponde a massa dos corpos de prova após sua limpeza final utilizando solução ácida a 5 % (v/v) de HCl. Se não houvesse ocorrido nenhuma reação as massas deveriam ser as mesmas que as informadas na linha “limpo” inicial, porém como descrito, os corpos de prova de aço carbono sofreram corrosão durante o ensaio, o que pode ter ocorrido também em menor escala com os demais e, a limpeza ácida final também removeu material.

A Figura 3.41 permite uma melhor visualização da relação na variação das massas dos corpos de prova ao longo do ensaio.

O corpo de prova de cobre sofreu uma agregação de incrustação solúvel+insolúvel média 2,07x maior que o de aço carbono e 1,32x maior que o de inox. O corpo de prova de aço carbono após a limpeza com água apresentou uma perda de massa 5,75x maior que o de inox, correspondendo a 0,03 % de sua massa original.

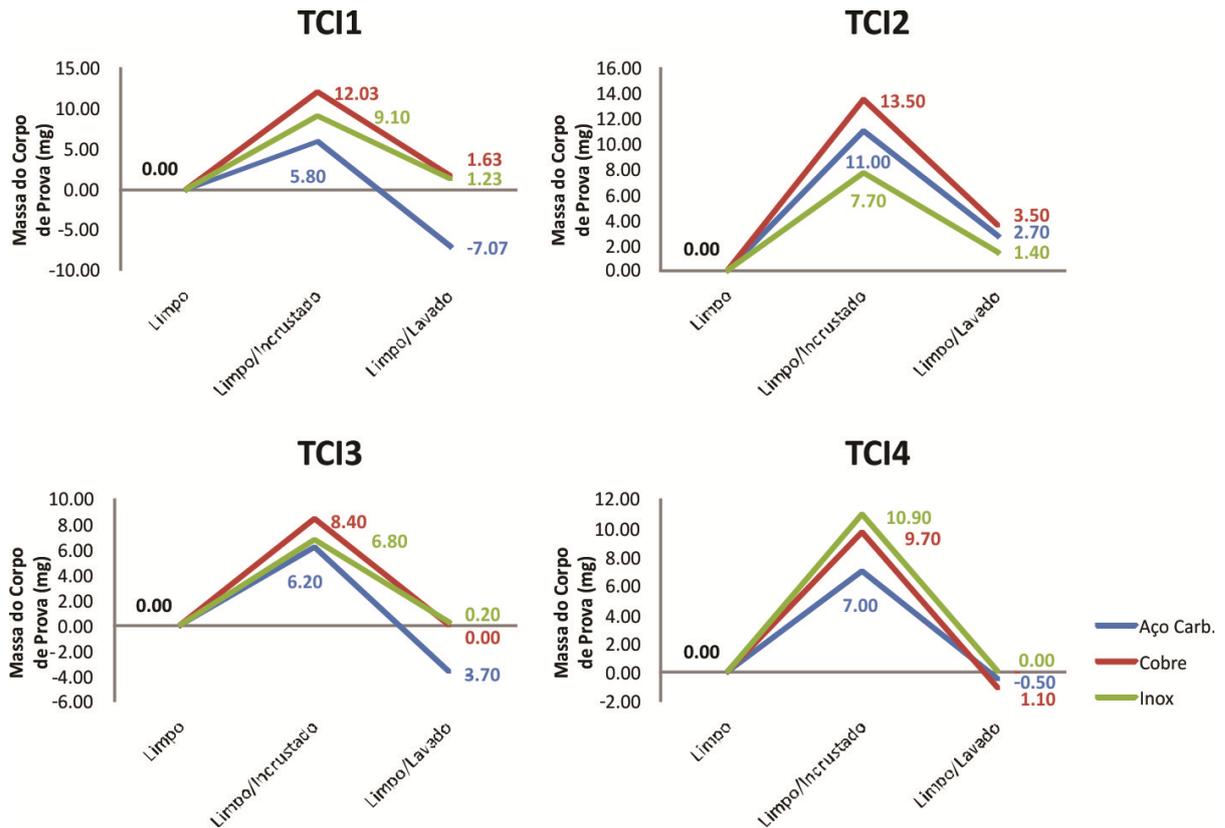


Figura 3.41 – Variação de massa em miligramas nos corpos de prova nos ensaios de incrustação. A massa inicial dos corpos de prova foi tarada

A Tabela 3.34 exibe os resultados de incrustação e após a lavagem com água dos ensaios gravimétricos de todos os tratamentos nos corpos de prova.

Tabela 3.34 – Massas após o ensaio de incrustação e após a lavagem com água

	Aço Carbono	Cobre	Inox
Limpo/Incrustado TCI1	0,0058 g	0,0120 g	0,0091 g
Limpo/Incrustado TCI2	0,0110 g	0,0135 g	0,0077 g
Limpo/Incrustado TCI3	0,0062 g	0,0084 g	0,0068 g
Limpo/Incrustado TCI4	0,0070 g	0,0097 g	0,0109 g
Limpo/Lavado(H ₂ O) TCI1	-0,0071 g	0,0016 g	0,0012 g
Limpo/Lavado(H ₂ O) TCI2	0,0027 g	0,0035 g	0,0014 g
Limpo/Lavado(H ₂ O) TCI3	-0,0037 g	0,0000 g	0,0002 g
Limpo/Lavado(H ₂ O) TCI4	-0,0005 g	-0,0011 g	0,0000 g

Os corpos de prova em aço carbono em TCI1 e em menor grau em TCI3 sofreram perda de massa. Uma provável explicação para o efeito está no pH final do caldo que em TCI1 e TCI3 ficou respectivamente em 6,95 e 6,98, enquanto que em TCI2 e TCI4 ficou em 7,57 e 7,35. A redução do pH em TCI1 ocorreu naturalmente

durante a etapa de decantação já em TCI3 o pH foi reduzido em decorrência da adição do EDTA. O pH mais baixo em TCI1 e 3 pode ter colaborado para reações de corrosão dos corpos de prova em aço carbono com maior potencial de oxidação que os demais.

Não foi observado agregação de incrustação insolúvel no caldo tratado em TCI3 em nenhum dos conjuntos de corpos de prova. Isto demonstrou a efetividade da utilização do EDTA no tratamento do caldo, porém o pH ligeiramente ácido provocou corrosão.

Os melhores indicadores para o caldo tratado foram obtidos em TCI4 em relação a todos os demais tratamentos, inclusive TCI3 com EDTA. Como em TCI3 não foi observado resíduo insolúvel de incrustação e a corrosão em todos os corpos de prova foi mínima. O único parâmetro com valor superior foi o fósforo que apresentou concentração de 120.5 contra 83.5 mg L⁻¹ de TCI3 decorrente do uso dos complexantes a base de fosfato. O volume de precipitados produzidos foi 76 % maior que em TCI2, tratamento que não utilizou fosfatos complexantes. Valores significativamente inferiores para cor, turbidez e SST e superiores para pureza e POL comprovam a eficiência do tratamento.

3.6.3 Composição elementar

A Tabela 3.35 exibe as concentrações de cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, ferro e alumínio encontradas nas incrustações insolúveis dos corpos de prova em cobre.

Tabela 3.35 - Concentração de Ca, Mg, P, S, Fe e Al nos resíduos de incrustação insolúveis presentes nos corpos de prova de cobre

Tratamento	Ca	Mg	P	S	Si	Fe	Al
	----- g kg ⁻¹ -----						
TCI1	783 ±17	50,8 ±3,6	633,3 ±25,4	193,2 ±4,7	465,9 ±23,0	169,8 ±3,4	55,8 ±0,9
TCI2	0 ±0	80,3 ±2,5	167,7 ±11,2	109,8 ±2,2	210,5 ±7,9	121,8 ±1,7	8,7 ±0,4
TCI3	0 ±0	25,4 ±1,2	93,9 ±5,5	42,3 ±0,4	287,1 ±9,9	891,9 ±31,1	37,4 ±1,6
TCI4	9,2 ±1	52,6 ±2,0	268 ±7,8	44 ±1,1	138,4 ±5,6	1517 ±47,4	8,2 ±0,3

Todos os resultados apresentados na Tabela 6 para o elemento Fe podem estar comprometidos devido ao procedimento para obtenção das amostras dos corpos de prova com HCl.

Como já havia sido verificado nas avaliações por massa, os tratamentos que produziram menor agregação nos corpos de prova foram o TCI3 e TCI4. Na análise elementar essa tendência se manteve, com a presença de menores concentrações em todos os elementos avaliados. Entre os dois tratamentos TCI4 foi o que apresentou menor concentração elementar, com exceção do fósforo devido aos insumos utilizados no tratamento do caldo.

O tratamento de caldo TCI1 convencional de referência manteve em solução 464,3 mg L⁻¹ de cálcio contra 227,7 mg L⁻¹ de média dos demais, este indicativo de impureza se refletiu na incrustação dos corpos de prova em que a concentração para todos elementos apresentaram valores dobrados. Este fato demonstra que a concentração de cálcio no caldo está diretamente ligada a extensão da incrustação.

3.6.4 Estudo da Inibição

A estratégia de utilizar um inibidor fosfatado em um primeiro momento pode parecer controversa, uma vez que os compostos fosfatados encontram-se entre os principais incrustantes.

Para tentar compreender o efeito do inibidor sobre a formação das incrustações foi realizada uma simulação no aplicativo Visual MINTEQ com objetivo de determinar as espécies formadas com e sem sua aplicação ao caldo.

Utilizando a concentração dos elementos presentes naturalmente no caldo e a concentração dos elementos utilizados nos tratamento foi realizada a previsão das espécies possivelmente produzidas, os índices de saturação e a concentração dos elementos remanescentes em solução.

Foram utilizados os dados do tratamento T14 (tratamento convencional utilizado para comparação nos estudos de tratamento do caldo com complexantes, fosfatação adicional de 50 mg L⁻¹, sulfitação até pH 3,8, caleagem calcítica até pH 7,5 e precipitação com 2 mg L⁻¹ de polímero) e T29 (tratamento sem fosfatação adicional inicial, sulfitação até pH 3,8, caleagem dolomítica até pH 7,5, adição do tampão de fosfato complexante e precipitação com 2 mg L⁻¹ de polímero).

O valor para o pH na simulação, tal qual nos experimentos, foi fixado em 7,5 e a temperatura utilizada foi de 90° C, a média de operação dos evaporadores.

Tabela 3.36 – índice de saturação dos compostos produzidos que apresentam concentração acima do limite de solubilidade

Mineral	Índice de Saturação %	
	T14	T29
Aragonite	1.284	0.751
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am1)	6.872	6.771
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am2)	9.402	9.301
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	5.651	5.55
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O(s)	12.458	12.59
CaCO ₃ xH ₂ O(s)	0.678	0.144
CaHPO ₄ (s)	1.096	1.333
CaHPO ₄ :2H ₂ O(s)	1.066	1.3
Calcite	1.389	0.857
CaSO ₃ :0.5H ₂ O(s)	1.107	0.947
Dolomite (disordered)	1.916	1.303
Dolomite (ordered)	2.249	1.637
Huntite	0.575	0
Hydroxyapatite	18.387	17.948
Mg ₃ (PO ₄) ₂ (s)	0	1.119
MgHPO ₄ :3H ₂ O(s)	0.352	1.038
Vaterite	0.964	0.432
Totais	62.877	40.450

A Tabela 3.36 exhibe o valor do índice de saturação para os compostos produzidos que apresentam concentração acima do limite de solubilidade. É possível perceber redução no índice de saturação entre o tratamento T14 para o T29 em praticamente todos os compostos, total de -36 %.

Tabela 3.37 – Concentração total de íons presentes nas soluções T14 e T29 após o tratamento

Componente	Concentração Total mmol L ⁻¹	
	T14	T29
Ca ⁺²	65.484	30.444
Mg ⁺²	66.681	31.184
PO ₄ ⁻³	15.839	27.268
SO ₃ ⁻²	38.021	56.427
CO ₃ ⁻²	0.331	0.482
Totais	186.025	145.323

A Tabela 3.37 exhibe o valor da concentração total dos íons, onde é possível perceber uma expressiva redução (53 %) na concentração de cálcio e magnésio na solução entre o tratamento T14 para o T29, decorrente da ação do complexante fosfatado. No tratamento do caldo a adição do complexante foi realizada antes do processo de decantação com duração de duas horas, o que forneceu tempo para que os compostos formados pudessem decantar e serem removidos do caldo.

Os gráficos na Figura 3.42 e 3.43 exibem a previsão da concentração de compostos solúveis e precipitados de cálcio e magnésio presentes nos caldos tratados T14 e T29 em função do pH.

Considerando a concentração dos compostos solúveis na faixa de pH 7 – 7,5 em T14 é possível notar que o fosfato bicálcio, que apresenta solubilidade de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ (20° C) apresenta maior concentração, seguido do fosfato de dimagnésio, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, sulfato de magnésio e carbonato de magnésio. Em relação aos compostos precipitados, o composto com maior índice de saturação é o da hidroxiapatita (hidroxifosfato de cálcio $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) com índice de saturação de 16 % com proporção molar Cálcio / Fósforo igual a 1,67 e solubilidade de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (20° C), seguida da fosfato octacálcico ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e fosfato tricálcico com três formas ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

A distribuição da concentração dos compostos solúveis na faixa de pH 7 – 7,5 em T29 é similar a T14. Houve um ligeiro aumento na concentração do fosfato bicálcio e incremento significativo na concentração de fosfato dimagnésio, variação explicada pela adição do inibidor fosfatado e neutralização da acidez do caldo realizada com cal dolomítica. Em relação aos compostos precipitados a distribuição foi a mesma encontrada em T14.

