

**PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM SISTEMAS E PROCESSOS
INDUSTRIAIS - MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CONTROLE
E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS**

Ricardo Rocha Renner

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE CLAREAMENTO DE TANINOS
UTILIZANDO DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂) COMO ALVEJANTE**

Santa Cruz do Sul

2014

Ricardo Rocha Renner

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE CLAREAMENTO DE TANINOS
UTILIZANDO DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂) COMO ALVEJANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC, como requisito parcial para obtenção ao título de Mestre em Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Ben da Costa

Santa Cruz do Sul

2014

Ricardo Rocha Renner

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE CLAREAMENTO DE TANINOS
UTILIZANDO DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂) COMO ALVEJANTE


Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado – Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas e Processos Industriais.



Dr. Adilson Ben da Costa
Professor Orientador



Dra. Liane Mählmann Kipper
Examinador - UNISC



Dr. Manoel Leonardo Martins
Examinador - UFSM

À minha esposa Veridiana, pelo amor,
carinho, dedicação, incentivo e paciência
ao longo desses dois anos de intensos estudos.
O melhor ainda está por vir.

DEDICO

Aos meus pais Anajara e Ricardo,
que torcem por mim, incondicionalmente.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela presença diária na minha vida.

Ao Professor Dr. Adilson Ben da Costa, pelas oportunidades, ensinamentos, cobranças, incentivo, orientação e amizade.

Ao Pesquisador Renato Augusto Konrath, por acreditar no meu potencial, pelos ensinamentos diários da profissão. Por me incentivar a fazer mestrado, e pelas dicas preciosas para a evolução desse estudo. À colega Débora pelo por auxiliar nas atividades diárias.

Ao Gestor de Pesquisa e Desenvolvimento da Seta S/A, Helio Zorzi, pelas sugestões e discussões, que agregaram a esse trabalho. Por defender junto à direção da empresa a viabilidade desse estudo.

À Supervisora Rosane Christofari, e sua equipe dos laboratórios de Controle de Qualidade e Produção, pelos dados, informações, análises, pelo empréstimo do colorímetro Lovibond para uso na universidade.

À equipe de produção, pela coleta e disponibilização de amostras para os testes na UNISC. Ao Gestor de produção da Acquaquímica, Wagner Becker Bastos, por muitas vezes transportar amostras e equipamentos (e o mestrando) de Estância Velha para Taquari e vice versa.

Ao Supervisor de Manutenção Mecânica, André Santos, pelas idéias e ajustes no reator, ao Gerson Broilo, pelos desenhos, e ao Mecânico Silvio Martins, executor das melhorias no reator. Ao Engenheiro de processos Emerson de Moraes, que acompanhou o projeto e auxiliou com idéias.

Aos professores do PPGSPI pelos ensinamentos, aos colegas de curso pelos momentos de descontração e amizade. Ao aluno da turma de 2013, Douglas Cruz, pelo auxílio nos experimentos e ao Lucas Bastos pela ajuda na parte inicial do trabalho.

Especialmente à Seta S/A, pelas oportunidades que me foram dadas nesses quase 16 anos de Grupo. Pela concessão de bolsa de estudo, e pelo desafio de buscar a excelência.

*Se um dia tiver que escolher entre o mundo
e o amor... Lembre-se: se escolher o mundo
ficará sem o amor, mas se escolher o amor
com ele você conquistará o mundo.*

ALBERT EINSTEIN

RESUMO

A indústria extrativa de taninos da *Acacia mearnsii* De Wild (acácia negra) tem encontrado grandes dificuldades, especialmente nos últimos quatro anos, na produção de taninos clarificados devido às mudanças na forma de abate e descasque das árvores. As tecnologias de descasque mecanizado das árvores propiciam maior produtividade, menor custo e melhor aproveitamento da mão de obra, no entanto, o maior esmagamento e cominuição da casca deixaram esta mais suscetível a degradação e consequente escurecimento. Apesar do processo industrial de clareamento dos taninos ser reconhecidamente eficiente, este não tem capacidade de alveamento de extratos concentrados com cores muito escuras. Desta forma, o objetivo desse estudo foi avaliar a clarificação de taninos de alta concentração (TAC) utilizando dióxido de enxofre como alvejante. Os experimentos foram realizados em condições experimentais controladas, onde foram avaliadas a influência da temperatura, da cor inicial do TAC, do tempo de reação, e da quantidade de alvejante. Na avaliação da qualidade do produto final foram considerados os parâmetros cor, teor de cinzas e teor de ferro. Ao todo foram feitos 40 experimentos, sendo que em 20 testou-se o alveamento de taninos com adição de dióxido de enxofre, 14 experimentos com a adição de dióxido de enxofre e metabissulfito de sódio e 6 ensaios laboratoriais adicionando metabissulfito de sódio para alvejar o tanino. O uso de cobre metálico, sulfato de cobre e zinco metálico como aditivos foram testados em alguns ensaios. Os melhores resultados de alveamento de taninos foram obtidos nos testes 7A, 7B, 8A e 8B, na condição de temperatura de 90 °C e quatro horas de reação. Nos testes 7A e 7B, (com uso de SO₂) houve uma redução de 53%, enquanto que nos testes 8A e 8B (com Na₂S₂O₅) a redução da cor vermelha ficou na faixa de 65% (melhor resultado de alveamento desse estudo). Nos testes com SO₂, o ápice da redução da cor vermelha é verificada na primeira hora da reação e após esse tempo há uma diminuição do alveamento, mesmo com novas adições do insumo, atingindo estabilidade da cor, mas não havendo clareamento após essa estabilidade. A combinação com metabissulfito de sódio em nada melhora o alveamento. Quanto aos aditivos, o zinco metálico, ao contrário do cobre metálico e sulfato de cobre, mostrou resultados promissores quanto ao seu uso como catalisador, o que precisa ser melhor explorado em testes de maior escala.

Palavras-chave: *Acacia mearnsii*, alveamento, dióxido de enxofre, taninos condensados.

ABSTRACT

The industry of *Acacia tannins mearnsii* De Wild (black wattle) has found great difficulties, especially in the last four years, on the production of clarified tannins due to changes in the form of harvest and strip of the trees. The technologies of the mechanized stripping of the trees provide higher productivity, lower cost and a better utilization of manpower, however, the largest crushing and comminution of the bark left this more susceptible to degradation and consequent darkening. Despite the industrial process of whitening tannins admittedly be efficient, it has no capability of bleaching on the concentrated extracts with very dark colors. Thus, the target of this study was to evaluate the bleaching of high tannin concentration (TAC) using sulfur dioxide as a bleach agent. The experiments were conducted under controlled experimental conditions, where was evaluated the influence of the temperature, the initial color of the TAC, reaction time, and the quantity of the bleaching agent. On the quality evaluating of the final product were considered the color parameters, ash content and iron content. Were made in total 40 experiments, and on 20 of these was tested tannin bleaching with addition of sulfur dioxide, 14 experiments with addition of sulfur dioxide and sodium metabisulfite and 6 laboratory trials by adding sodium metabisulphite to bleach the tannin. The use of metallic copper, metallic zinc and copper sulphate were tested as additives in some trials. The best bleaching results were obtained in tannin 7A, 7B, 8A and 8B tests, the condition of temperature of 90 ° C and four hours of reaction. 7A and 7B in tests (using SO₂) decreased by 53%, while in 8A and 8B (with Na₂S₂O₅) testing the reduction of the red color was in the range of 65% (better bleaching result of this study). In tests with SO₂, the peak time of reduction of red color is observed in the first hour of reaction and after that time there is a decrease in bleaching, even with new additions of input, achieving color stability, but it is not clearing after this stability. The combination with sodium metabisulphite not improves the bleaching. For additives, zinc metal, unlike the metallic copper and copper sulfate, showed promising results regarding its use as a catalyst, which should be explored further trials in larger scale.