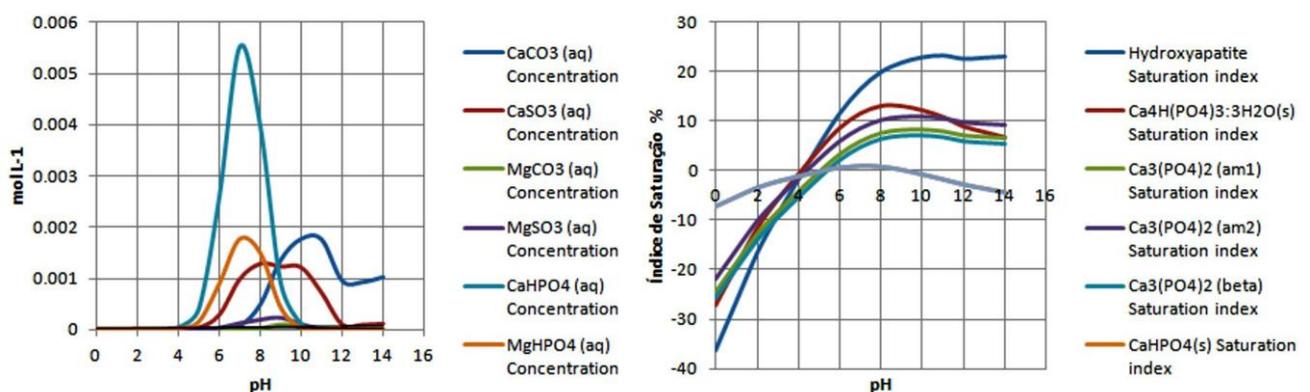


Figura 3.42 - Gráfico de espécie em função da concentração de elementos, índice de saturação e pH referente ao tratamento T14

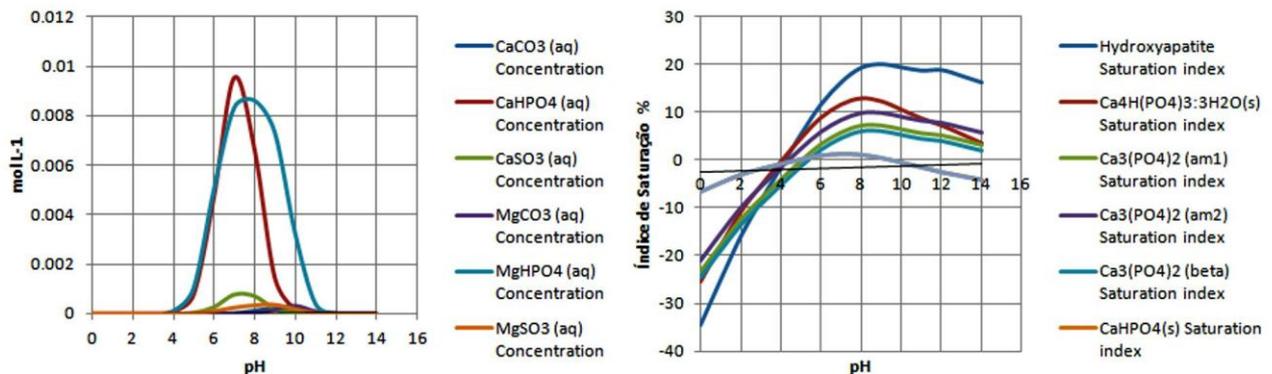


Figura 3.43 - Gráfico de espécie em função da concentração de elementos, índice de saturação e pH referente ao tratamento T29

A inibição dos processos de incrustação pelos polifosfatos ocorre por dois meios: complexação de metais como cálcio, magnésio, ferro e manganês e em concentrações sub-estiquiométrica como modificadores da geometria cristalina.

A condensação do polifosfato que dá origem a ligação O-P(O)₃ é a responsável pela sua funcionalidade anti-incrustante.

Outro sinônimo do efeito da utilização de concentrações sub-estequiométricas dos polifosfatos na inibição da formação de incrustações por soluções saturadas é conhecido na literatura como fenômeno do efeito limiar.

O efeito consiste na adesão do agente inibidor na face do cristal em crescimento interferindo com sua morfologia. Isto previne ou retarda o crescimento do cristal e agregação. O resultado é um composto não incrustante amorfo e de fácil eliminação. [40, 41]

De acordo com Saji, V.S. et all [41] o efeito de inibição do crescimento do cristal é baseado no efeito cinético e não no termodinâmico. As dimensões moleculares das cadeias de polifosfatos são similares as redes de calcita. Assim, durante a formação inicial dos cristais de carbonato de cálcio em uma solução supersaturada, as moléculas de polifosfato podem ser adsorvidas em suas superfícies devido a grande similaridade entre as estruturas.

A Figura 3.44 demonstra a inibição do crescimento cristalino pelo efeito limiar, onde um inibidor polimérico adere a superfície dos cristais em seus centros ativos.

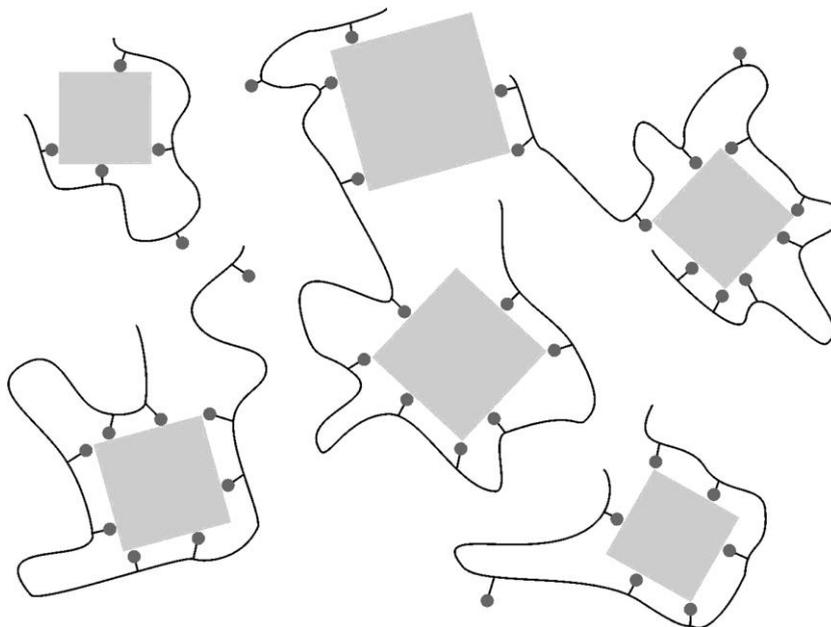


Figura 3.44 - Inibidor aderido a superfície dos cristais em crescimento com a ocupação dos centros ativos. (Cooper et al., 1979; Reddy; Hoch, 2001; Ketrane et al., 2009)

A Figura 3.45, obtida por Zotzmann et al. [42], exibe o efeito da ação do inibidor fosfatado sobre a dimensão e formato de cristais de calcita em crescimento. A secção a da figura mostra os cristais com crescimento sem a presença do inibidor, é possível verificar dimensões maiores e formatos perfeitos, em b com a adição de 25 mg L⁻¹ do inibidor as dimensões são menores e os formatos apresentam-se comprometidos, em c onde foi realizada a adição de 100 mg L⁻¹ do inibidor, os cristais apresentam-se completamente deformados e com dimensões reduzidas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com ampliação de 3.270x.

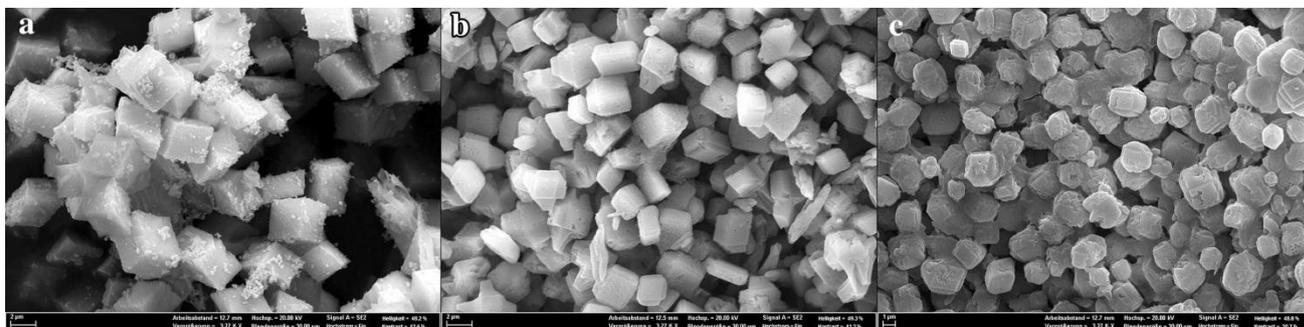


Figura 3.45 – Imagem MEV [43] de experimento de inibição de incrustação de calcita. a = sem inibidor, b = 25 mg L⁻¹ do inibidor, c = 100 mg L⁻¹ do inibidor

Agente Inibidor

Avaliação da ação do agente inibidor fosfato trissódico + monossódico sobre sólidos formados a partir de solução de hidróxido de cálcio.

Um litro de solução saturada de hidróxido de cálcio PA (20 mmol L^{-1}) foi dividida em dois beakers. A um deles foi adicionado 1 mmol L^{-1} de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1 mmol L^{-1} de NaH_2PO_4 . Os dois beakers foram deixados em repouso em estufa sem circulação a uma temperatura constante de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 dias.

Ao final do período a estufa foi desligada e aguardado que sua temperatura retornasse a ambiente.

A primeira observação sobre eventuais diferenças entre os dois compostos formados ocorreu logo no momento da retirada dos beakers da estufa, o composto no becker ao qual foram adicionados os fosfatos, se soltou completamente do fundo na operação.

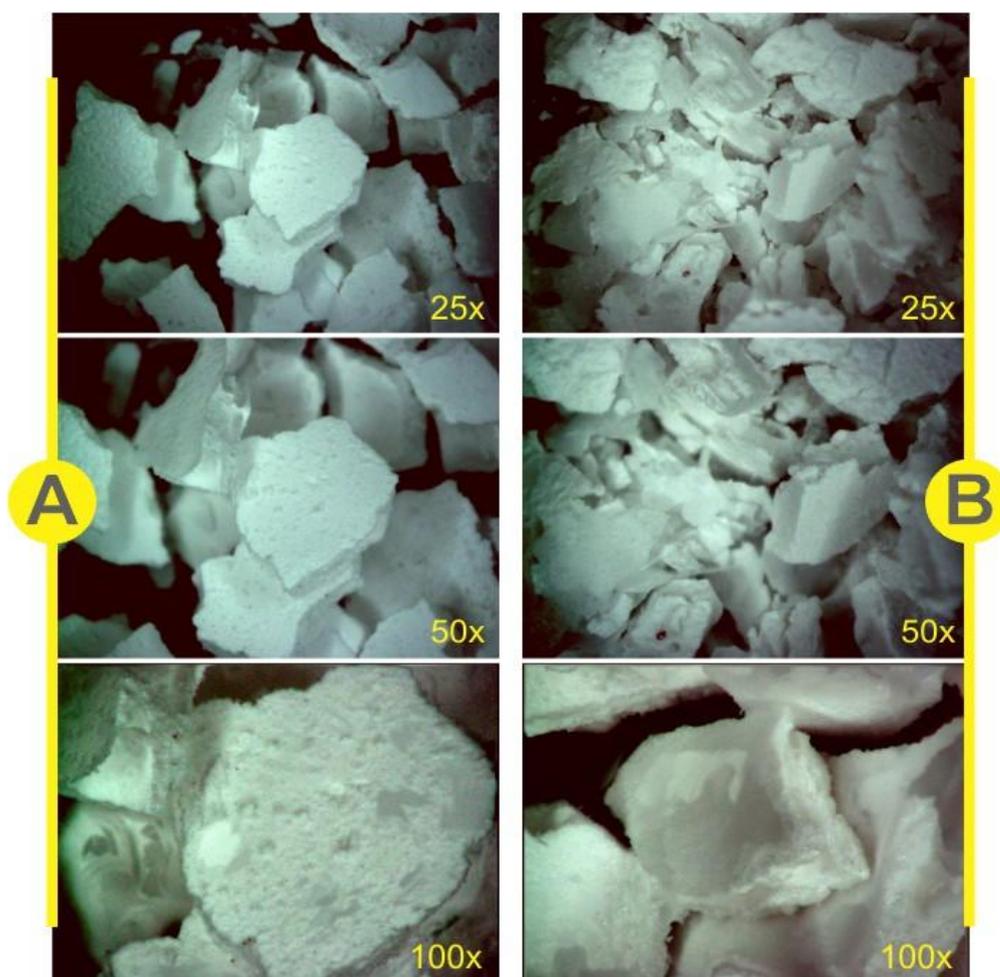


Figura 3.46 – Compostos produzidos por evaporação a partir de solução saturada de CaO. A = solução saturada de CaO, B = solução saturada de CaO + 1 mmol de fosfato trissódico + fosfato monossódico.

Amostras dos dois compostos foram observadas utilizando o microscópio digital 3D Hirox Figura 3.46 onde foi possível notar diferenças morfológicas entre os dois compostos formados. Nas imagens da sequência A, que correspondem ao composto formado por CaO sem a adição de fosfatos, as lascas apresentam uma estrutura mais integrada, com arestas e faces perfeitas. Já no composto ao qual foram adicionados os fosfatos, as lascas do composto apresentam-se com uma geometria mais complexa, disforme e em fragmentos menores.

O ensaio demonstrou a extensão do efeito da adição de polifosfatos sobre formações macroscópicas e comportamento similar ao que já havia sido relatado a nível microscópico / cristalino foi observado. A adição de fosfatos alterou a morfologia dos compostos formados tornando-os menores e com formato irregular.

3.7 Caracterizações das Incrustações

A Tabela 3.38 – caldo de cana misto e 3.39 – caldo de cana clarificado exibem as características médias do caldo de cana responsável pela produção das incrustações.

Tabela 3.38 – Valores dos parâmetros do Caldo responsável pelas incrustações antes da realização dos tratamentos

Parâmetro	Valor
pH	5,30 ±0,2
SST (%)	20,25 ±0,17
POL (S)	15,527 ±0,043
Turbidez (NTU)	1861 ±76
Ca (mg L ⁻¹)	448 ± 5,3
P (mg L ⁻¹)	428 ±4,5
Cor ICUMSA	533 ±16
Dens (g mL ⁻¹)	1,058 ±0,004
Pureza (%)	76,67 ±8,14

O caldo misto responsável pelas incrustações analisadas sofreu tratamento padrão em que não foi necessário a suplementação de fósforo, a sulfitação foi realizada até pH 3,8 utilizando ácido sulfuroso, a caleagem reduziu a acidez a 7,0 utilizando cal dolomítica e foi utilizado 4mg L⁻¹ de polímero floculante. Todas as etapas do tratamento foram realizadas na temperatura de 65° C, a decantação ocorreu a 98° C por 2 horas, sendo todo precipitado eliminado do caldo.

Tabela 3.39 – Valores dos parâmetros do Caldo responsável pelas incrustações após a realização dos tratamentos

Parâmetro	Valor
pH	7,10 ±0,2
SST (%)	19,50 ±0,17
Resíduo (% Vol)	4,4
Turbidez (NTU)	830 ±76
Ca (mg L ⁻¹)	361 ± 5,3
P (mg L ⁻¹)	69 ±4,5
Dens (g mL ⁻¹)	1,000 ±0,004

3.7.1 Morfologia

As imagens obtidas com a microscopia ótica digital de alta resolução 3D demonstraram diferenças significativas nas incrustações ao longo do tubo com textura e cores diferentes. Como regiões próximas eram aparentemente similares, optou-se por analisar uma secção do início e outra do final do tubo.

As Figuras 3.48 e 3.49 correspondem a imagens da região central das amostras AMUP' e AM1' obtidas com ampliações entre 35x à 500x. A região escolhida e ampliações utilizadas para obtenção das imagens buscou obter representatividade das amostras e detalhes constitutivos.

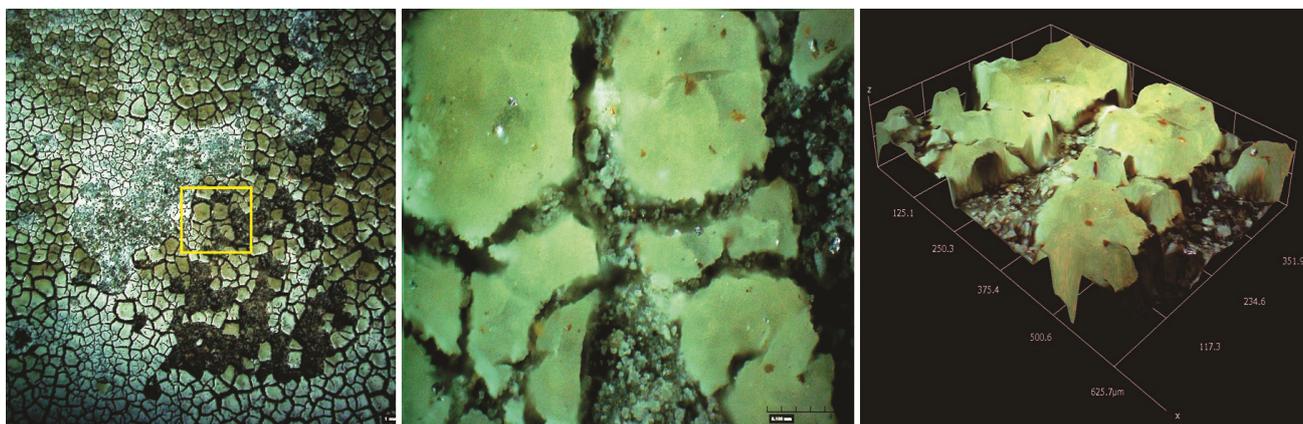


Figura 3.48 – Ampliação ótica da região central da amostra AMUP obtidas por microscópio estereoscópico de alta resolução Hirox. Imagem 1 ampliação de 35x; imagem 2 ampliação de 500x e imagem 3 ampliação de 500x 3D

O pico de espessura das incrustações na Figura 3.48 – C foi determinado eletronicamente pelo sistema de microscopia ótico em 108 µm.

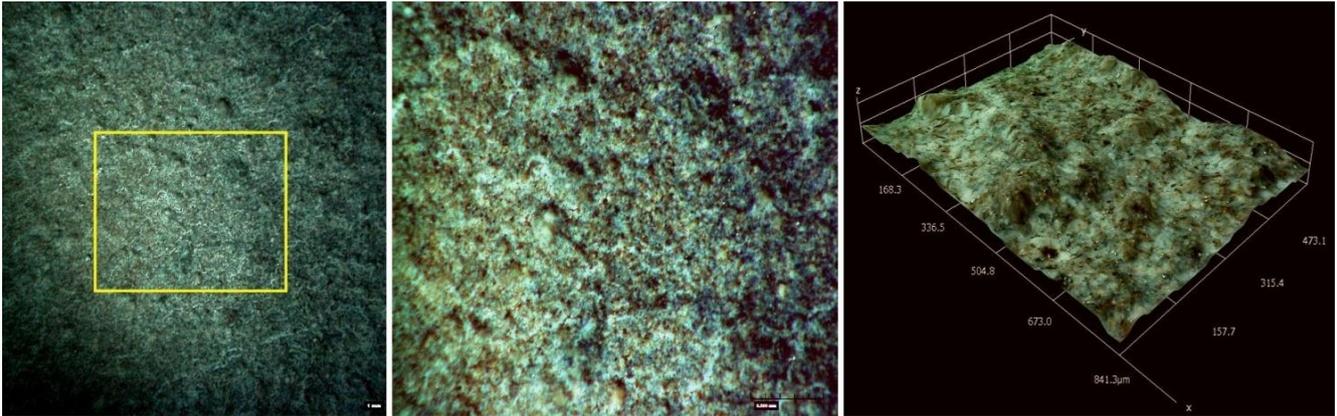


Figura 3.49 – Ampliação ótica da região central da amostra AM1 obtidas por microscópio estereoscópico de alta resolução Hirox. Imagem 1 ampliação de 35x; imagem 2 ampliação de 350x e imagem 3 ampliação de 350x 3D

O pico de espessura das incrustações na Figura 3.49 – C foi determinado eletronicamente pelo sistema de microscopia ótico em 55 μm .

A morfologia das incrustações entre a amostra AMUP e AM1 é significativamente diferente, em AM1 a textura apresenta uma granulometria mais fina e uma superfície contínua, em AMUP a incrustação inicial foi recoberta por outra camada que provavelmente durante o processo de secagem sofreu craquelamento. A ordem das camadas indica que a formação da inferior, com elementos mais finos, antecedeu e serviu como base para a segunda. O início da incrustação favoreceu principalmente a fixação de estruturas menores e mais leves sobre toda superfície, que serviu de ancoragem para a segunda camada com elementos maiores e de maior massa.

As medições por fluorescência de raio-x e microscopia ótica digital de alta resolução 3D estimam que a espessura das incrustações localizadas nas secções finais/superiores possuem aproximadamente o dobro da espessura das inferiores. Uma possível explicação para esta diferença, conforme foi visto na revisão sobre a formação de incrustações, é que um dos fatores que catalisam sua formação é o aquecimento, sendo este um fator bastante significativo principalmente no caso de incrustações por carbonato de cálcio e fosfato de cálcio que são reações de formação exotérmicas. Nos tubos dos evaporadores a solução ingressa em uma temperatura mais baixa pela sua parte inferior e vai aquecendo a medida que sobe dando origem a compostos menos solúveis.

3.7.2 Composição elementar

Com objetivo de avaliar a presença e características de substâncias orgânicas e solúveis em água nas incrustações, como a sacarose, foi realizada uma sequência de 32 pontos de análise por EDXRF em linha na região central da amostra AM6, conforme demonstrado na Figura X. A extensão das leituras percorreu uma distância de 2,32 mm com um *spotsize* de 30 μm , 15 segundos de integração, sem filtro e sob vácuo. A tensão do tubo de raio-x foi fixada em 45 kV e sua corrente em 50 μA , à vácuo e sem filtro. Após a leitura a amostra AM6 permaneceu em água ultra-pura por 24 horas sendo então seca em estufa e dessecador e foi realizada uma nova sequência de leitura nas mesmas condições e região da amostra. A Figura 3.50 exibe detalhe da região submetida ao procedimento.

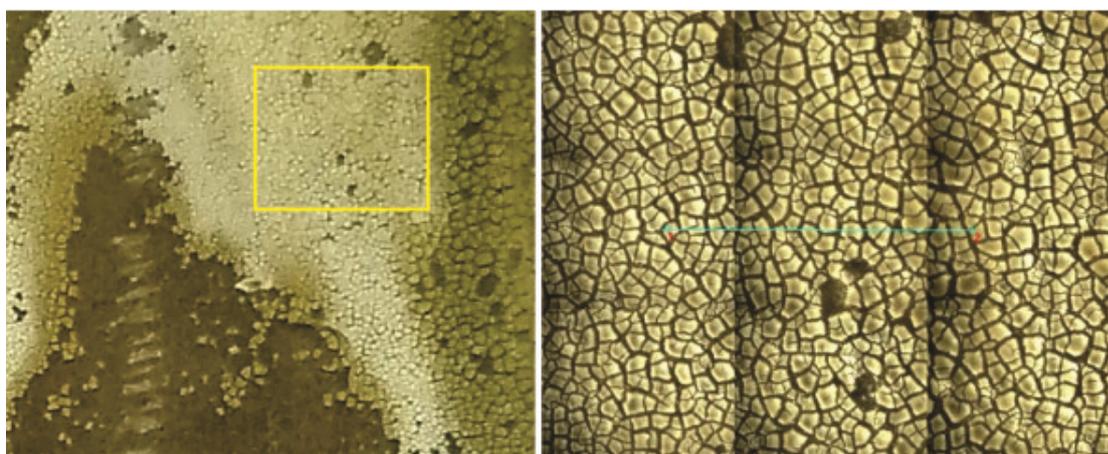


Figura 3.50 – Região central da amostra AM6 submetida a sequência de 32 determinações em linha com extensão de 2,32 mm por EDXRF objetivando a determinação de compostos orgânicos solúveis

Figura 3.51 exibe os gráficos de energia na faixa de 15 à 24 keV com a integração dos sinais das 32 leituras da região central da amostra AM6 antes e após o procedimento de solubilização em água. O pico de espalhamento Compton representa a radiação refletida inelasticamente por elementos presentes na amostra com peso atômico baixo (H, C, N e O) que se fazem presentes na composição de materiais orgânicos. [43]

O resultado semi-quantitativo obteve o valor de $2.187,9 \pm 6,6$ contagens para a determinação inicial e $2.234,9 \pm 6,7$ contagens para a determinação após a solubilização. A pequena diferença entre os valores não possui significância analítica, indicando que provavelmente a amostra AM6 não possui matéria orgânica solubilizável em concentração significativa pelos meios utilizados.

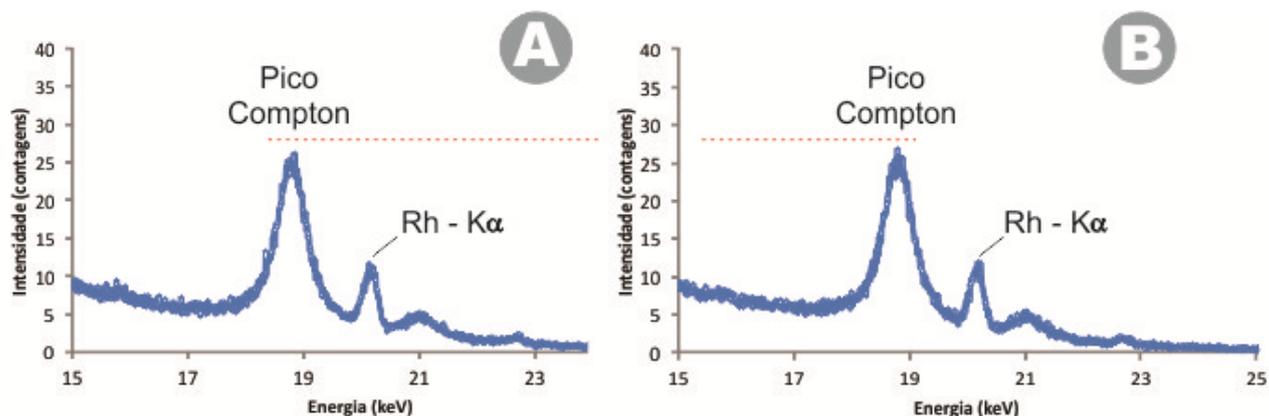


Figura 3.51 – Integração dos sinais de pico de espalhamento Compton e Ródio (*Rhodium*) obtidos pela varredura linear de 2,32 mm da região central da amostra AM6 (exibida na Figura 3.50), antes e depois do procedimento de solubilização da amostra em água. A = antes da solubilização; B = após a solubilização

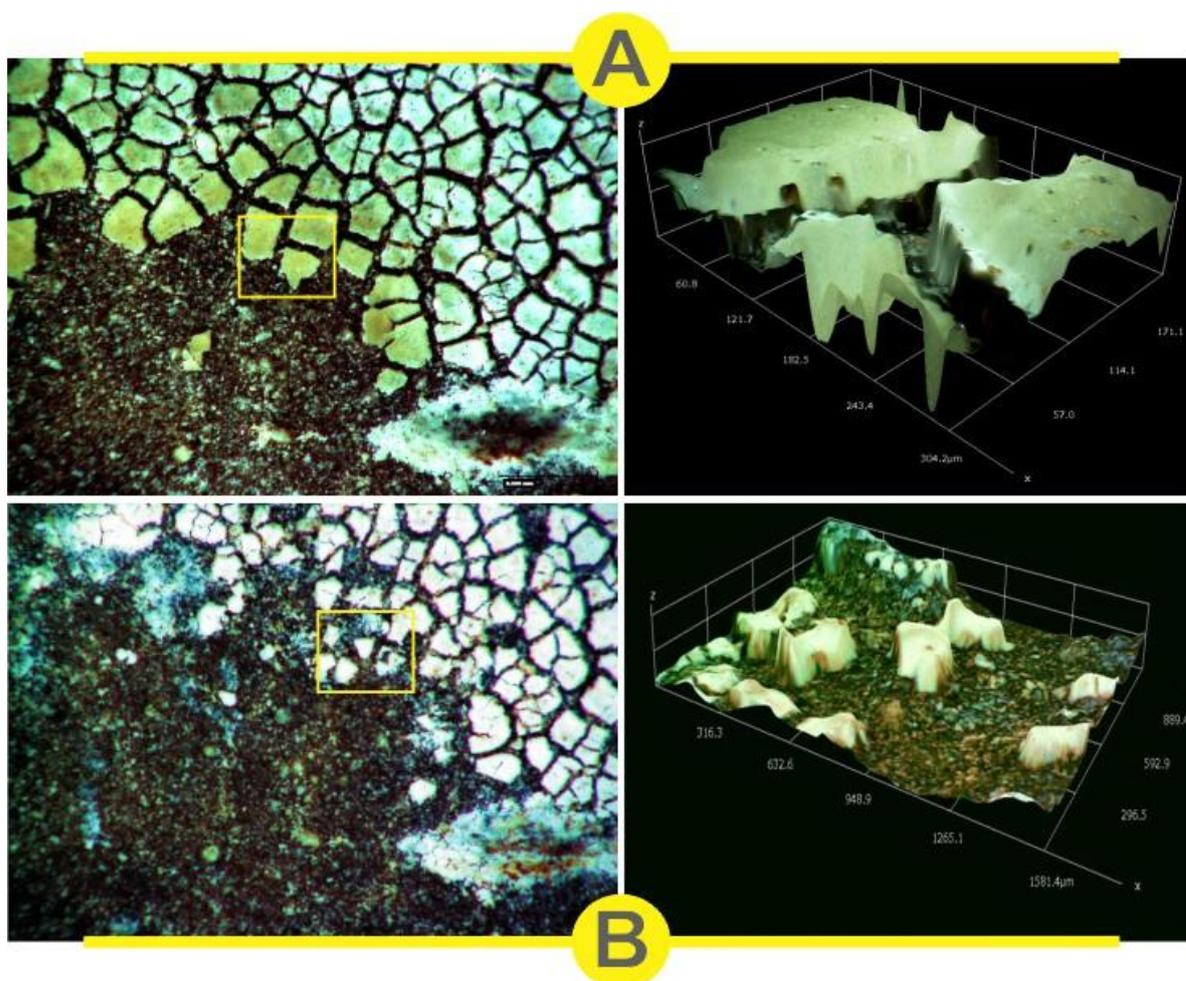


Figura 3.52 – Ampliação ótica da região central da amostra AM6 antes e após procedimento de solubilização obtidas por microscópio estereoscópico de alta resolução Hirox. Imagem A = antes da solubilização, B = após a solubilização. Ampliações de 100x e 500x 3D

A Figura 3.52 exhibe imagens da amostra AM6 com ampliação de 100x e 500x 3D antes e após o procedimento de solubilização.

A avaliação ótica da região destacada da Figura 3.52 antes do procedimento de solubilização A e após o procedimento de solubilização B, demonstra que houve perda de material. Esta informação também foi verificada pela diferença de massa da amostra antes e após o procedimento, que sofreu uma variação de 8,1 mg. A espessura da camada foi avaliada, não havendo variação significativa, passando de 108 μm para 101,3 μm , o que está dentro do erro do sistema de medição ótico. A análise por raio-x do espalhamento Compton não demonstrou variação significativa na concentração de compostos orgânicos antes e após o procedimento na área analisada. Estes dados levam a crer que as perdas verificadas no procedimento de solubilização com água provavelmente tenham sido provocadas majoritariamente por desagregação de material do que por solubilização de compostos.