Keywords : *Acacia mearnsii*, bleaching, sulphur dioxide, condensed tannins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de taninos a partir da casca de <i>Acacia mearnsii</i> , na empresa Seta S/A.	23
Figura 2. Processos de clarificação e aumento da cor do xarope em função do tempo de estocagem, numa temperatura de 70 °C.	31
Figura 3. Esquema do sistema de clareamento de taninos utilizado nos experimentos laboratoriais.	34
Figura 4. Reator exposto no plano tridimensional.....	34
Figura 5. Fluxograma executivo para os testes laboratoriais utilizando SO ₂	37
Figura 6. Estrutura geral da molécula de taninos condensados, formados por monômeros de flavan-3-ol (R=H ou OH).	45
Figura 7. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC durante o processo de alvejamento com SO ₂	46
Figura 8. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC com resultados de alvejamento expressados em fração de cor removida (testes 1A, 1B, 2A e 2B em 90 ± 2° C).	47
Figura 9. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC e verificação da influência da temperatura no alvejamento do tanino com SO ₂ (testes 3A e 3B em 70 ± 2° C e testes 4A e 4B em 90 ± 2° C).	48
Figura 10. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de sais nas reações de alvejamento de tanino com dióxido de enxofre (testes 5A e 5B, adição de NaCl e 6A e 6B adição de KCl. Uma injeção de SO ₂ em cada teste).	49
Figura 11. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅ , em testes comparativos de alvejantes.	50
Figura 12. . Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de zinco como redutor nos testes de alvejamento (testes 11A e 11B e 12A e 12B, adição de 0,01% de zinco em pó e 13A, 13B, 14A e 14B, adição de 1% de zinco em pó).	53
Figura 13. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de cobre metálico nos testes de alvejamento.....	54
Figura 14. Monitoramento da intensidade da cor vermelha em testes de avaliação da ordem de adição de SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅	55

Figura 15. Alteração da cor dos taninos nos testes laboratoriais.....	56
Figura 16. Resultados do teor de cinzas nos testes de alvejamento de taninos.	57
Figura 17. Resultados do teor de ferro nos testes de alvejamento de taninos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos produtos derivados do tanino produzidos pela SETA S/A para o mercado couro e volume de vendas para o mercado interno para os anos de 2012 e 2013.	21
Tabela 2. Comercialização de taninos claros, escuros e modificados, para o mercado nacional.....	22
Tabela 3. Adição de ácido fórmico em função do pH, para a formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC.	27
Tabela 4. Adição de metabissulfito de sódio em função da cor vermelha, para formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC.....	27
Tabela 5. Faixa permitida para os parâmetros cor, pH e concentração, para que o produto passe para o processo industrial seguinte, a atomização.	27
Tabela 6. Adição de metabissulfito de sódio em função da cor vermelha, para formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC, com pré-alveijamento.....	28
Tabela 7. Variáveis determinadas no controle de qualidade do produto Seta Supersol Light, na forma de pó.	28
Tabela 8. Faixas de cores iniciais (cor bruta, antes do tratamento) e finais (cor do tanino tratado, após a reação), para os taninos condensados produzidos pela empresa SETA S/A.	29
Tabela 9. Insumos usados nos testes de alveijamento de taninos, em laboratório.	37
Tabela 10. Testes de avaliação do uso de SO ₂ para alveijamento de taninos.....	38
Tabela 11. Avaliação da influência da temperatura nas reações de alveijamento utilizando SO ₂	39
Tabela 12. Reação de alveijamento com uma injeção de SO ₂ e uso de NaCl e KCl.....	39
Tabela 13. Testes comparativos de alveijamento entre SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅	40
Tabela 14. Testes comparativos entre SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅ para alveijamento de taninos, com uso de zinco metálico na formulação.	41
Tabela 15. Testes de clareamento de taninos combinando diferentes alvejantes e uso de cobre nas reações.	41
Tabela 16. Testes de combinação entre dióxido de SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅ , para alveijamento de taninos.....	42

Tabela 17.Comparativo de consumo de SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅	51
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CH ₂ O ₂	Ácido Fórmico
ALCA	American Leather Chemists Association
CAS	Chemical Abstracts Service
IULTCS	International Union of Leather Technologists and Chemists Societies
Na ₂ S ₂ O ₅	Metabissulfito de Sódio
SF	Sequestrante de Ferro
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfato de Cobre (II)
SO ₂	Dióxido de Enxofre
TAC	Tanino de Alta concentração
TBC	Tanino de Baixa concentração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 O cultivo da <i>Acacia mearnsii</i>	17
3.2 Características Químicas dos taninos e suas aplicações.....	18
3.3 Principais produtos fabricados na Seta S/A.....	20
3.4 Processos de produção da indústria extrativa de taninos.....	22
3.4.1 Padronização de taninos em reatores industriais	25
3.4.1.1 Produção de Seta Supersol Light.....	26
3.5 Controle de qualidade.....	28
3.6 Técnicas de alvejamento de produtos naturais	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Procedimentos metodológicos	33
4.1.1 Montagem do sistema de clareamento em escala laboratorial	33
4.1.2 Ensaio de clareamento	35
5. RESULTADOS	44
5.1 Alvejamento de taninos utilizando SO ₂ e Na ₂ S ₂ O ₅	45
5.2 Teor de cinzas e ferro do produto final.....	56
6. CONCLUSÕES	60
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
8. REFERÊNCIAS	64
9. ANEXOS.....	70

1. INTRODUÇÃO

Acacia mearnsii De Wild, vulgarmente conhecida como acácia negra, originária da Austrália, foi introduzida no Brasil em 1918 e os primeiros plantios comerciais foram realizados em 1928 (SCHNEIDER & TONINI, 2003). A acácia negra é uma espécie de amplo aproveitamento industrial, especialmente para a extração de tanino presente na casca, muito utilizado para curtimento de couro e produção de outras substâncias químicas, ao ponto de a sua madeira ter um uso secundário, utilizada para produção de energia e de carvão (MARTINEZ, 2006).

Segundo informações da empresa SETA S/A - Extrativa Tanino de Acácia (<http://setaonline.com>) uma das principais vantagens da espécie é a idade de corte, que no Brasil varia de 5 até 10 anos, enquanto que na África do Sul (um dos principais produtores mundiais) ocorre normalmente aos 11 anos. A amplitude de produtividade varia entre 10 a 25 m³/ha/ano, sendo a produção média de casca em torno de 15 t/ha. Uma árvore de acácia negra com idade entre 6 e 8 anos pesa em média 60 kg (nos plantios brasileiros), sendo que destes, 6 kg correspondem à casca e 54 kg à madeira.