As Figuras 3.53 e 3.54 exibem o mapeamento elementar obtido por EDXRF da região central das amostras AMUP e AM1. Mapeamento executado em área 2,32 x 1,82 mm, leituras 64 x 50, *spotsize* 30 μm , tensão de aceleração 45 kV, corrente do tubo 50 μA , tempo integração 100 mS. O primeiro retângulo exibe uma imagem ótica da área analisada e os seguintes a concentração do elemento descrito representado por uma cor. A cor representa presença do elemento na região e sua ausência (coloração preta) a inexistência.

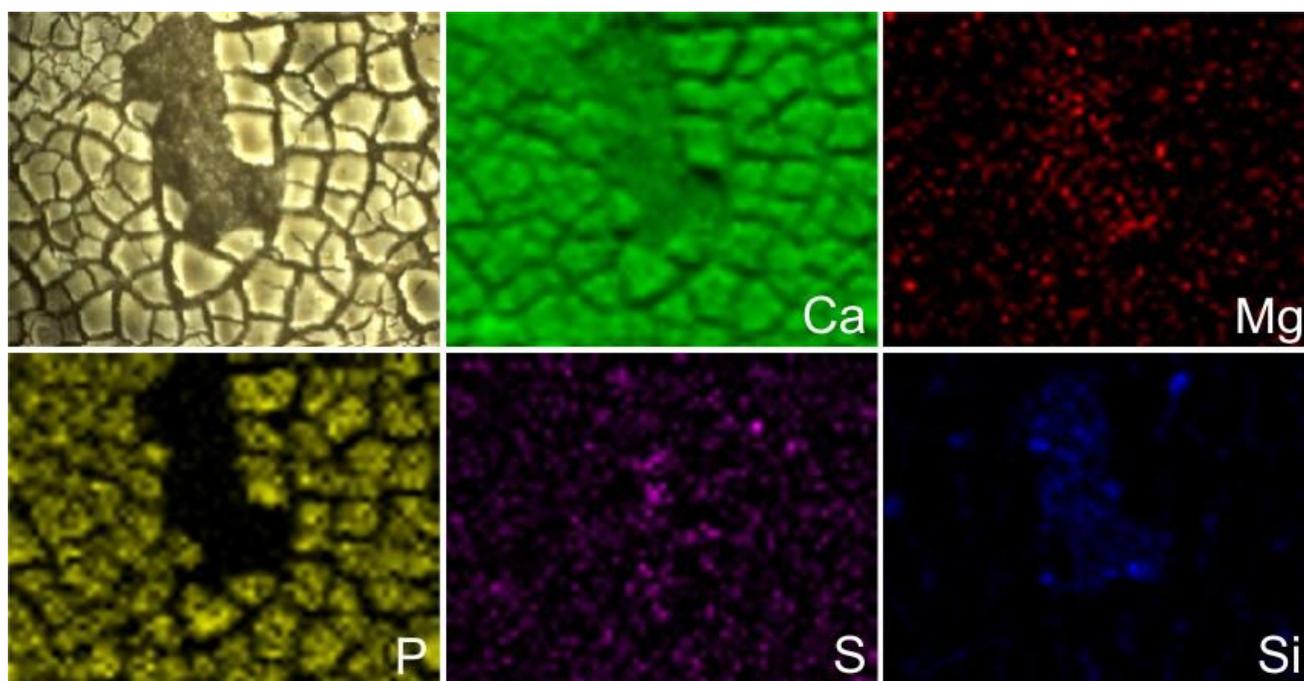


Figura 3.53 – Área de 2,32 x 1,82 mm mapeada por EDXRF da região central da amostra AMUP. A fração colorida da imagem nos retângulos exibe a distribuição elementar em 2D sobre a superfície para os elementos cálcio, magnésio, fósforo, enxofre e silício

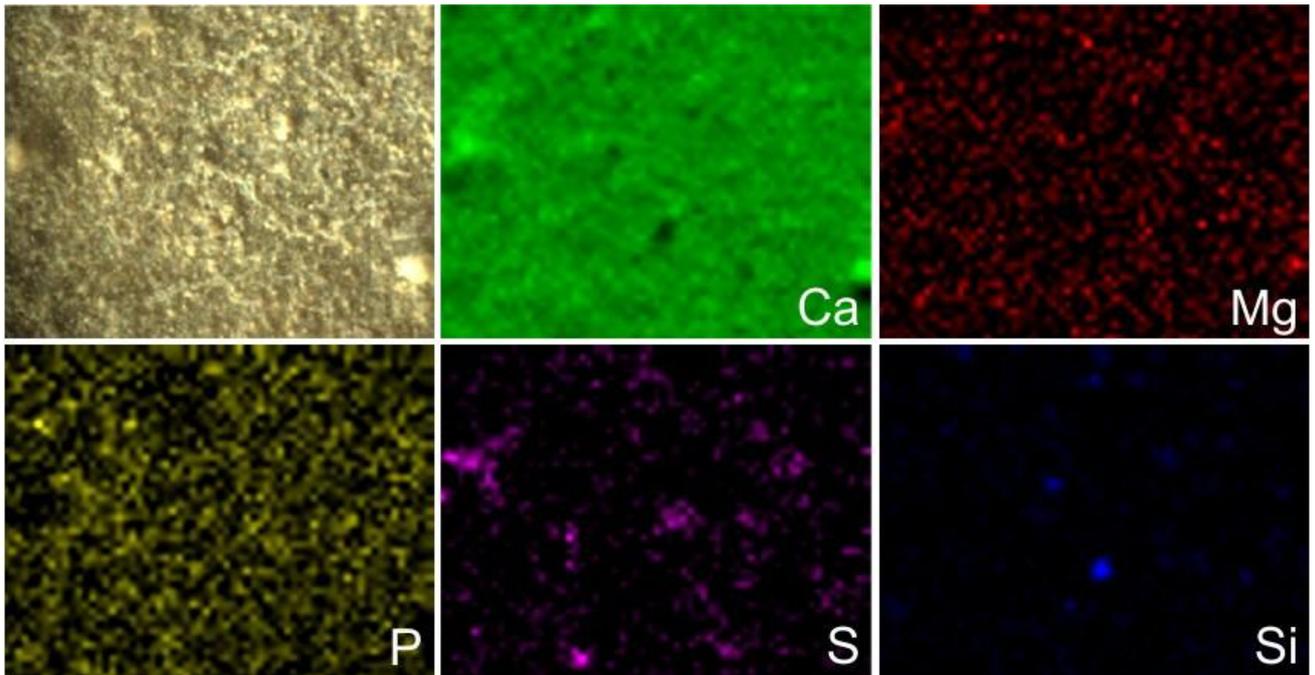


Figura 3.54– Área de 2,32 x 1,82 mm mapeada por EDXRF da região central da amostra AM1. A fração colorida da imagem nos retângulos exibe a distribuição elementar em 2D sobre a superfície para os elementos cálcio, magnésio, fósforo, enxofre e silício

A distribuição da composição elementar obtida nas imagens demonstra que a região AMUP possui uma relação Ca/P de 13:1 enquanto a AM1 apresenta 28:1. A amostra AM1, que representa o início da formação do depósito sobre o tubo apresenta uma concentração média mais elevada de silício em relação a AMUP. A constatação de que as primeiras camadas fixadas ao tubo contêm concentrações mais elevadas de silício também foi verificada em [44]. Uma hipótese para sequência de formação é que inicialmente ocorre o depósito de calcita na parede do tubo aquecido, decorrente da redução de solubilidade provocada pela temperatura, e em seguida, sobre este primeiro núcleo de fixação, o anion Silício por atração potencial com a neutralização de sua carga pelo composto cálcico. [44, 47] Na amostra AM1 a principal diferença na composição entre a região clara e escura foi uma diferença de contagens média 38% menor de enxofre na região clara. Os cátions cálcio e magnésio estão distribuídos de forma homogênea por toda superfície da incrustação, sendo a concentração de cálcio majoritária. Os ânions fósforo e enxofre também apresentam distribuição homogênea, com a concentração de fósforo majoritária.

De acordo com [46] incrustações escuras são formadas principalmente por hidroxifosfato de cálcio e matéria orgânica e as beges contem principalmente oxalato de cálcio ou uma mistura de oxalato e sílica amorfa.

A Tabela 3.40 e Figura 3.55 exibem a média das concentrações dos elementos majoritariamente presentes nas amostras AMUP e AM1. Os dados da Figura X são exibidos em termos percentuais para os elementos apresentados, possibilitando assim avaliar a diferença percentual entre a composição das duas amostras e a proporção entre os elementos.

Tabela 3.40 – Valores de integração XRF - EDX obtidas nas amostras AMUP e AM1 para os elementos cálcio, fósforo, enxofre, magnésio e silício. Unidade dos valores em contagens (cps)

	Ca	P	S	Mg	Si
AM UP	4258 ±175.8	319 ±38.2	68 ±1.3	41 ±1.4	18 ±6.3
AM 1	3634 ±295.9	131 ±24.6	52 ±16.3	56 ±3.8	121 ±40.6

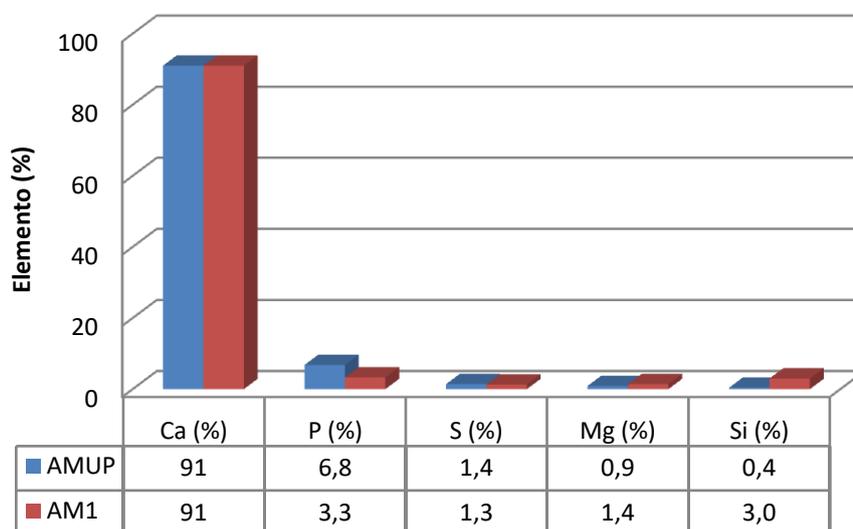


Figura 3.55 – Gráfico da composição elementar percentual das incrustações AMUP e AM1 para os elementos majoritários cálcio, fósforo, enxofre, magnésio e silício

Na superfície das incrustações destacam-se alguns pontos com coloração marrom-avermelhada. Foi realizada a análise em dois desses pontos Figura 3.56, onde foi verificado um número de contagens 8,6x maior de ferro nesta região em relação ao restante da incrustação. De acordo com [46] este composto tem como

provável origem a estrutura metálica dos equipamentos devido ao processo de corrosão.

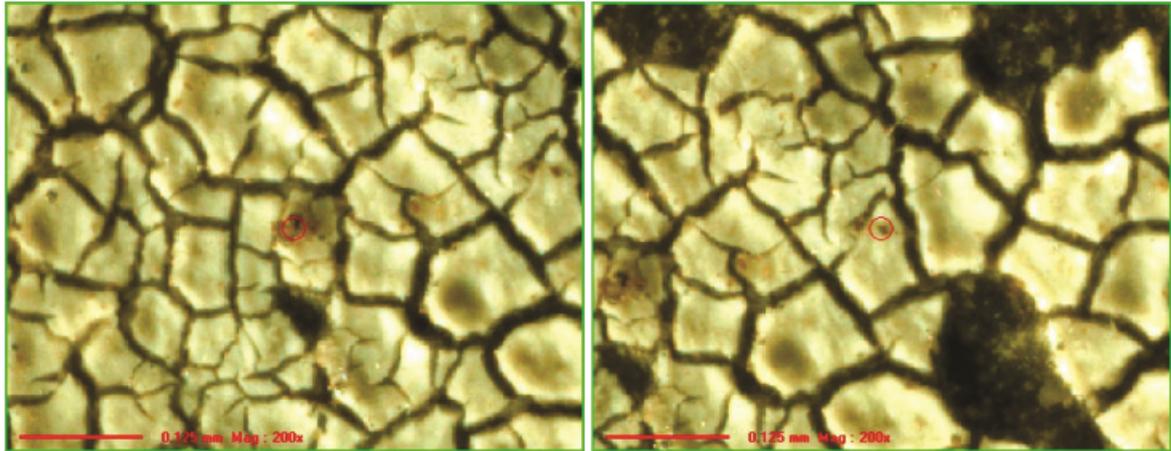


Figura 3.56 – Detalhe da análise por EDXRF de regiões marrom-avermelhada sobre a superfície das incrustações

3.8 Dissolução das incrustações

As soluções escolhidas para os estudos de dissolução apresentam como critérios a eficiência sobre os diferentes tipos de incrustações, compatibilidade química entre os produtos, baixa toxicidade direta e dos compostos remanescentes e custo.

A Tabela 3.41 exibe as composições e condições de ensaio das soluções para os estudos de dissolução.

Tabela 3.41 – Composições e condições de ensaio das soluções para os estudos de dissolução

Reagente		Solução teste					
Composição	Concentração	DS1	DS2	DS3	DS4	DS5	DS6
NaOH	16 % m/v	✓			✓	✓	✓
EDTA	10 % m/v		✓		✓		✓*
HMFS	10 % m/v			✓		✓	✓*
Temperatura (°C)		70	70	70	70	70	70
Tempo (h)		2	2	2	2	2	2

* 5% de concentração

3.8.1 Compostos remanescentes

A análise físico-química da incrustação remanescente teve como objetivo determinar a eficiência da solução testada em função da diferença de massa e compreender quais frações foram removidas. Resultados exibidos na Tabela 3.42

Tabela 3.42 – Composição da incrustação e massa antes e após o ensaio de dissolução. DSorig = composição inicial fração ensaiada; DSff = composição fração fina segregada; DS1-6 = composição após o ensaio

	Ca (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)	Si (g kg ⁻¹)	Fe (g kg ⁻¹)	Al (g kg ⁻¹)
DSorig	171,5 ±2	1,5 ±0,1	9,9 ±0,3	1,1 ±0,0	0,6 ±0,1	14 ±0,3	0,2 ±0,0
DSff	171,3 ±2	2,1 ±0,3	15,2 ±0,4	1,3 ±0,1	0,8 ±0,1	3,5 ±0,1	0,3 ±0,0
DS1	146,9 ±2	1,4 ±0,1	7,9 ±0,1	0,2 ±0,0	0,5 ±0,0	5,1 ±0,1	0,7 ±0,1
DS2	175,8 ±0	0,4 ±0,0	0,8 ±0,0	0,9 ±0,1	0,3 ±0,0	7 ±0,2	0,1 ±0,0
DS3	171,1 ±1	0,5 ±0,0	5,1 ±0,1	0,9 ±0,1	0,4 ±0,0	12,5 ±0,2	0,1 ±0,0
DS4	62,1 ±0	1,9 ±0,1	9,4 ±0,1	0,2 ±0,0	0,8 ±0,1	11,1 ±0,2	0,2 ±0,0
DS5	164 ±0	1,4 ±0,1	76,3 ±0,5	0,4 ±0,0	0,6 ±0,0	17,8 ±0,3	0,2 ±0,0
DS6	157,5 ±0	1,4 ±0,1	143,3 ±0,6	0,4 ±0,0	0,9 ±0,1	31,4 ±0,3	0,2 ±0,0

A análise elementar da composição da amostra de incrustação original classificada por peneira para ser utilizada no estudo e a fração que passou pela peneira demonstra diferenças significativas para a concentração de magnésio, fósforo e ferro. A concentração de fósforo e magnésio está maior na fração fina e a de ferro na fração classificada para a análise.

Nos resíduos de incrustação remanescentes dos ensaios é possível notar uma redução significativa na concentração de cálcio em todos os estudos em que na composição da solução dissolutora foi utilizado hidróxido de sódio. A redução mais significativa do elemento cálcio ocorreu quando conjuntamente ao hidróxido foi utilizado EDTA.

Nos incrustados DS5 e DS6 onde o HMFS foi utilizado na composição da mistura dissolutora houve um aumento significativo na concentração de fósforo.

A concentração do elemento ferro no resíduo dos estudos DS5 e DS6 encontra-se significativamente alta em relação ao incrustado original. Este ferro tem origem provavelmente na estrutura utilizada para o ensaio em que a cuba que

contem a solução dissolutora e a bomba são metálicas. A remoção significativa do elemento ocorreu quando a composição da solução continha HMFS e NaOH.

Para os outros elementos praticamente não houve diferença significativa de concentração em função da composição da mistura dissolutora.

Uma nova avaliação na granulometria utilizando peneira mesh 40 (0,42 mm) dos resíduos de incrustação submetidos aos processos de incrustação demonstrou que 15% do material não solubilizado sofreu redução dimensional.

Após o tratamento com NaOH além da redução da massa houve uma redução da coloração da amostra de incrustação. A coloração inicialmente em tons marrons se converteu em tons beges. Esta mudança de cor pode indicar a fração que foi dissolvida no processo.

A cor e o aspecto das incrustações são um indicativo da sua composição. Incrustações com coloração marrom escuro possuem em sua composição alta concentração de hidroxifosfato de cálcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), já as colorações bege representam compostos onde prevalece oxalato de cálcio (CaC_2O_4) e silicatos (SiO_2). [4] A Figura 3.60 exhibe amostras remanescentes dos tratamentos de dissolução. Todas amostras com coloração mais clara (bege) DS1, DS4-DS6 foram tratadas com solução dissolutora contendo hidróxido de sódio, já as amostras mais escuras DS2 e DS3 foram submetidas apenas a ação de EDTA e HMFS somente.



Figura 3.60 – Aspecto da incrustações após cada um dos tratamentos de dissolução

Quando a aparência, todas soluções de limpeza inicialmente apresentavam-se incolores. Após o procedimento de limpeza adquiriram uma coloração amarelo-marrom onde foi possível relacionar a intensidade com a efetividade da dissolução: mais coloração = maior dissolução. A solução de limpeza utilizada no estudo DS5 apresentou a formação de grumos e a DS6 apresentou elevada turbidez.

A Tabela 3.43 exibe a massa final de incrustado e volume de solução solubilizadora remanescente após o ciclo de ensaio.

Tabela 3.43 – Massa final de incrustado e volume de solução solubilizadora remanescente após o ciclo de ensaio

	Massa final (g)	Perda (%)	Volume final (L)
DS1	211,74	- 6	2
DS2	161,5	19	2,9
DS3	150	25	3,6
DS4	53,33	73	3,6
DS5	177,66	11	3,8
DS6	89	55	3,6

3.8.2 Incremento da Ação Solubilizante

Conforme observado nos ensaios de dissolução onde o hidróxido de sódio fez parte da composição da solução dissolutora, ocorreu a formação de uma significativa concentração de hidróxido de cálcio sobre a superfície do incrustado que prejudica a ação da solução de limpeza no restante do material.

Um novo estudo foi realizado com a incorporação de tensoativo aniônico a solução dissolutora com objetivo de remover a camada de bloqueio permitindo uma ação mais eficiente do hidróxido/EDTA.

O tensoativo escolhido foi o aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS), com base na carga do resíduo. A concentração do surfactante foi calculada para superar consideravelmente a concentração micelar crítica (CMC), (CMC em média é de 2,5 mg mL em H₂O, em solução salina é menor).

A composição da solução dissolutora para o teste utilizou 16 % m/v de NaOH (720g), 10 % m/v de EDTA (450g) e 3,5 % m/v de SDS (160g). O volume da solução dissolutora foi de 4,5 litros, a temperatura de 70° C e o ensaio teve a duração de 2 horas.

A massa final do incrustado foi de 29,08 gramas e o volume de solução dissolutora de aproximadamente 4,2 litros.

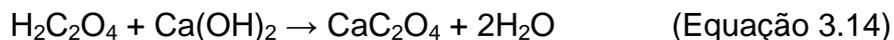
Com a adição do SDS a solução dissolutora não houve a formação de camada de hidróxido de cálcio sobre a superfície da incrustação e nem na cuba com a solução.

O aspecto físico da incrustação após a secagem apresentou-se diversa dos tratamentos anteriores (DS1-6) com um maior contraste entre as partículas escuras e claras e as partículas claras possuíam menos amarelamento.

A massa de resíduo incrustado foi 45% menor que o tratamento DS4, o mais promissor dos estudos iniciais e, representa uma redução de 85% da massa inicial ensaiada.

3.8.3 Dissolução Ácida

Um experimento foi realizado com a utilização de ácido oxálico, um forte complexante para cálcio que tem como produto de reação o oxalato de cálcio (Equação 3.14), também com potencial de reação com carbonato e, o hexametáfosfato de sódio (HMFS).



A composição da solução dissolutora para o teste utilizou 16 % m/v de ácido (720g), 10 % m/v de HMFS (450g). O volume da solução dissolutora foi de 4,5 litros, a temperatura de 70° C e o ensaio teve a duração de 2 horas.

A massa final do incrustado foi de 151,19 gramas e o volume de solução dissolutora de aproximadamente 4,2 litros.

O pH inicial e final da solução não variou e ficou em torno de 0,5 unidades.

A coloração da solução dissolutora ao final do estudo apresentou coloração menos intensa, similar ao estudo DS1.

A massa final foi muito similar a obtida no estudo DS3 (150 g) onde apenas o HMFS foi utilizado como agente solubilizante.

O aspecto físico da incrustação após a secagem apresentou-se diversa dos tratamentos anteriores (DS1-7), a fração clara não ficou amarelada apresentando em sua composição grânulos completamente claros e outros amarelos, os grânulos marrom escuro completaram a composição da amostra.

3.8.4 Soluções dissolutoras remanescentes

A análise da solução de limpeza determinou a concentração dos princípios ativos remanescentes com objetivo de avaliar a efetividade da continuidade do seu uso no processo de limpeza ou o descarte apropriado. Foi realizada análise da concentração de bases pela titulação com HCl e EDTA por turbidimetria. [52]

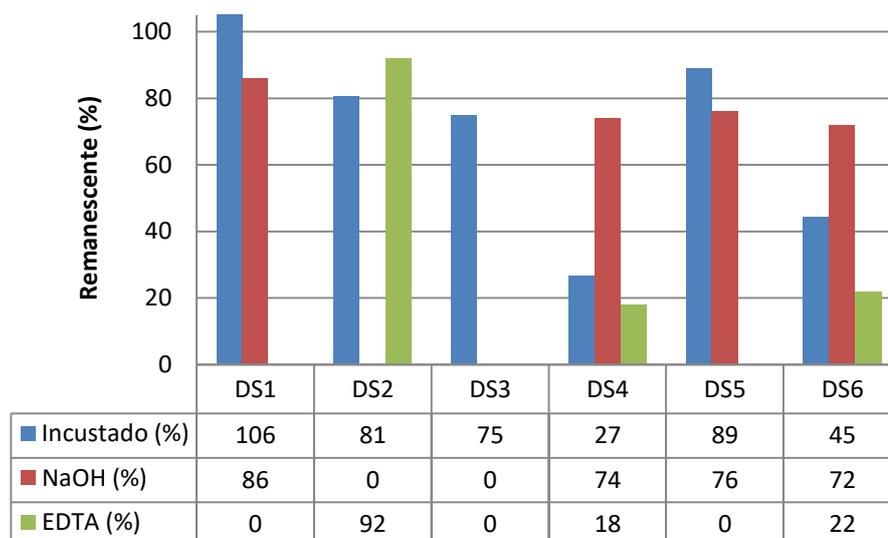


Figura 3.61 – Percentual remanescente de incrustação e agentes de limpeza utilizados nos tratamentos

A Figura 3.61 exibe o percentual remanescente de incrustado e dos agentes presentes nas soluções dissolutoras após os ensaios.

A eficiência da solução contendo apenas hidróxido de sódio sobre o incrustado, tratamento DS1, apresentou rendimento muito baixo. De modo similar ocorreu no tratamento DS2 onde foi utilizado apenas EDTA. Já a solução contendo conjuntamente hidróxido e EDTA, tratamento DS4, foi a que apresentou a maior eficiência do estudo. O resultado pode ser explicado pelo sinergismo entre os compostos e a estrutura das incrustações; o hidróxido apresenta baixa eficiência sobre os hidroxifosfatos, já a eficiência de complexação do EDTA com o cálcio é maior em soluções altamente alcalinas. A presença simultânea dos dois compostos é essencial na dissolução da estrutura em camadas da incrustação.

Isoladamente o hexametáfosfato apresentou eficiência 6% maior que o EDTA quando também foi aplicado de forma isolada, tratamento DS3 x DS2

respectivamente, mesmo assim no geral a extensão da dissolução foi baixa. A eficiência de dissolução apresentou o pior resultado do estudo foi a solução dissolutora composta por hidróxido e hexametáfosfato, tratamento DS5, com apenas 11% de dissolução. O resultado foi até mais baixo do que quando o hidróxido foi utilizado isoladamente. O hexametáfosfato utilizado conjuntamente com o hidróxido e o EDTA, tratamento DS6, também produziu queda na eficiência em relação ao DS4. Os resultados indicam uma provável incompatibilidade entre o hexametáfosfato em soluções com o NaOH (alcalinas).

Com relação as frações residuais dos agentes nos tratamentos mais eficientes, o hidróxido foi o que sofreu menor redução na sua concentração. No tratamento DS4 a redução do agente ao final foi de apenas 26%, o que se mantida a tendência seria suficiente para solubilizar mais 418 gramas do incrustado. Nos tratamentos não houve o exaurimento de nenhum dos agentes da solução, sendo que o mais consumido foi o EDTA com valor residual de 18% no tratamento DS4, o que seria suficiente para solubilizar mais 32 gramas do incrustado.

Nos tratamentos onde o hidróxido de sódio fez parte da composição da solução dissolutora, ocorreu a formação de uma significativa concentração de hidróxido de cálcio sobre a superfície do incrustado, esta formação é potencializada pela presença do EDTA e prejudica a ação da solução de limpeza no restante do material. As Equações 3.15 – 3.17 exibem possíveis vias na formação do composto.



A Figura 3.62 exhibe amostras das soluções dissolutoras remanescentes e a Tabela 3.44 a sua composição. Pelo aspecto de coloração, turbidez, fases, composição e percentual de incrustação dissolvido é possível realizar algumas inferências.

Os parâmetros de turbidez e coloração da solução juntas dão uma ideia da eficiência da composição. Soluções com alta turbidez e coloração como a DS4 e DS7 indicam composições com alta eficiência. De modo contrário, soluções com baixa turbidez e coloração como a DS1b e DS8 indicam composições com baixa

eficiência. As soluções DS5 e DS6 cuja composição utilizou NaOH + HMFS apresentou duas fases, o que pode representar uma incompatibilidade do HMFS ao meio extremamente alcalino. O tratamento DS3 em que foi utilizada uma solução dissolutora contendo apenas HMFS teve baixa eficiência, no entanto apresenta uma coloração escura porem com baixa turbidez em decorrência a fração da incrustação atacada pelo agente.



Figura 3.62 - Amostras das soluções dissolutoras remanescentes

Tabela 3.44 – Composição das soluções dissolutoras

		Solução teste – Tratamento							
		DS1	DS2	DS3	DS4	DS5	DS6	DS7	DS8
Resíduo %		106	81	75	27	89	45	15	75
Reagente									
NaOH	16 %	✓			✓	✓	✓	✓	
EDTA	10 %		✓		✓		✓*	✓	
HMFS	10 %			✓		✓	✓*		✓
C ₂ H ₂ O ₄	16 %								✓
SDS	3,5 %							✓	

* 5% de concentração

Tratamento e Disposição resíduos

As soluções de limpeza química dos evaporadores podem ser utilizadas por um determinado tempo e número de ciclos, quando seus reagentes atingem um nível de eficiência reduzido e a concentração de resíduos solubilizados estiver alta é

necessária sua substituição, devendo receber o tratamento e serem dispostas de forma adequada.

Uma alta concentração de sódio nos resíduos inviabiliza sua utilização como fertilizante, e a solução também apresenta uma altíssima demanda de oxigênio, até 50.000 mg L⁻¹, o que pode consumir significativa parcela em sistemas hídricos (A Better Method For Treating Spent Caustic – Siemens).

Uma primeira opção para disposição da solução de limpeza é o sistema de tratamento de efluentes onde o pH pode ser neutralizado e a grande demanda química de oxigênio suprida.

No caso da Usina não possuir um sistema de tratamento de efluentes capaz de receber o volume de solução produzida, um percentual pode ser destinado a outras empresas de tratamento químico. O processo consiste na neutralização e evaporação da solução.

Uma outra destinação bastante interessante para a solução é a reutilização no tratamento do caldo. Nesta destinação o resíduo é adicionado ao caldo em tratamento em um ponto anterior a da caleagem, de modo a não interferir no controle tradicional de pH. Deste modo se obtém uma destinação segura para o resíduo com a redução no consumo de Cal, redução na cor do açúcar e redução na produção de incrustação. [55]

4 DISCUSSÕES

4.1 Análises Iniciais

No processo de tratamento do caldo, a etapa de remoção de materiais indesejáveis é a que mais contribui com a presença de substâncias potencialmente incrustantes nos evaporadores. Isso pode ocorrer por 1) ineficiência de remoção das impurezas orgânicas e inorgânicas; 2) introdução de impurezas pelos insumos utilizados no tratamento 3) condições operacionais inadequadas.

A remoção dos contaminantes orgânicos e inorgânicos ocorre por meio de reações químicas em solução e por processos físicos. Compostos como fosfatos, sulfitos, agentes corretivos do pH e floculantes são adicionados para ajustar o meio reacional e favorecer a remoção das impurezas do caldo que posteriormente são separados por ação da gravidade.