Os extratos vegetais obtidos a partir da casca de acácia negra são ricos em compostos fenólicos, e por isso muito utilizado na produção de curtentes e floculantes. O tanino produzido no Rio Grande do Sul é exportado para mais de oitenta países e representa mais de 10% da produção mundial de taninos. Os taninos são definidos como compostos polifenólicos, hidrossolúveis, muito reativos quimicamente, formam pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, possuem cor que varia do amarelo ao marrom-escuro e são utilizados desde a antiguidade para transformar a pele animal em couro curtido (BUCHANAN, 1975; HERGERT, 1989).

Os taninos de coloração clara são particularmente importantes para a indústria do couro, e por isso mais valorizados, pois apresentam uma menor interferência na coloração final do couro. A Seta S/A – Extrativa Tanino de Acácia (<http://www.setaonline.com>) uma das maiores indústrias do ramo no Brasil e no mundo, destaca que a produção de taninos vegetais clarificados destinados ao processo de curtimento de peles respondem atualmente por 92,28% do faturamento, considerando a linha de taninos (naturais, modificados e clarificados).

Apesar disto, a indústria extrativa de taninos tem encontrado grandes dificuldades, especialmente nos últimos quatro anos, na sua produção, devido às mudanças na forma de descasque das árvores. As tecnologias de descasque mecanizado das árvores propiciam maior produtividade, menor custo e melhor aproveitamento da mão de obra, no entanto, o maior esmagamento e cominuição da casca deixaram esta mais suscetível a luz e umidade, que associadas às condições de transporte e armazenamento têm contribuído significativamente para escurecimento dos taninos extraídos.

Uma alternativa para contornar este problema pode ser o investimento em tecnologias de alveamento do produto final, que apesar serem reconhecidamente eficientes, não são adequados ao clareamento de extratos concentrados com cores muito escuras. O sistema de alveamento com dióxido de enxofre é utilizado atualmente com sucesso para clareamento do caldo da cana-de-açúcar, resultando no açúcar branco, de elevado valor comercial (HAMERSKI, 2009). Contudo, esse procedimento ainda não foi testado para clarificação de taninos.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi melhorar o sistema de alveamento de taninos utilizado atualmente na indústria, visando possibilitar produção da linha de taninos claros a partir da padronização de tanino de alta concentração (TAC).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver um processo eficiente para clareamento de tanino produzido pela SETA S/A – Extrativa Tanino de Acácia, utilizando SO₂ como agente alvejante.

2.2 Objetivos específicos

- Montar um sistema de clareamento com dióxido de enxofre para extratos de TAC em escala laboratorial;
- Desenvolver ensaios de clareamento de taninos com SO₂;
- Avaliar as principais variáveis do processo.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O cultivo da *Acacia mearnsii*

Existem de 120 a 130 espécies do gênero *Acacia* de ocorrência natural em todas as regiões do mundo, exceto na Europa e Antártida (TURNBULL *et al.*, 1998). A maioria das espécies é de vida curta, cerca de 10 a 15 anos. As principais espécies plantadas no mundo são *Acacia mangium*, *A. saligna* e *A. mearnsii*. África do Sul e Brasil são os principais países cultivadores de *Acacia mearnsii*. As plantações de acácia negra têm características multifuncionais, agindo na recuperação de solos de baixa fertilidade; permitem consórcios com cultivos agrícolas e criação de animais; além da produção de madeira, a casca é utilizada para fins industriais. A acácia negra tem grande importância para a economia e para a indústria, apresentando diversos usos. Inicialmente, foi plantada na Índia (1843) e, posteriormente, na África do Sul (1868) para produção de energia. Somente mais tarde começou a ser utilizada para extração do tanino (SANTOS, 1998b). Cerca de 60% das plantações pertencem aos minifundiários (TONIETTO & STEIN, 1997)

No Brasil, a acácia negra foi plantada, inicialmente, visando à produção de tanino (extraído da casca), produto básico para curtimento de couro. A produtividade de tanino depende da interação entre diversos fatores, como características genéticas, climáticas, pedológicas, técnicas silviculturais e de manejo utilizados nas áreas de plantio. A interação entre estes fatores determina o crescimento, a quantidade e a qualidade dos produtos obtidos. A partir de 1954, o Brasil deixou a condição de grande importador de extratos vegetais curtentes, passando à condição de auto-suficiência, tornando a produção de acácia negra uma sólida atividade econômica que vem trazendo consideráveis benefícios em mais de 40 municípios para milhares de famílias (SCHNEIDER & TONINI, 2003). Esta atividade ocupa uma área superior a 100.000 ha, explorados em rotações de 7 a 9 anos (SANTOS, 1997), embora muitos produtores rurais cortem com 4 ou 5 anos de idade.

Segundo Schneider *et al.* (1999), a rentabilidade do cultivo da acácia negra é superior à de muitas essências, embora o rendimento quantitativo da madeira seja inferior. Esta maior rentabilidade deve-se à comercialização da casca, que representa o objetivo principal do cultivo desta espécie, e da madeira utilizada para a fabricação de papel, chapas de aglomerados, lenha e na produção de carvão e energia.

Hillig, E.; Haselein, C.R.; Santini, E.J (2002) reconheceram a madeira de acácia negra como promissora para fabricação de chapas aglomeradas estruturais em mistura com *Pinus elliottii* e *Eucalyptus grandis*, trazendo vantagens para as propriedades mecânicas das chapas. Atualmente, a madeira de acácia negra vem sendo utilizada para produção de celulose, por apresentar menores teores de lignina que as espécies tradicionalmente utilizadas para este fim. Também é destinada para consumidores de lenha para energia, e na produção de carvão.

3.2 Características químicas dos taninos e suas aplicações

Segundo Jorge *et al.* (2001) e Simões (2002) quanto à estrutura química, os taninos são usualmente classificados em condensados e hidrolisáveis, sendo que os taninos condensados são quimicamente e economicamente mais importantes para a indústria. Taninos hidrolisáveis são constituídos de misturas de fenóis simples, como pirogalol e ácido elágico, e também de ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares (HEGERT, 1989). Estes, segundo Roffael & Dix (1994), podem sofrer hidrólise ácida, alcalina ou enzimática.

Os taninos condensados têm alto peso molecular e geralmente se apresentam como polímeros ou oligômeros (ROWELL *et al.*, 2005). Para Pizzi (1983), estes são constituídos por unidades de flavonóides (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) variando os graus de condensação de acordo com o tipo e origem. Os ácidos fenólicos, cumarinas e flavonóides, pertencem a uma classe de metabólitos secundários, largamente distribuídos em plantas. Eles contêm pelo menos um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila, juntamente com outros substituintes (SALUNKHE *et al.*, 1990). As estruturas polifenólicas estão presentes na composição de leguminosas, como a acácia negra, e são predominantemente taninos de origem flavonóide (DESHPANDE & CHERYAN, 1985).

O grupo de compostos flavonóides, do qual fazem parte os taninos, possui uma estrutura básica, C6-C3-C6, que inclui os mais diversos e numerosos compostos fenólicos de plantas: pigmentos antocianinas, flavonas, flavonóis, flavanonas e alguns menos conhecidos como auronas, chalconas e isoflavonas (DESHPANDE *et al.*, 1986). Fenóis comuns em plantas não são considerados tóxicos em quantidades e condições normais, com exceção dos fenóis poliméricos denominados taninos, que possuem a habilidade de complexar e precipitar proteínas de soluções aquosas (SALUNKHE *et al.*, 1990). Em

leguminosas e cereais os taninos têm recebido considerável atenção, por causa de seus efeitos adversos na cor, sabor e qualidade nutricional (SALUNKHE *et al.*, 1982). Os taninos condensados são oxidados em condições alcalinas e instáveis na presença de luz (COLODETTE, 2000).

São usados na fabricação de tintas, na produção de inibidores de corrosão, promotores de fluxo de líquidos em tubos, produtos farmacêuticos, adesivos e floculantes (SEIGER, 2002). Fowler *et al.* (2000) citaram o uso do tanino na fabricação de colas fenólicas e na clarificação de cervejas e vinhos. Segundo Hergert (1989) e Pizzi & Mittal (1983), citados por Carneiro *et al.* (2001), os taninos condensados apresentam grande importância na fabricação de adesivos, sendo aqueles provenientes dos extratos da casca de acácia negra e da madeira de *Schinopsis balansae* (quebracho) os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente.

Todavia, sua principal utilização se dá no curtimento de pele (BUCHANAN, 1975;HERGERT, 1989). O tanino de acácia é um produto muito versátil, podendo ser utilizado em diversas etapas do processo de transformação de peles animais em couro, tais como pré-curtimento, curtimento vegetal e recurtimento de couros curtidos ao cromo.

O grande ímpeto na investigação e subsequente aplicação industrial dos taninos ocorreu na África do Sul nos anos 70 (PIZZI *et al.*, 1981). Esse fato ocorreu devido à grande abundância dos taninos da casca de acácia (*Acacia mearnsii*) tradicionalmente plantada para a produção de taninos para o curtimento de peles, conjugada com o elevado preço naquele país dos produtos químicos derivados de petróleo (JORGE *et al.*, 2002).

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 t/ano (GUANGCHENG *et al.*, 1991).

As maiores empresas produtoras de taninos condensados do mundo estão localizadas na África do Sul e Brasil. No sul do Brasil estão instaladas duas grandes fábricas; Seta S/A, localizada em Estância Velha, e Tanac S/A, situada em Montenegro, ambas no estado do Rio Grande do Sul. A capacidade produtiva dessas duas unidades juntas chega a 60 mil toneladas por ano.

3.3 Principais produtos fabricados na Seta S/A

As informações expostas neste capítulo e no subsequente (3.4) foram produzidas a partir de uma pesquisa exploratória, documental e em campo (SANTOS, 2000), junto à indústria Seta S/A-Extrativa Tanino de Acácia, situada no município de Estância Velha, RS, Brasil, empresa a qual está vinculado este projeto de pesquisa.

A empresa produz vários produtos para a indústria do couro, e também para outras aplicações. O grupo Seta S/A possui, além da fábrica de taninos vegetais, linha produtiva de especialidades químicas, onde são produzidos os mais diversos produtos para o tratamento do couro (aplicados nas várias etapas de processamento de transformação de pele *in natura* em couro acabado); planta industrial para produção de coagulantes e floculantes naturais, a base de taninos e unidades produtivas de cavacos (MITA LTDA), provenientes da madeira da acácia negra, sendo importante matéria prima para produção de papel.

Os taninos vegetais ocupam o topo do faturamento da SETA S/A. Conforme dados expressos na Tabela 2, 90,6% e 92,3% do faturamento obtido, no mercado interno, foi de produtos clarificados, nos anos de 2012 e 2013, respectivamente. Os taninos mais claros também são os mais utilizados nos processos de tratamento do couro, logo todo o volume produzido mensalmente é vendido para clientes do país, e também para exportação.

Atualmente a empresa comercializa sete produtos diferentes, destinados ao curtimento de peles, cuja identificação, características e informações comerciais dos últimos dois anos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos produtos derivados do tanino produzidos pela SETA S/A para o mercado couro e volume de vendas para o mercado interno para os anos de 2012 e 2013.

Nome do Produto	Tipo	Descrição	Preço, R\$ (kg)	Total de vendas, t	
				2012	2013
Seta SUN	Clarificado	Tanino de acácia de uso universal. No curtimento vegetal, permite um processo rápido e de ótima penetração, resultando em um artigo final de coloração clara. É adequado para o curtimento e recurtimento em variadas formulações e processos.	5,06	3.106,20	2.851,10
Seta Supersol Light	Clarificado	Tanino de acácia de cor bastante clara. No curtimento vegetal, permite um processo rápido e de ótima penetração, resultando em um artigo final de coloração clara. É adequado para o curtimento e recurtimento em variadas formulações e processos.	5,17	1.450,60	1.476,50
Seta RC	Escuro	Tanino de acácia de coloração escura e baixa adstringência. No curtimento vegetal permite um processo rápido devido à sua boa penetração, resultando em um artigo final de cor parda.	5,06	519,7	245,8
Seta Natur N	Escuro	Tanino de acácia de coloração escura e moderada adstringência. Completamente natural, indicado para recurtimento de todos os tipos de couro.	5,06	48,4	42,2
Seta RF	Modificado	Tanino de acácia adstringente de rápida penetração, indicado para curtimento de peles e recurtimento de couros.	5,27	57,1	53,6
Seta Supersol Líquido	Clarificado	Tanino de acácia de cor universal de cor bastante clara. No curtimento vegetal, permite um processo bastante rápido devido à sua boa penetração. O produto apresentado na forma líquida, facilitando a diluição durante o processamento.	2,37	1.541,40	NI
Seta CH	Modificado	Tanino de acácia modificado, adstringente, de rápida penetração, indicado para curtimento e recurtimento em variadas formulações e processos.	6,84	9,6	20,6

NI: Não informado.

Fonte: Seta S/A, 2014.

Do total de vendas dos taninos comercializados no Brasil pela SETA S/A, os taninos clarificados responderam por mais de 90%, para os anos de 2012 e 2013.

A Tabela 2 mostra a distribuição das vendas da empresa Seta S/A para o mercado brasileiro, consumidor de taninos condensados.

Tabela 2. Comercialização de taninos claros, escuros e modificados, para o mercado nacional.

Nome do produto	2012 (t)	2013 (t)
Total de vendas	6.732,9	4.689,8
Produtos claros	6.098,2	4.327,6
Produtos escuros	568,1	288
Produtos modificados	66,6	74,2
% Produtos claros	90,6%	92,3%
% Produtos escuros	8,4%	6,1%
% Produtos modificados	1,0%	1,6%

Fonte: Seta S/A, 2014.