A adição de fosfato na etapa inicial tem por objetivo ajustar a concentração de íons fosfatos para uma concentração de aproximadamente 300 mg L^{-1} , permitindo a formação de compostos insolúveis, preferencialmente com o cálcio proveniente majoritariamente do processo de ajuste do pH. Entretanto, esta concentração de 300 mg L^{-1} foi um valor estipulado no passado para um caldo em que a colheita da cana possuía um outro manejo, passando previamente por um processamento de queima da palha e seu colmo era cortado manualmente.

Um cenário totalmente diferente da atualidade, no qual a colheita é mecanizada e quantidades expressivas de palha e solo são introduzidas no processamento. Neste contexto uma das hipóteses deste trabalho é que a concentração de fosfatos no processamento do caldo esteja subestimada, removendo de forma ineficiente espécies como Ferro, Alumínio e principalmente o Cálcio.

O procedimento da sulfitação é utilizado para promover a reação química do sulfito com compostos orgânicos responsáveis pela formação de cor no açúcar, além de melhorar as propriedades físicas no decantador e na fluidez dos cristais nas etapas finais do processamento. Entretanto, essa etapa gera como produto íons hidrônio (H^+), que dependendo da extensão pode reduzir o pH do caldo para valores próximos de 3.

No tratamento do caldo em período anterior a colheita da cana mecanizada, a sulfitação era aplicada normalmente à produção do açúcar branco, ficando o VHP

isento. Atualmente, em algumas Usinas estão aplicando este procedimento da sulfitação em menor extensão, também na produção do açúcar VHP. Esta concentração ácida promove a corrosão das tubulações e equipamentos, a hidrólise da sacarose e exige a adição de uma concentração maior de CaO na etapa de ajuste do pH.

A Caleagem usualmente é realizada com uma solução preparada com óxido de cálcio, CaO, que em meio aquoso sofre hidrólise e gera hidróxido de cálcio, que atua neutralizando o caldo e corrigindo o pH. O íon cálcio presente como contra íon do hidróxido, tende a reagir com os íons PO_4 naturalmente presentes no caldo e adicionados produzindo compostos fosfatados e, também SO_3^{2-} e SO_4^{2-} gerado na sulfitação, produzindo CaSO_3 e CaSO_4 respectivamente. Compostos pouco solúveis ao precipitarem promovem a adsorção de contaminantes auxiliando a sua remoção da solução. Nesta etapa também é formado outros compostos pouco solúveis, como os hidróxidos, separados também por precipitação. A presença do íon Ca^{2+} em solução atua no processo de coagulação através da neutralização de cargas de espécies químicas presentes, promovendo a formação de agregados de maior massa molecular que são mais facilmente decantados.

Ambos processos, sulfitação e caleagem, são controlados pelos valores do pH do caldo, entretanto, com a mudança do manejo de colheita da cana-de-açúcar outros compostos químicos provenientes da palha ou de contaminantes são introduzidos neste sistema, tais como o ácido aconítico, amido, proteínas e materiais inorgânicos como as argilas.

Estes compostos direta ou indiretamente influenciam as concentrações de ácidos ou bases adicionadas a estes sistemas, produzindo mudanças no balanço de massas do processo. Por exemplo, com a ausência destes contaminantes a acidez do caldo no passado, majoritariamente era proveniente da sulfitação, portanto a etapa de caleagem fornecia uma concentração de hidróxido de cálcio suficiente para esta neutralização, sem excessos de uma espécie ou outra.

No sistema de manejo atual, isso pode ter sido alterado uma vez que a cinética de neutralização é diferente para estas espécies podendo interferir na concentração de ácidos e bases adicionadas, podendo não serem removidas adequadamente na etapa de decantação/precipitação. Esta hipótese precisa ser melhor investigada, devendo ser adequadamente estudada, pois tem direta correlação com a formação de incrustação nos evaporadores.

Neste sentido, o monitoramento de espécies químicas como cálcio, fosfatos, magnésio além da acidez potencial dos caldos é fundamental para o entendimento deste sistema, uma vez que este processamento industrial se alterou com o passar dos anos. O desenvolvimento de sistemas automáticos de monitoramento torna-se fundamental para esse trabalho, uma vez que a matéria prima possui características físico-químicas variáveis, obrigando que o monitoramento químico se faça de forma periódica e sistemática.

Por entender que a etapa crítica do processo, no que se refere à formação de incrustações, é a etapa de precipitação, que envolve a formação de compostos pouco solúveis e o ajuste do pH do caldo, acreditamos que estudos que monitorem a concentração das espécies químicas no caldo e avaliem o processo de neutralização são necessários para compreender e convalidar algumas hipóteses elencadas:

Hipótese 1) A adição de hidróxido de cálcio está sendo realizada em concentração mais elevada devido à elevação dos níveis de ácidos orgânicos e demais impurezas.

Hipótese 2) O teor de cálcio no Caldo clarificado é elevada devido a menor poder de neutralização da Cal utilizada.

Hipótese 3) A concentração de fosfato adicionado não é suficiente para a remoção do cálcio do caldo.

Hipótese 4) A etapa de decantação está sub-dimensionada, portanto, mais espécies químicas estão chegando nos evaporadores.

Para tanto, a continuidade do estudo que leva a formação de incrustações na produção de açúcar seguirá com as seguintes etapas:

- 1) Desenvolver um Sistema Automático de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em Caldo de Cana;
- 2) Avaliar os produtos químicos utilizados, principalmente o óxido de cálcio (capacidade de neutralização, cinética de neutralização, solubilidade)
- 3) Estudo de Tratamento do Caldo (identificar relações, proporções adequadas e peso de cada variável no tratamento do caldo observando recuperação de sacarose e precursores de incrustação). Obtendo o maior número possível de indicadores do processo de tratamento.

4) Monitorar a variação da composição química do caldo no sistema produtivo. (monitoramento 2 – analisador automático observação da variação espaço temporal).

4.2 Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo em soluções opacas com alto teor de sólidos suspensos

A partir da constatação de que a composição majoritária das incrustações é formada por cálcio e fósforo, passou a ser essencial o estudo desses elementos durante o processo de tratamento, desde o caldo extraído dos colmos de cana até o caldo clarificado que ingressa nos evaporadores. Durante o processo de clarificação, o caldo passa por várias etapas que podem contribuir para a redução ou incremento desses elementos. São significativos os fatores que norteiam o processo de tratamento, a dinâmica de comportamento dos insumos bem como suas características.

Para auxiliar nos estudos da concentração de cálcio e fósforo durante as etapas de processamento do caldo, assim como a variação de sua composição temporalmente, foi desenvolvido um sistema analítico em fluxo automático e portátil.

A base da estrutura do sistema são duas câmaras de resina de troca iônica, uma catiônica e outra aniônica instaladas como elementos centrais de um sistema de análise em fluxo. A função das câmaras é isolar os analitos de interesse do restante da matriz que possui alta concentração de interferentes em suspensão e dissolvidos.

A reação para determinação de Cálcio utiliza o reagente colorimétrico Orto-Cresoltaleína Complexona, 8-Hidroxiquinolina (como inibidor de interferência do Magnésio) e tampão pH 10.5. Para determinação de Fósforo é utilizada a solução reagente Sulfovanadatomolibdica. O comprimento de onda de leitura do complexo colorido na reação para determinação de cálcio é de 573 nm e para o fósforo é de 420 nm, foi construído um novo fotômetro com dois LEDs operando nos comprimentos de onda necessários para as duas reações.

4.3 Cal

Uma Cal adequada à neutralização da acidez no tratamento do Caldo deve apresentar uma capacidade de neutralização / cinética de reação elevadas e resíduos solúveis e insolúveis de hidratação baixos.

Capacidade de neutralização e massa de resíduos produzidos pela Cal possuem correlação: maior capacidade resulta em menor massa de resíduos, sendo indicadores da qualidade do insumo e índices para os precursores de incrustação.

Já a cinética de neutralização é um parâmetro dinâmico importante para o controle da adição de Cal, quanto maior seu valor menor é a possibilidade de ocorrer excesso de adição do insumo incrementando os precursores de incrustação.

As amostras de Cal calcíticas obtidas junto as Usinas apresentaram desempenho quanto a capacidade e cinética de neutralização e resíduos insolúveis, similares a amostra PA; e resíduo de hidratação ligeiramente maior.

Com relação às amostras de Cal dolomíticas analisadas, todas apresentaram capacidade e cinética de neutralização inferior as amostras calcíticas e, maiores massas de resíduos insolúveis e de hidratação.

Considerando que o elemento em maior concentração nos incrustados é o cálcio, uma estratégia para sua redução é a utilização da Cal dolomítica como insumo neutralizante, levando em conta sua cinética mais lenta.

4.4 Tratamento do Caldo

Em média, setenta por cento da composição das incrustações é formada por Cálcio, nos tratamentos onde a concentração de Cálcio se apresentou mais elevada o fator preponderante foi a redução de pH promovida pela sulfitação.

A neutralização da acidez do Caldo obtida com a Caleagem é decorrente das hidroxilas produzidas na hidratação do CaO, remanescendo o Ca no Caldo para participar dos processos de eliminação de impurezas.

A alta concentração de Cálcio remanescente pode indicar um excesso deste elemento no meio reacional. Com objetivo de reduzir esta concentração e manter a capacidade alcalinizante, um estudo da substituição parcial do CaO foi realizado.

4.5 Estudos para Redução dos Precursores de Incrustação

Substituição Parcial do CaO, Tratamento como Sacarato, Concentração de Fósforo.

Substituição CaO – a concentração de CaO utilizada na Clarificação está diretamente ligada ao pH do Caldo. Maiores concentrações de ácidos orgânicos provenientes naturalmente da cana principalmente o aconítico em decorrência do

processamento de maior percentual de pontas colhidas e decorrente da ação microbiológica por conta da redução da higienização da matéria prima no campo e industria, consomem mais deste insumo causando um aumento na concentração de Ca no Caldo.

A suspensão de leite de Cal produzida pela substituição parcial do CaO por NaHCO₃ não foi eficiente no tratamento do Caldo. Um volume 400 % maior de solução foi utilizado na neutralização e, o processo de Clarificação não foi eficiente. Os íons de Na⁺ interferem eletrostaticamente na estrutura dos flocos formados através de ação dispersiva, responsáveis pelo arrasto das impurezas, maiores e menos densos.

A suspensão de leite de Cal produzida pela substituição do CaO por Cal Dolomítica foi extremamente positiva para a remoção de impurezas do Caldo, reduzindo em 50 % a Turbidez e 40 % o Cálcio, componente majoritário nas incrustações.

A adição da Cal na forma de Sacarato reduziu em 5,7 % a concentração de cálcio quando o preparo foi realizado com CaO, não sendo eficiente para o preparo de solução utilizando CaO + MgO. Como o efeito foi ligeiramente significativo, é provável que o percentual de CaO substituído por MgO e conseqüentemente não convertido a Sacarato, seja o responsável pela diferença.

Concentração de Fósforo – é consenso na literatura [1, 2] que a concentração de fósforo para que se atinja uma boa remoção de impurezas esta na faixa de 300 mg L⁻¹, Caroline Thai [36], em estudo conduzido utilizando Caldo de Cana Sintético, verificou que concentrações acima de 400 mg L⁻¹ impactam na dimensão dos flocos de fosfato de cálcio produzidos, prejudicando o processo de Clarificação. Um percentual do fósforo disponível também é consumida na reação com ácidos orgânicos presentes no Caldo. [38]

O tratamento com complementação da concentração de fósforo no Caldo até 450 mg L⁻¹ não apresentou resultado significativo positivo sobre a redução de impurezas.

A adição suplementar de 50 mg L⁻¹ de fósforo após a Caleagem produziu uma ligeira redução de impurezas, sem elevar a concentração do elemento no Caldo Clarificado.

Portanto para os melhores resultados na descalcificação, deve-se levar em conta a concentração de fósforo e cálcio naturalmente presentes, cálcio adicionado,

bem como os limites estabelecidos para o fosfato. O procedimento de Fosfatação não reduz significativamente o pH do Caldo, desta forma sua colaboração para o incremento da adição de Cálcio na Caleagem é pequena.

O tratamento com Cales Dolomíticas que possuem cinética de reação mais lenta, exigem a fixação de valores de ajuste de pH mais baixos, conforme discutido no Estudo da Cal. Por padronização, nos Estudos de Tratamento do Caldo foram mantidos os mesmos limites para tratamentos com Cal Calcítica ou Dolomítica. Como consequência o valor final de pH após a Clarificação nos estudos com Cales Dolomíticas atingiu valores mais elevados. Levando isto em consideração, é possível afirmar que a redução de Cálcio com a substituição parcial de CaO pode ser ainda maior que os valores obtidos com a fixação de um valor de ajuste para o pH mais baixo na Caleagem.

Estes resultados demonstram que não existe inconveniente significativo referente ao processo de calcinação da Cal Dolomítica e sua aplicação no tratamento do Caldo sob o ponto de vista da produção de impurezas. Em relação aos teores de Cálcio e Fósforo a utilização do insumo é significativamente positiva, colaborando para redução do teor de ambos elementos.

Redução Cálcio por Complexação

Os estudos de redução de cálcio por complexação realizados com EDTA Tetrassódico e TSP + MSP resultaram na redução significativa de 21,8 % e 10,3 % respectivamente de Cálcio no Caldo Clarificado em relação ao tratamento padrão realizado utilizando Cal Dolomítica.

Demais parâmetros do Caldo mantiveram-se em valores próximos.

Discussão Geral Redução dos Precursores de Incrustação

O teor médio de Cálcio nos tratamentos do Planejamento era de 524,4 mg L⁻¹ com a utilização da Cal Calcítica. Com a utilização de Cal Dolomítica e Complexação (EDTA, TSP + MSP) a concentração foi reduzida para 236,2 mg L⁻¹ o que equivale a uma redução de 56 %.

Visto que o pH em todos os Caldos Clarificados ficaram acima de 7,00, uma redução na definição do ajuste de pH no tratamento pode reduzir ainda mais a concentração de Cálcio remanescente.

4.6 Formação de Incrustações

Os Estudos de Tratamento do Caldo possibilitaram determinar metodologias que produzem Caldos Clarificados com menor potencial incrustante com base nas hipóteses formuladas. O objetivo dos Estudos de Formação de Incrustações foi avaliar e comparar o efeito incrustante de um Caldo Clarificado pelo procedimento padrão com os obtidos pelas metodologias mais promissoras para sua redução.

Para isto foram realizados ensaios utilizando as soluções Clarificadas pelas diferentes metodologias em um Sistema Piloto contendo corpos de prova em aço carbono 1020, cobre e aço inox 316 com dimensões 19 x 60 x 3 mm.

Os corpos de prova em inox apresentaram menor agregação de incrustação solúvel e insolúveis em relação aos de cobre. O valor de massa incrustada agregada nos corpos de prova de aço carbono se aproxima das dos de cobre se considerada a massa perdida por corrosão. Os corpos de prova em inox apresentaram um valor insignificante de corrosão seguido pelos de cobre.