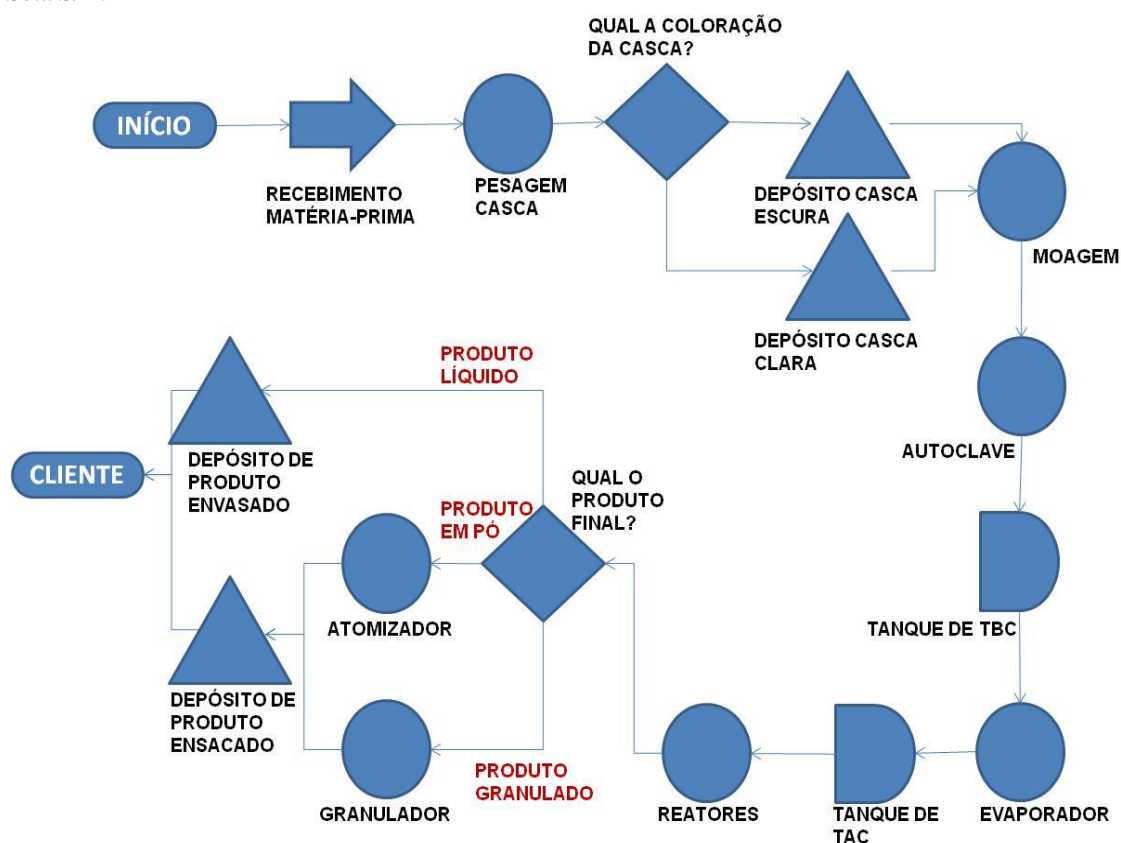
3.4 Processos de produção da indústria extrativa de taninos

As informações expostas neste capítulo foram produzidas a partir de uma pesquisa exploratória, documental e em campo (SANTOS, 2000), junto à indústria Seta S/A- Extrativa Tanino de Acácia. Além disto, a Dissertação de Mestrado da Engenheira CarenMachado Menezes (MENEZES, 2013), foi utilizada como referência principal, pois foi desenvolvida, recentemente, nesta indústria.

O beneficiamento da casca de *Acacia mearnsii* depende do produto final desejado. O processo inicia com a retirada da casca do tronco da árvore, que em seguida é picada e encaminhada ao processo de extração, após o qual o extrato aquoso produzido é concentrado (MENEZES, 2013).

A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de beneficiamento da casca de *Acacia mearnsii*, cujas principais etapas serão descritas a seguir.

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de taninos a partir da casca de *Acacia mearnsii*, na empresa Seta S/A.



Onde: TBC = Tanino de baixa concentração e TAC = Tanino de alta concentração. Fonte: Menezes, 2013.

Imediatamente após o abate das árvores o fuste (a parte mais visível do tronco da árvore) é cortado em tocos de tamanhos semelhantes, e em seguida são desganhados. A retirada da casca é executada manualmente com a utilização de facões ou mecanicamente com o auxílio de uma descascadora de toras. As cascas são organizadas em feixes e, transportadas até a indústria (MENEZES, 2013).

É importante que a casca seja avaliada em função de sua qualidade, pois cascas com a parte interna mais escura irão gerar taninos escuros, mais difíceis de alvejar na etapa de padronização (MENEZES, 2013).

Após a liberação, a carga é encaminhada para pesagem. Em seguida, a casca é descarregada e armazenada conforme seu método de retirada (manual ou mecânica). Para facilitar o controle de estoque, os locais de depósito de cada lote são devidamente delimitados e numerados (MENEZES, 2013).

O beneficiamento da casca, propriamente dito, inicia na sua moagem, a qual visa reduzir o tamanho das peças de casca para cavacos com tamanho entre 5,1 e 10,0 mm, geralmente o moinho é regulado para que 50% da casca moída permaneçam nessa faixa. Este processo é importante para facilitar o transporte da matéria-prima dentro do fluxo produtivo, bem como para aumentar a eficiência da etapa de extração (MENEZES, 2013).

Para a extração de taninos é utilizado um clássico processo de hidrosolubilização (PANSERA *et al.*, 2004), que consiste numa difusão sólido-líquido, capilar ou transversal em vasos pressurizados (autoclaves). Estes vasos operam em temperatura de 100 °C, a uma pressão de 1,0 kgf/cm² e tempo de residência de 8 horas. Obedecendo estes critérios, para uma carga de casca de 2400 kg, é possível gerar uma produção de aproximadamente seis metros cúbicos de Tanino de Baixa Concentração (TBC). O aquecimento deve ser controlado, para minimizar a oxidação dos taninos (que ocorre em temperaturas acima de 110°C), ocasionando também alteração indesejável na cor do extrato de taninos (MENEZES, 2013).

A próxima etapa do processo consiste na eliminação do excesso de umidade do tanino (evaporação), no qual a concentração inicial de taninos do extrato é elevada de 10% para concentrações que variam entre 50% e 54% de sólidos totais, resultando deste processo um extrato denominado Tanino de Alta Concentração (TAC). Este percentual é adotado para que na etapa de padronização o tanino possa atingir os parâmetros desejados de cor, pH, além de apresentar qualidade adequada no produto final na forma de pó (MENEZES, 2013).

Os equipamentos utilizados neste processo são denominados evaporadores (concentradores) de filme descendente e fluxo contínuo. Logo após a passagem nos evaporadores, o líquido é depositado em reservatórios específicos para TAC. Já o solvente removido da solução é armazenado e reutilizado na extração (MENEZES, 2013).

Para a obtenção do tanino em pó, o TAC, já padronizado, passa por um processo de atomização. Na atomização, o TAC aquecido é introduzido na forma de *spray* em uma câmara de ar quente, com passagem contínua, com temperatura entre 220 e 250 °C, resultando em um produto com aproximadamente 94% de sólidos totais. Por fim,

transportadores pneumáticos transportam o tanino em pó até o setor de embalagem onde serão acondicionados em sacos de 25 kg.

Para algumas aplicações o tanino é comercializado granulado, com granulometria entre 65% e 75% retidos nas peneiras de 35 e 65 *mesh*. A granulação é realizada a partir do produto gerado na etapa de atomização. Nesta etapa, o tanino em pó passa por um processo de aglutinação com *spray* de água e posteriormente por uma secagem através de leito fluidizado de ar quente com vibração.

3.4.1 Padronização de taninos em reatores industriais

O processo de padronização ocorre em reatores abertos (Figura 1), onde são adicionados insumos, conforme o tipo de tanino que se deseja obter (conforme detalhamento dos taninos comercializados pela empresa, como consta na Tabela 1). Entre os insumos frequentemente utilizados destacam-se o CH_2O_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ além de outros reagentes também importantes e necessários para o tratamento. O presente estudo foi realizado nessa etapa do processo, na operação unitária de reação.

O tanino concentrado, até essa etapa, não recebe produtos químicos. Esse tanino então é colocado nos reatores, de duas formas possíveis: transportado por bombeamento dos evaporadores, diretamente para os reatores, ou então depositado a partir dos evaporadores para tanques de depósito, e posteriormente transferidos por bombas para os reatores. A opção da forma utilizada depende de alguns fatores como quantidade de tanino concentrado disponível para tratamento, tempo de estoque, cor do tanino estocado e que está sendo produzido, além dos pedidos de produção, conforme previsões de vendas. Em alguns momentos torna-se necessário misturar no reator taninos estocados e taninos produzidos mais recentemente, mesmo com cores diferentes, a fim de se obter uma cor inicial estável do tanino *in natura*, que possibilite um alvejamento seguro, a fim de garantir um produto final de qualidade. Essa mistura pode alterar a cor, e sempre é necessário medir a cor do TAC antes de iniciar o processo de padronização.

3.4.1.1 Produção de Seta Supersol Light

O produto Seta Supersol Light é um extrato de acácia clarificado, sendo o produto mais claro da linha de taninos produzida pela empresa. Assim, se torna o produto referência para esse estudo. Nesse processo industrial, são utilizados oito reatores, cada um com capacidade de até 14 toneladas de tanino concentrado. Esses reatores têm altura (expressa em metros lineares) máxima de 4,1 metros, sendo que os volumes comumente utilizados nas bateladas variam de 3,7 a 3,9 metros.

Nesta etapa, o processo de preparação dos taninos clarificados pode ser conduzido em sem pré-alveamento e com pré-alveamento; sendo o processo sem pré-alveamento o mais adotado atualmente na indústria.

No processo sem pré-alveamento, alguns parâmetros devem ser ajustados previamente: a cor inicial deverá estar na faixa de 1,2 - 1,8 (Cor vermelha, colorímetro Lovibond, modelo PFX 995, com célula ótica de 10 mm e solução a 0,6% (m/v)), pH preferencialmente acima de 5,0 (medido em potenciômetro, com conversor de temperatura, utilizando solução 0,6% (m/v)), temperatura em 85 ± 2 °C e concentração do extrato entre 50,0% e 54,0%. Após o término da reação química, a cor final deverá estar entre 0,4 – 0,6 (cor vermelha) e 0,8 – 1,1 (cor amarela) e pH na faixa 4,2 – 4,4.

Após a determinação de cor, pH e concentração, e estando estes parâmetros dentro das faixas recomendadas, é dado início ao processo de clarificação pela adição 3,8 metros lineares do extrato de tanino no reator, aproximadamente 13300 kg de TAC.

A adição dos insumos inicia com 5,5 kg de sequestrante de ferro, seguido de CH_2O_2 , de acordo com o pH, como consta na Tabela 3. Após o ajuste de pH, é dado início a dosagem de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, de acordo com a cor, seguindo orientação da Tabela 4.

O tempo mínimo de reação adotado no processo industrial é de 4 horas, momento em que são recolhidas amostras para a verificação da eficiência do processo e dos demais parâmetros de qualidade (pH e concentração). A temperatura do processo é mantida constante, na faixa de 85 ± 2 °C

Tabela 3. Adição de ácido fórmico em função do pH, para a formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC.

pH do TAC	Quantidade de ácido fórmico (kg)
4,35 - 4,65	10 a 20
4,66 - 4,90	20 a 40
4,91 - 5,00	50 - 60
5,01 - 5,30	65 - 70
> 5,31	70

Fonte: Seta S/A, 2014.

Tabela 4. Adição de metabissulfito de sódio em função da cor vermelha, para formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC.

Cor vermelha*	Quantidade metabissulfito de sódio (kg)
0,6	50 a 60
0,7 - 0,8	50 a 75
0,9 - 1,0	75 a 100
1,1 - 1,2	100
1,3	115 a 125
1,4	125 a 130
1,5	150
1,6	160
1,7	165
1,8	170

* Colorímetro Lovibond, modelo PFX 995, com célula ótica de 10 mm e solução a 0,6% (m/v).

Fonte: Seta S/A, 2014.

Tabela 5. Faixa permitida para os parâmetros cor, pH e concentração, para que o produto passe para o processo industrial seguinte, a atomização.

Cor*	pH	Concentração de taninos (% , m/v)
0,4 - 0,6 Vermelho	4,2 - 4,4	50,0% - 54,0%
0,8 - 1,1 Amarelo		

*Colorímetro Lovibond, modelo PFX 995, com célula ótica de 10 mm e solução a 0,6% (m/v).

Fonte: Seta S/A, 2014.

O processo com pré-alveamento, é aplicado tipicamente quando os estoques de TAC estão baixos, sendo necessário preparar mais rapidamente, para evitar parada do processo industrial posterior, a atomização. Neste processo são utilizadas matérias-primas que por estarem estocadas há mais tempo, e por isso mais escuras, que resultarão em um TAC de coloração superior ao recomendado para a produção de Seta Supersol Light. As condições de operação deste processo são semelhantes ao anterior, exceto pelo fato de se iniciar o alveamento ainda durante o processo de enchimento dos reatores, ainda em 1,9 metros

lineares. A Tabela 6 apresenta as orientações da indústria para a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, de acordo com a cor vermelha, para formulação de Seta Supersol Light, por pré-alveamento.

Após três horas de reação, sob agitação e com temperatura controlada constante em $85 \pm 2^\circ\text{C}$, a qualidade do produto final é verificada e corrigida (se necessário).

Tabela 6. Adição de metabissulfito de sódio em função da cor vermelha, para formulação de Seta Supersol Light em reatores com 13300 kg de TAC, com pré-alveamento.

Cor vermelha*	Quantidade metabissulfito de sódio (kg)
1,4	120
1,5	150
1,6	180

* Colorímetro Lovibond, modelo PFX 995, com célula ótica de 10 mm e solução a 0,6% (m/v).
Fonte: Seta S/A, 2014.

3.5 Controle de qualidade

No controle de qualidade dos taninos vegetais são considerados os seguintes variáveis de qualidade: cinzas, ferro, insolúveis, pH, umidade, cor, tanantes e não tanantes. Estas metodologias analíticas seguem as recomendações das normas ASTM (Tabela 7). A Tabela 7 apresenta, também, os valores limites para cada variável de qualidade para o produto Seta Supersol Light, conforme informações do setor de Controle de Qualidade da empresa SETA S/A.