A utilização do EDTA no tratamento do caldo foi efetivo em evitar a produção de incrustações insolúveis em todos os corpos de prova. As incrustações agregadas a eles, mesmo depois de secas, puderam ser removidas apenas com o uso de água. O pH do caldo em que foi utilizado EDTA finalizou o tratamento ligeiramente ácido, o que possui potencial de corrosão nas estruturas metálicas, principalmente as de aço carbono. No entanto este valor pode ser corrigido, elevando o pH durante a etapa de caleagem.

O tratamento do caldo em que foi utilizado como agente inibidor o Fosfato Trissódico (TSP) e Fosfato Monossódico (MSP) foi o que apresentou melhores resultados. Produziu o caldo clarificado com as melhores características e similarmente ao EDTA evitou as incrustações. Considerando que a utilização de inibidores de incrustação é realizada eficientemente em concentrações subestequiométricas esta representa uma solução mais adequada ao uso de complexantes.

O estudo também demonstrou que a extensão das incrustações está diretamente ligada a concentração do elemento cálcio no caldo.

4.7 Caracterização das Incrustações

O elemento majoritário das incrustações é o cálcio, seguido do fósforo, enxofre, magnésio e silício. Apesar da presença praticamente constante no caldo dos mesmos elementos e em concentrações similares, fatores como solubilidade, calor e a força eletrostática influenciam a morfologia e composição das incrustações. Em um processo dinâmico e sequencial camadas são formadas sobre camadas, onde cada possui uma a distribuição elementar diferente.

Por ser uma reação de formação exotérmica e sensível à redução de pressão é provável que o primeiro depósito que ocorre na parede do tubo seja carbonáceo. A força motriz para sua formação é a redução de solubilidade do carbonato de cálcio decorrente do aquecimento e redução de pressão. Sobre esta camada eletrostaticamente positiva forma-se a seguinte com maior concentração de carga negativa. O acúmulo de uma camada com determinada carga prevalecente provavelmente prossegue até que a carga da anterior tenha sido suplantada.

A próxima camada tem o mesmo “motor” formador que a anterior, por exemplo, a concentração de composto aniônico com silício na camada precedente a torna eletronegativa, favorecendo a agregação sobre ela de compostos de carga eletropositiva baseados em cálcio como fosfatos, sulfatos, carbonatos e oxalato.

Os compostos presentes nas incrustações apresentam baixa solubilidade em água.

4.8 Dissolução das Incrustações

A solução de limpeza composta por álcali e complexante é provavelmente mais adequada na remoção das incrustações em virtude da morfologia em camadas, a cada passo da solubilização, uma camada com composição específica protege a posterior, precisando ser removida para expor a seguinte. Em decorrência disto, quando os agentes de limpeza são utilizados em modo individual o processamento é menos eficiente.

A realização da limpeza química quando a incrustação não atingiu ainda um grau avançado de cristalização é mais rápida e eficiente. A espuma formada durante o processo de solubilização reduz a eficiência da solução utilizada, o que pode ser reduzido com o uso de anti-espumantes. [51]

A composição de solução dissolutora testada que apresentou a maior eficiência foi a composta por NaOH, EDTA e SDS, que em 2 horas a 70 °C reduziu em 85% a massa do incrustado. Por questão de padronização de condições de execução dos ensaios, a temperatura foi fixada em 70 °C, por limitação do reagente hexametáfosfato de sódio. No entanto estudos [47, 49] apontam que a ação do NaOH em temperatura de ebulição é mais eficiente. Isto indica que a eficiência obtida nos estudos pode ser ainda maior.

O melaço fermentado possui características ácidas e complexantes que permitem sua utilização como solução para remoção de incrustações. Na metodologia para seu uso, as calandras são completamente cheias da solução, permanecendo em reação por períodos em torno de 24 horas. Em decorrência deste longo período de ação necessário desta solução, seu emprego geralmente é utilizado apenas na última limpeza da campanha. [49, 56]

A utilização de ácidos, com grande destaque aos orgânicos como o fórmico e cítrico, também tem sido objeto de estudos, estes compostos naturais apresentam menor agressividade aos equipamentos e sua disposição é menos prejudicial ao ambiente que os inorgânicos. No entanto é importante observar que a limpeza química utilizando soluções alcalinas e ácidas concomitantemente apresenta redução de eficiência devido a resíduos da solução anterior mesmo após a lavagem nos equipamentos. [51]

Outros estudos complementares podem ser realizados como a utilização de outros agentes para solubilização como a vinhaça, estudo de sequencias de utilização e combinações de agentes, variação da temperatura, análise físico-química das amostras durante o processo de solubilização.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho verificou que as incrustações em evaporadores de açúcar são constituídas predominantemente pelos elementos cálcio, fósforo, magnésio e enxofre. E que sua estrutura morfológica-elementar é formada por camadas.

A extensão das incrustações nos evaporadores está diretamente ligada a eficiência do processo de tratamento do caldo. O método de tratamento padrão utilizado pelas Usinas baseado no pH do caldo e características de operação do decantador é adequada a recuperação de sacarose e custo, no entanto o controle da condução do processo não conta com informações suficientes para realizar a operação com foco nos precursores das incrustações.

A composição do caldo apresenta uma rápida e significativa mudança de composição ao longo do tempo e a concentração de impurezas foi intensificada com a introdução da colheita mecanizada da cana.

A substituição e adição de insumos como o uso da cal dolomítica, complexantes e inibidores podem trazer benefícios significativos na redução da formação de incrustações.

O controle da concentração elementar no caldo e adição adequada de insumos como o fosfato e cal também são essenciais.

Diante disso, a mitigação do processo de formação de incrustações nos evaporadores requer:

- Informações instantâneas sobre composição do caldo e insumos;
- Algoritmos multiparamétricos para o tratamento;
- Sistema automatizado para adição dos insumos.

A redução dos precursores de incrustação proporciona ganhos na produção com a redução no tempo de parada, custo operacional de limpeza e aumento da eficiência energética. Outra fonte de ganho é na qualidade do produto final, com menor percentual de impurezas e cor.

Adicional e complementarmente, um sistema de limpeza química das incrustações é uma solução com potencial para reduzir custos e tempo de limpeza dos evaporadores, com seus resíduos podendo ser utilizados positivamente no processo de tratamento do caldo.

REFERÊNCIAS

1. Hugot, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1986.1166 p.
2. van der Poel, P. W.;Schiweck, H.;Schwartz, T. **Sugar technology**:beet and cane sugar manufacture. Berlin: Verlag, 1998.1005 p.
3. Rein, P. **Cane sugar engineering**. Berlim: Verlag Albert Bartens KG, 2007.768p.
4. Rackrmann, D. W.; Doherty, W. O. S.; East, C. P. Development of descriptor tools for the characterisation of Australian sugar mill evaporator scale. **International Sugar Journal**, London, v. 113, e.: 1348, p. 282-289, 2011.
5. East, C. **The Effect of Juice Composition on the Scaling Rate and Scale Composition in Sugar Mill Evaporators**. 2013. Thesis(Ph.D.in Chemistry) – Queensland University of Technology, Queensland, 2013.
6. Kahsay, A.; Gabbiye, N. Characterization and Effects of Scale Formation on Heat Transfer System of Multiple-Effect Evaporator Units in Cane Sugar Industry. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**,v. 6, n. 5, 2015.DOI: 10.4172/2157-7048.1000255.
7. Srivastava, D.; Mohanty, B., Bhargava, R.Characterization of evaporator scale of Indian sugar industry. **Applied Thermal Engineering**, v. 98, p. 894–899, 2016.
8. Yu, H.; Sheikholeslami, R.; Doherty, W. O. S. Mechanisms, thermodynamics and kinetics of composite fouling of calcium oxalate and amorphous silica in sugar mill evaporators — A preliminary study.**Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1969–1978, 2002.
9. Steinhagen, R.; Muller-Steinhagen, H.; Maani, K. Problems and Costs due to Heat Exchanger Fouling in New Zealand Industries.**Heat Transfer Engineering**, v. 14, n. 1, p. 19-30, 1993.
- 10.Awad, M. M. Fouling of Heat Transfer Surfaces. In: Belmiloudi, A. (Ed.). **Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems**. London: InTech, 2011.
11. Somerscales, E. F. C. Fundamentals of corrosion fouling. **Experimental Thermal and Fluid Science**,v. 14, p. 335-355, 1997.
12. Mendrone, N. A., Sousa, W. F. Análise de Custos e Viabilidade Econômica de Usinas Sucroalcooleiras com Diferentes Sistemas de Funcionamento da Linhas de Evaporadores. 2012. TCC (Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
13. Epstein, N. Thinking about heat transfer fouling: a 5x5 matrix.**Heat Transfer Engineering**, v. 4, p. 43–56, 1983.

14. Kazi, S. N. Fouling and fouling mitigation on heat exchanger surfaces. In: Mitrovic, J. (Ed.). **Heat exchangers** - Basics Design Applications. Department of Mechanical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012. Available from: <https://www.intechopen.com/books/heat-exchangers-basics-design-application/heat-exchanger-fouling-and-its-mitigation>. Acesso em: 25 dez. 2019.
15. Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=159&id=42&option=com_content&task=view. Acesso em: 25 dez. 2019.
16. Bott, T. R. **Fouling of Heat Exchangers**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 97-135.
17. Watkinson, A.P.; Wilson, D. I. Chemical Reaction Fouling: A Review. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.14, p. 361-374, 1997.
18. Somerscales, E. F. C. Fundamentals of corrosion fouling. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, p. 335-355, 1997.
19. Martin, N. G. S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. 2004. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
20. Piracicaba Engenharia Sucroalcooleira. **A sulfitação dos caldos-de-cana**. Disponível em: www.piracicabaengenharia.com.br/2017/a-sulfitacao-dos-caldos-de-cana/. Acesso em: 26 dez. 2019.
21. Fonseca, C. R. **Ozonização**: Uma alternativa para clarificação do caldo de cana-de-açúcar. 2017. 161 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
22. Whayman, E.; Cress, O. L. Mechanistic studies of cane mud flocculation. **Proceedings of the International Society of Sugarcane Technologists**, v. 15, p. 1175-1182, 1974.
23. Honig, P. **Principios de Tecnologia Azucarera**. Cidade de Mexico: Companhia Editorial Continental, 1969.
24. Parreira, P. M. **Projeto e operação de hidratadores industriais de cal virgem**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
25. Soares, B. D. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação o calcário**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
26. Castro, S. B.; Andrade, S. A. C. **Tecnologia do Açúcar**. Recife: Editora da UFPE, 2007.

27. Lima, A. H.; Junior, N. L. E., Castilho, R. F. **Clarificação**. Dois Córregos: Skills Química. Disponível em: https://skillsquimica.com.br/skills_uploads/2018/11/Clarifica%C3%A7%C3%A3o.pdf. Acesso em: 26 dez. 2019.
28. Fedozzi, C.; Silva, C. F. G.; Santos, J. V. A.; Prado, M. Q.; Coelho, A.; Pontes, W.; Gandolfi, M. V. C. Influência do Hidróxido de Cálcio na Turbidez do Caldo de Cana de Açúcar. **Revista Engenharia em Ação UniToledo**, Araçatuba, v. 3, n. 1, p. 94-104, 2018.
29. Arduino Mega 2560 Board Ver. 3. Disponível em: <https://store.arduino.cc/usa/mega-2560-r3>.
30. Guimarães, J. E. P. **A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1998.
31. Cal hidratada e cal virgem. Disponível em: <https://docplayer.com.br/2119890-Cal-hidratada-e-cal-virgem.html>.
32. Hapman –Ideas that Move. **Bulk Material Density Guide**. Disponível em: <https://www.hapman.com/education-support/bulk-material-density-guide/>.
33. Portal Action. **Experimentos Fatoriais Completos** - Passos para a construção de um experimento aleatório completo. São Carlos. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/experimentos-fatoriais-completos>.
34. Pereira Filho, E. R. **Planejamento Fatorial em Química: Maximizando a Obtenção de Resultados**. São Carlos: EdUFSCar, 2018.
35. Barros, N. B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos-pesquisas e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, Editora da UNICAMP, 2001. 401 p.
36. Thai, C. C. D.; Moghaddam, L.; Doherty, W. O. S. Calcium Phosphate Floccs and the Clarification of Sugar Cane Juice from Whole of Crop Harvesting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 1573-1581, 2015.
37. Doherty, W.O.S.; Greenwood, J.; Pilaski, D.; Wright, P.G. The effect of liming conditions in juice clarification. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists**, v. 24, p. 443-451, 2002.
38. Doherty, W. O. S.; Rackemann, D. W. Some aspects of calcium phosphate chemistry in sugarcane clarification. **International Sugar Journal**, v. 111, n. 1327, p. 448-455, 2009.
39. Van De Sande, M.M. H.; Wirtz, S.; Vos, E.; Verhagen, H. Short Review of Calcium Disodium Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid as a Food Additive. **European Journal of Nutrition & Food Safety**, v. 4, p. 408-423, 2014.

40. Tyusenkov, A. S.; Cherepashkin, S.E. Scale inhibitor for boiler water systems. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, p. 1240–1245, 2014.
41. Saji, V. S.; Meroufel, A. A.; Sorour, A. (Ed.). **Corrosion and Fouling Control in Desalination Industry**. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2020. 406 p.
42. Zotzmann, J.; Vetter, A.; Regenspurg, S. Evaluating efficiency and stability of calcite scaling inhibitors at high pressure and high temperature in laboratory scale. **Geotherm Energy**, v. 6, p. 18, 2018.
43. Kim, J.Y.; Choi, Y.S.; Park, Y.J.; Song, K.; Jung, S.H.; Hussein, E.M.A. Thickness measurement of organic films using Compton scattering of characteristic X-rays. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, p. 1241-1245, 2011.
44. East, C. P.; Doherty, W. O. S.; Fellows, C. M. Characterization of sugar juice heat exchanger tube deposit. **Surface and Interface Analysis**, v. 43, p. 1231-1239, 2011.
45. Yu, H.; Sheikholeslami, R.; Doherty, W.O.S. Composite Fouling Characteristics of Calcium Oxalate Monohydrate and Amorphous Silica by a Novel Approach Simulating Successive Effects of a Sugar Mill Evaporator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 3379-3388, 2002.
46. Rackemann, D. W.; Doherty, W.O. S.; East, C.P. Development of Descriptor Tools for the Characterisation of Australian Sugar Mill Evaporator Scale. **Proceedings of the International Society of Sugarcane Technologists**, v. 27, p. 1-10, 2010.
47. Rackemann, D. W.; Phakam, B.; Moghaddam, L.; Doherty, W.O.S. Review of current practices in evaporator cleaning. **International Sugar Journal**, v. 122, n. 1456, p. 266-271, 2020.
48. Walthew, D. C.; Whitelaw, R.; Mohabir, R. Chemical Cleaning of Evaporators. **Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association**, v. 71, p. 199-206, 1997.
49. Doherty, W. O. S. Chemical cleaning of sugar mill evaporators. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists**, v. 22, p. 341-346, 2000.
50. Baikow, V.E. **Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar**. Cleaning Heating Surfaces of Evaporators, Vacuum Pans and Heaters. Amsterdam: Elsevier, 1982. chap. 17, p. 269-275.
51. Doherty, W. O. S.; Simpson, R. F.; Rackemann, D. Enhanced performance of caustic soda used for the removal of scale in sugar mill evaporators. **International Sugar Journal**, v. 110, p. 346-351, 2008.
52. Rodella, A. A. Determinação do teor de EDTA remanescente em soluções de limpeza de equipamentos industriais. **Química Nova**, v. 30, p. 1006-1008, 2007.