Tabela 7. Variáveis determinadas no controle de qualidade do produto Seta Supersol Light, na forma de pó.

Variável	Metodologia	Valor limite
Cinzas	NBR 11120, ABNT (2008a)	Máximo de 6% máximo.
Cor do tanino (pó ou líquido)	NBR 11132, ABNT (2008b)	0,4 - 0,6 vermelho 0,8 - 1,1 amarelo
Ferro	NBR 14573, ABNT (2009)	Máximo de 80 ppm.
Insolúveis	NBR 14361, ABNT (2008c)	Máximo de 1%.
pH	NBR 11119, ABNT (2008d)	4,3 - 4,7
Tanantes (T) e Não tanantes (NT)	NBR 11131, ABNT (2008e)	Mínimo de 71% (T) Máximo de 28% (NT)
Umidade	NBR 11117, ABNT (2002)	Máximo de 7%.

Fonte: Tabela elaborada pelo autor a partir de informações disponibilizadas pelo laboratório da SETA S/A, 2014.

Dentre as variáveis monitoradas no TAC pelo setor de Controle de Qualidade, a cor merece destaque. Na Tabela 8 são mostradas as faixas de cor (bruta e após tratamento) dos taninos condensados produzidos pela Seta S/A. Os produtos Seta RC e Seta Natur N são exceções, por serem extratos naturais, e por isso os parâmetros de TAC bruto e Tratado são iguais.

Tabela 8. Faixas de cores iniciais (cor bruta, antes do tratamento) e finais (cor do tanino tratado, após a reação), para os taninos condensados produzidos pela empresa SETA S/A.

Nome do Produto	TAC – Bruto		TAC – Tratado	
	Cor vermelho	Cor amarelo	Cor vermelho	Cor amarelo
Seta SUN	Máximo de 2,1	Máximo de 5,1	0,6 – 0,8	1,3 – 1,6
Seta Supersol Light	Máximo de 1,8	Máximo de 4,8	0,4 – 0,6	0,8 – 1,1
Seta RC	3,6 – 3,8	10,0 – 12,0	3,6 – 3,8	10,0 – 12,0
Seta Natur N	2,0 – 3,5	5,5 – 8,6	2,0 – 3,5	5,5 – 8,6
Seta RF	Máximo de 1,7	Máximo de 5,1	1,7 – 1,9	Máximo de 4,8
Seta Supersol liquido	Máximo de 2,1	Máximo de 4,8	0,6 – 0,7	1,3 – 1,5
Seta CH	1,5	3,5	1,7 – 2,1	14,0 – 18,0

Fonte: Tabela elaborada pelo autor a partir de informações disponibilizadas pelo laboratório da SETA S/A, 2014.

3.6 Técnicas de alveamento de produtos naturais

O alveamento de produtos naturais é um procedimento corriqueiro na indústria, que tem por objetivo adequar a coloração dos seus produtos a exigências do mercado consumidor, ou mesmo aos requisitos de processos subsequentes de produção.

Na indústria têxtil, por exemplo, as fibras de algodão natural apresentam coloração amarelada, e o processo de alveamento é conduzido com a utilização de peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio, em meio alcalino.

Na indústria açucareira, o objetivo principal da clarificação é eliminar a quantidade máxima de impurezas presentes no caldo de cana-de-açúcar. A purificação visa à obtenção de um caldo claro, límpido e brilhante, mediante a coagulação máxima de colóides e a formação de precipitados que adsorvam e arrastem as impurezas coloidais. Este processo não pode provocar a inversão da sacarose, a destruição dos açúcares redutores e a diminuição da pureza do caldo (SOUZA, 1988).

Segundo Hamerski (2009), a sulfitação constitui o principal processo de clarificação do caldo de cana empregado nas usinas brasileiras que produzem açúcar cristal

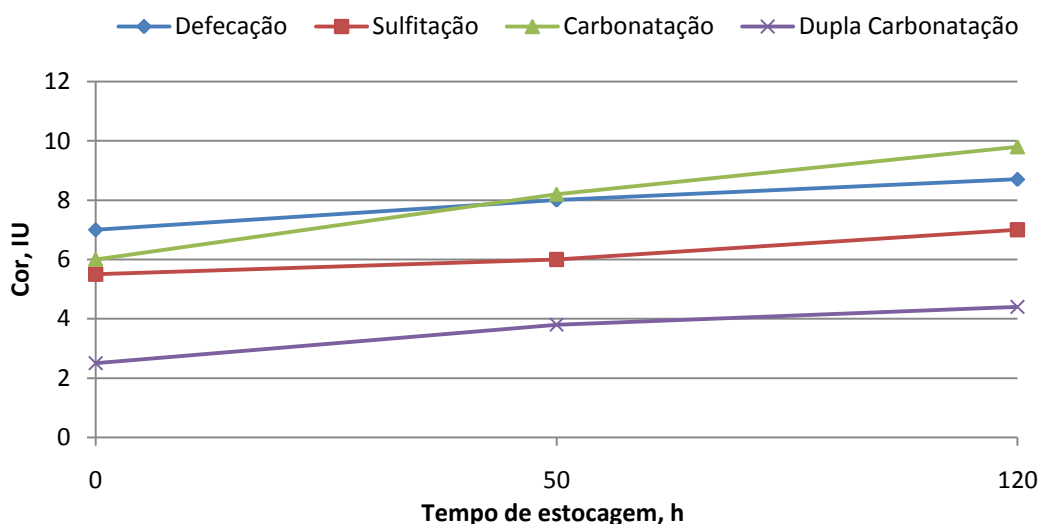
branco. A sulfitação consiste na adição de dióxido de enxofre gasoso (SO_2) ao caldo misto, pré-aquecido a temperatura de 60°C , até atingir o valor de pH entre 3,8 e 4,2 (aproximadamente 150 a 300 g de enxofre por tonelada de cana) e posterior alcalinização com leite de cal até pH 7,0-7,2.

A neutralização do caldo sulfitado, conduz a formação do precipitado pouco solúvel, como sulfito de cálcio, o qual atua na adsorção dos compostos coloridos e outras impurezas. Em seguida, o caldo é aquecido a temperatura entre $100\text{-}105^\circ\text{C}$ e enviado aos sedimentadores para a remoção dos compostos precipitados (HONIG, 1953; DELGADO e CESAR, 1977). É uma das operações unitárias mais críticas do processo, por influenciar as etapas subsequentes do processo de obtenção do açúcar branco (HAMERSKI, 2009). Dentre os principais corantes da cana-de-açúcar que aparecem no caldo misto, destacam-se as clorofilas (pigmentos fotossintéticos verdes), caroteno (amarelo), xantofilas (amarelo) e os flavonóides (flavonas, flavonóis, chalconas, catequinas e antocianinas) (MERSAD *et al.*, 2003).

O dióxido de enxofre (SO_2) tem propriedade descorante, em razão do seu caráter redutor, preservativa, evitando o desenvolvimento de microorganismos prejudiciais ao processo, e também reduz a viscosidade, por precipitar certos colóides, melhorando a decantação e a qualidade do caldo para evaporação e cozimento, produzindo dessa forma méis mais esgotados (PAYNE, 1989).