53. Huang, C. P.; Hsu, M.-C.; Miller, P. Recovery of EDTA from Power Plant Boiler Chemical Cleaning Wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, p.919-924, 2000.
54. Voglar, D.; Lestan, D. Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 152-157, 2010.
55. Lavarack, B.; Stevenson, B.; Schneider, S.; Bampton, B. Spent caustic recycle at Farleigh mill. **International Sugar Journal**, v. 117, p. 186-190, 2015.
56. Baikow, V.E. **Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar**. Storing and Shipping Bulk Sugar. Amsterdam: Elsevier, 2013.chap. 15, p. 225-230.
57. Guastaldi, A. C.; Herrera, A. A. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/25486>>.
58. Boyd, G.E.; Adamson, A. W.; Myers, L.S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.
59. Bradesco. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos- DEPEC. **Boletim setorial de janeiro de 2017**. Disponível em:<<https://www.economiaemdia.com.br/SiteEconomiaEmDia>> Acesso em: 10 mar. 2021.
60. Companhia Nacional de Abastecimento - Conab. **Estimativa de produção e exportação de açúcar para a safra 20/21**. Disponível em: www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar. Acesso em: 10 mar. 2021.

ANEXOS

Anexo A - Roteiro utilizado no Estudo do Tratamento do Caldo

Horário (h)	Tempo	Equipamentos, ações e observação			
7:00		Descongelar amostras Preparar Becker com Solução Ácido Fosfórico Preparar Filtros Pesar Clarificante Calibrar pHmetro PHMETRO + PISSETA + BECKER BANCADA TRATAMENTO!			
8:30		Banho 65° C	Agitador Mec 400 RPM	Becker 1000 mL 500 mL → H ₂ O	
9:00	0	Temperatura ambiente	Agitador Magnético Lento	Becker 25 mL H ₂ O	< 125 mg Pol
9:00	0	Banho 65° C			< 37,5 g CaO (p/ 500 mL H ₂ O)
9:30	0	Banho 65° C		Becker 600 mL	< 400 mL Caldo
10:30		Banho 65° C			< 0 ou 402,4 uL Sol Ác. Fosfórico
11:00		Banho 65° C			< Ác. Sulfuroso até pH 3,8 ou pH 4,2 15 min < Ca(OH) ₂ pH 7,0 ou pH 7,5 5 min
11:15		Banho 65° C			!!! AJUSTAR pH 0,4 A MENOR!!!
11:30		Banho 98° C			< Ajustar temperatura para 98° C
11:30		Banho 98° C			PHMETRO + PISSETA + BECKER BANCADA ANÁLISE!
11:45	2	Banho 98° C			< 1,6 mL ou 3,2 mL Polímero, agitar, COBRIR COM VIDRO DE RELÓGIO!
13:45		Temperatura ambiente			< Caldo em banho com água na temperatura ambiente
Análises					
14:00		Ligar Espectro, Polarímetro, Sistema FIA Remover Becker com cuidado e medir altura interface lodo/sobrenadante. Medir pH e temperatura. Filtrar 10 mL do sobrenadante em algodão. !!! AMOSTRA PARA COR, BRIX E FIA !!! 100 mL do sobrenadante, adicionar 4 g Sugarpol, mixer por 30 s, papel filtro azul, desprezar 20 mL ler os próximos 20 mL, anotar temperatura. 2-3 gotas no refratômetro a partir de amostra filtrada, temperatura. Calcular ajuste do Brix para 1,25 em 25 mL, filtrar à vácuo ajustar pH 7, medir Brix. Ajustar Espectro para 420 nm zerar com água e ler Caldo Filtrado. Ajustar Espectro para 860 nm calibrar 0 e 1000 NTU e ler SOBENADANTE, temperatura. Ler rotação angular do caldo clarificado, temperatura. Calibrar Sistema FIA com 50 ppm Ca e P e ler !!! AMOSTRA FILTRADA !!! Medir volume de precipitado com proveta.			

Anexo B - Planilha para anotação dos resultados referentes ao tratamento e análise do caldo

RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		
RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		
RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		
RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		
RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		
RUN	pH 65 °C	pH H ₃ PO ₄	pH	pH H ₂ SO ₃	mL H ₂ SO ₃	pH H ₂ SO ₃	pH	mL Ca(OH) ₂	pH Ca(OH) ₂	Volume	pH Final	T °C	BrixO	T °C
BrixC	Abs 420 nm	1000 NTU Abs	NTU Abs	°Z	T °C	Branco Ca	50 ppm Ca	Ca	Branco P	50 ppm P	P	% Precip.		

Anexo C – Pôster referente ao Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio apresentado no 19º Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA



Complex Matrices Sample Preparation Chamber



Marcos A. S. Brasil* (PG)^a, Marcos Y. Kamogawa (PQ)^b

^aCentro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil

^bEscola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil

*e-mail: brasilmas@terra.com.br



Keywords: sample preparation, complex matrices, ion exchange resin, sugar cane

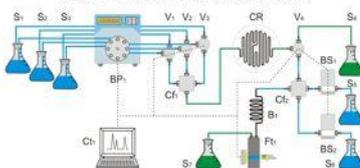
Highlights

- ✓ Tempo de operação reduzido
- ✓ Tolerante a material particulado
- ✓ Baixo consumo energético

Introduction

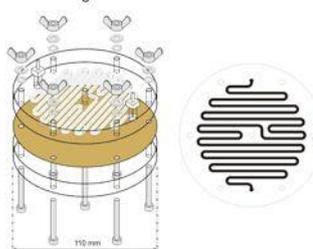
O preparo da amostra para a análise química é uma das etapas mais importantes dentro do processo analítico. Por mais eficiente que seja o sistema analítico que efetivamente realizará a leitura posterior, erros nesta etapa afetam não só a qualidade do resultado final, mas o seu custo, tempo de execução e volume de resíduos. A análise química em matrizes complexas é sempre um desafio que envolve conhecer a composição e características dos possíveis interferentes presentes e, caso necessário, a utilização de estratégias adequadas de segregação ou mascaramento.¹ As resinas de troca iônica representam uma valiosa ferramenta dentro das estratégias analíticas para separação e pré-concentração de espécies químicas de interesse que permitindo o desenvolvimento de soluções limpas e energeticamente eficientes.² Em sistemas de análise em fluxo, a utilização da resina rotineiramente é realizada com resina granular acondicionada em colunas. No entanto, esta forma de utilização apresenta alguns inconvenientes, como a formação de caminhos preferenciais, que reduzem a eficiência de troca além de uma resistência hidrodinâmica elevada, o que pode inviabilizar a utilização de alguns sistemas de bombeamento.³

Figura 1 – Sistema FIA para caldo-de-cana.



O presente trabalho apresenta uma forma inédita de aplicação das resinas de troca iônica no preparo de amostras complexas. Uma câmara de resina (Figura 2) com estrutura formada por dois hemisférios de acrílico entre os quais é inserida uma lâmina de resina de troca iônica (*Membranes International Inc, New Jersey*). Em um dos planos foi usado um canal para circulação da

Figura 2 – Câmara de resina.



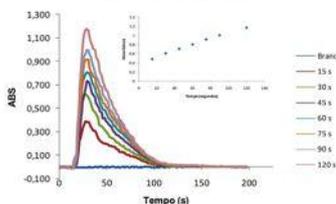
solução com 2 x 2 milímetros de largura / altura com conectores nas extremidades. A área de resina exposta na câmara é de 20, 20 cm² e volume de solução de 4 mL.

Experimental

As características analíticas e de desempenho da câmara de resina foram avaliadas mediante ensaios conduzidos em sistema de análise em fluxo on-line (Figura 1) utilizando caldo-de-cana para os íons cálcio e fósforo.

O ciclo de operação consiste na passagem da alíquota da amostra, seguido de clean-up com água purificada e eluição/recondicionamento. Apenas a solução eluente é direcionada para o sistema analítico, propulsa pela amostra seguinte, desta forma os resíduos contidos na amostra são eliminados e ganha-se tempo. O valor da capacidade de adsorção para os íons cálcio e fósforo (valor calculado 9,58 / 3,11 mg) foi avaliado com solução padrão de 50 mg L⁻¹ em tempos de inserção variando de 15 à 120 segundos tendo apresentado comportamento linear ($r = 998$) em toda faixa. A Figura 3 exibe o resultado dos gráficos de eluição para o cálcio.

Figura 3 – Adsorção de cálcio.



Caldo de cana com diluições em 50%, 75% e um padrão de 25 mg L⁻¹ foram analisados pelo sistema utilizando tempo de inserção de 30 segundos. Os resultados obtidos foram comparados com os valores obtidos na leitura das amostras por ICPOES utilizando o teste *t-Student* e não foram observadas diferenças significativas ao nível de confiança de 95 %. Padrões com concentrações de 1, 10, 25 e 50 mg L⁻¹ foram adicionados a solução de caldo clarificado diluído em 75% tendo sido obtidas recuperações na faixa de 91,2 à 98,8 %. O efeito dos interferentes sólidos e dos solúveis foi satisfatoriamente suprimido permitindo a determinação bem sucedida de cálcio e de fósforo. A capacidade de adsorção da câmara para os íons estudados em miligramas é obtida multiplicando a máxima capacidade de adsorção da resina (em meq m⁻²) pela molaridade do íon escolhido, dividido pela sua valência, considerando a área exposta da resina. A Tabela 1 exibe os valores máximos para elementos utilizados no trabalho.

Tabela 1 – Capacidade máxima de adsorção elementar.

Íon	Máxima capacidade de adsorção		
	mg m ⁻²	meq m ⁻²	mg 20,20 cm ⁻²
Ca ²⁺	4740	237	9,58
Mg ²⁺	2844	237	5,75
P (PO ₄ ³⁻ -P)	1540	149	3,11
S (SO ₄ ²⁻ -S)	2384	149	4,82
Si	1043	149	2,11
Fe	4424 (3)	237	8,94
Al	2133	237	4,31

Conclusions

Com estrutura simples e operando de forma altamente eficiente e ecológica a câmara de resina representa uma solução inovadora no preparo de amostras a partir de matrizes complexas com múltiplas aplicações dentro da Química Analítica.

References

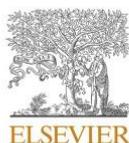
- 1 Krug FJ, Rocha FRP, Métodos de preparo de amostras para análise elemental, EDIT-SBQ, 1a ed, 2016, Brasil.
- 2 Bloxham MJ, Hill SJ, Worsfold PJ, Determination of trace-metals in sea-water and the online removal of matrix interferences by flow-injection with inductively-coupled plasma-mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 9, 1994, p. 935.
- 3 Miranda CES, Reis BF, Krug FJ., A flow-injection system with 4 ion-exchange resin columns for cadmium preconcentration and determination by flame AAS. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 6, 1995, p. 387.

Acknowledgments



Anexo D – Artigo referente ao Sistema de Análise em Fluxo para determinação de Cálcio e Fósforo publicado na revista Talanta

Talanta 226 (2021) 122095



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



New approach for direct analysis of opaque solutions with high content of suspended solids: Determination of calcium and phosphate in raw sugarcane juice

Marcos A.S. Brasil^{a,*}, Milton K. Sasaki^b, Marcos Y. Kamogawa^c

^a Center for Nuclear Energy in Agriculture, University of São Paulo, Av. Centenário, 303, P.O. Box 96, 13400-970, Piracicaba, SP, Brazil

^b Federal University of Rio Grande do Sul, Institute of Chemistry, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^c College of Agriculture Luiz de Queiroz, University of São Paulo, Av. Pádua Dias, 11, P.O. Box 9, 13418-900, Piracicaba, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Sample preparation
Ion exchange resin chamber
Raw sugarcane juice

ABSTRACT

This paper presents a new analytical approach for element concentration determination in samples containing significant concentrations of dissolved and suspended interferences. The proposed system enables to segregate of the complex matrix, species of interest from other interferences with a minimum requirement of reagents and energy. For this purpose, a new cleanup chamber design was implemented with cationic and anionic resins employed under membrane form and the tangential flow of the solution avoided the drawbacks commonly attributed to the packed and fluidized bed columns, such as the formation of preferred paths, increasing hydrodynamic pressure and clogging. The element concentration determination was colorimetrically performed with an automatic flow analysis system. The strategy was validated with the concentration determination of calcium and phosphorus in raw sugarcane juice. Quantification limit of 0.48 to calcium and 1.13 mg L⁻¹ to phosphorus, linear range between 1 and 50 mg L⁻¹, with RSD of 0.50 and 1.50% (n = 11) respectively.

1. Introduction

Direct analysis of complex matrices, like raw sugarcane juice, is a challenge in chemical analyses. It involves knowledge of the composition and characteristics of the possible interfering species present in the sample and the use of appropriate strategies for their segregation, masking or isolation of the analyte. Unsuitable sample preparation and/or analysis may not only affect the final results, but the whole process, increasing costs of the analysis, time and generated waste volume [1–3].

Ion exchange resins are valuable analytical tools for the separation and pre-concentration of analytes [4–6], hence the development of clean and energetically efficient solutions [7]. Compared to the liquid-liquid extraction separation and pre-concentration, resin-based procedures provide advantages in the sample preparation methods owing to time consuming, waste volume and difficulty of some components removal in the matrix [8].

Ion exchange resins are widely used in the form of spherical particles with a diameter range between 300 and 1180 μm, usually packed in columns [4,9,10]. Nevertheless, several drawbacks can occur, such as formation of preferred paths, reducing the exchange efficiency, and

compaction of particles, resulting in a high hydrodynamic resistance, which can be unfeasible the use of some pumping systems [10].

Ion exchange resins in the membrane form is an alternative pattern [11].

It is used in different fields of application such as ultrapure water deionizers [12], soil analysis [13], fuel cells [7], desalinizers/demineralizers [14], electroplating [15].

These cationic and anionic membrane resins are composed of gel polystyrene cross-linked with divinylbenzene. The ionic group present in the strongly cationic resin is R-SO₃ derived from sulphonic acid. The cationic resin is suitable for adsorbing ions such as NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, the anionic resin is suitable for adsorbing ions such as Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, SiO₄⁴⁻ [11].

The ion-exchange resin principle is an electrostatic attraction, retaining the ions of interest by means of exchanges with counter-ions present in the functional groups of the resins, releasing them into the solution. The retention of the ions of interest by the membrane is facilitated by selecting counter-ions with low affinity with resin. Commonly, H⁺ and OH⁻ are the ions used for this function with cationic and anion resins, respectively [11].

* Corresponding author.

E-mail addresses: brasilmas@usp.br, kamogawa@usp.br (M.A.S. Brasil).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122095>

Received 11 September 2020; Received in revised form 4 January 2021; Accepted 5 January 2021

Available online 8 January 2021

0039-9140/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.