Conforme Saska *et al.* (2009), os métodos de sulfitação e carbonatação removem 44% e 47% da cor do caldo de cana. Ainda nesse estudo, os autores fizeram um comparativo da estabilidade do caldo clarificado após o processo de remoção de cor, para os métodos de clarificação por defecação (também definido como calagem, processo onde se utiliza óxido de cálcio), sulfitação, carbonatação e dupla carbonatação, cujos resultados podem ser observados na Figura 2.

Figura 2. Processos de clarificação e aumento da cor do xarope em função do tempo de estocagem, numa temperatura de 70°C.



Fonte: Adaptado de M. Saska, 2009

Observa-se que o método de sulfitação apresenta a melhor estabilidade na cor, após 120 horas de armazenamento. O método de dupla carbonatação também merece destaque, pois apresentou a melhor remoção de cor entre as técnicas pesquisadas, porém apresenta como inconvenientes o alto custo de produção, além de uma estabilidade térmica regular.

Honig (1953), citado por Hamersky (2009), apresenta as principais reações envolvidas no processo de sulfitação.

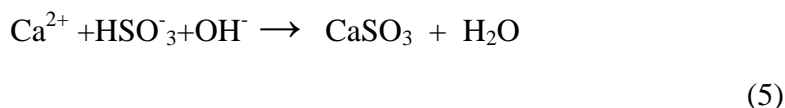
Primeiramente, o SO_2 gasoso, ao ser borbulhado no caldo, é absorvido pela água, até alcançar o equilíbrio, formando o ácido sulfuroso o qual acidifica o meio segundo a Equação (1). Este, de acordo com a teoria da dissolução eletrolítica, ioniza-se, equações (2) e (3), formando o íon bissulfito:



Com a adição do leite de cal, os íons Ca^{2+} e OH^- estão dissociados no meio de acordo com a equação (4):



Nesse meio, tem-se em conjunto uma reação ácido-base, que leva à neutralização da acidez anteriormente formada e a obtenção do precipitado sulfito de cálcio, conforme a equação (5),



Este é o princípio básico do clareamento do caldo de cana, por sulfitação (HAMERSKY, 2009). Durante o processo de sulfitação, além do sulfito de cálcio outros sais são formados, devido à combinação da cal com os ácidos orgânicos e outros componentes do caldo. Entre estes estão os sais de fosfato (CaHPO_4 - fosfato de cálcio, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ - hidroxiapatita) que se precipitam e auxiliam o processo de clarificação adsorvendo partículas coloidais e impurezas coloridas (DEBEN, 1976; JOURANI *et al.*, 1995).

O grupo dos flavonóides é o mais crítico para o processamento do açúcar, e o responsável por até 30% da cor do açúcar bruto em valores de pH igual a 7,0. Os flavonóides podem alterar sua coloração de acordo com o pH do meio (BOURZUTSCHKY, 2005). Os flavonóides são o grupo mais difícil de remover a cor, os taninos são flavonóides. A remoção de cor do caldo de cana, visando produção de açúcar branco, se dá pela remoção de impurezas presentes no caldo, conforme descrito nas equações (4) e (5). O clareamento do tanino se dá pela remoção de cor do próprio produto.

Além dos processos químicos encontrados na literatura, vale destacar os processos físicos de clarificação como, por exemplo, a separação por membranas, que tem recebido atualmente grande atenção, por apresentar uma série de vantagens, como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e redução do consumo de produtos químicos, como enxofre e cal, além de ácido fosfórico e polieletrólitos (UMEBARA, 2010). Entretanto os processos físicos de clarificação ainda encontram resistência devido ao pequeno volume de produção, quando comparado aos processos químicos, e o custo das membranas. Assim, este estudo apresentou uma inovação na forma de alveamento de taninos, ao utilizar SO_2 em reator fechado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimentos metodológicos

Os procedimentos metodológicos deste estudo foram divididos em duas etapas principais: Montagem do sistema de clareamento para testes em escala laboratorial, utilizando um reator de inox conectado a um cilindro de dióxido de enxofre, e após a montagem do sistema, ensaios de clareamento em escala laboratorial, numa escala de 1/5000 em relação ao volume utilizado na indústria, com a finalidade de encontrar as melhores condições de operação e também definir os principais parâmetros para os testes.

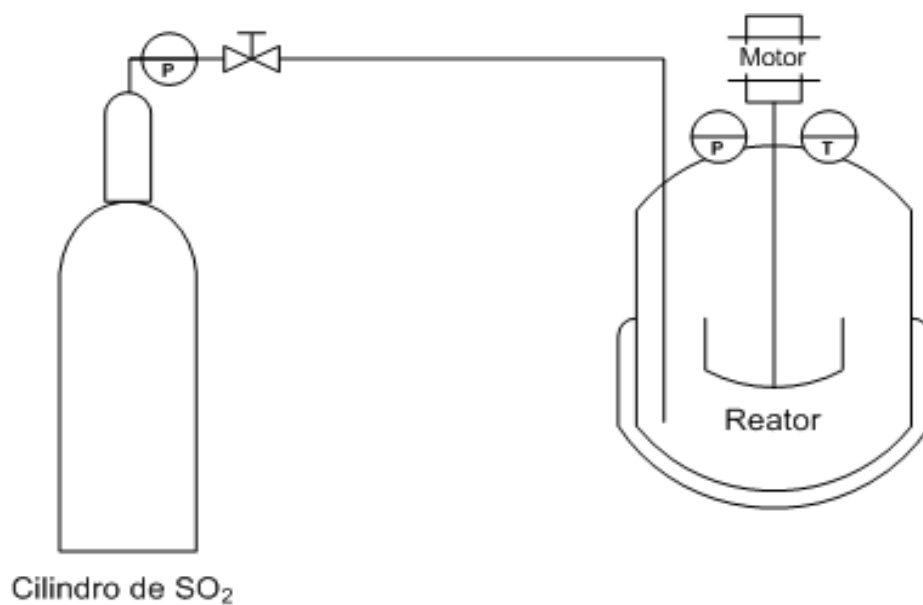
4.1.1 Montagem do sistema de clareamento em escala laboratorial

O sistema de clareamento com dióxido de enxofre foi constituído por um reator conectado a um cilindro de dióxido de enxofre (Figura 3). O reator foi construído em aço 316, com capacidade volumétrica de 3 litros, equipado com camisa para aquecimento por banho termostaticado, que no decorrer dos experimentos foi substituído por aquecimento em chapa quente.

Na tampa do reator estão instalados os sistemas de agitação (marca Ika, ajustado em 175 rpm), monitoramento de temperatura (termômetro analógico de 0 a 150 °C, marca Naka) e pressão (manômetro analógico de até 2,0 kgf/cm², marca Helix), Figura 4.

O SO₂ (fornecido pela empresa Veronese & Cia. Ltda.), foi adicionado no sistema através de uma tubulação de aço inoxidável, situada na tampa do reator, com extensão a fundo do mesmo, com um difusor imerso no tanino para a dispersão do gás, sendo que o mesmo é injetado diretamente do cilindro de gás para o reator.

Figura 3. Esquema do sistema de clareamento de taninos utilizado nos experimentos laboratoriais.

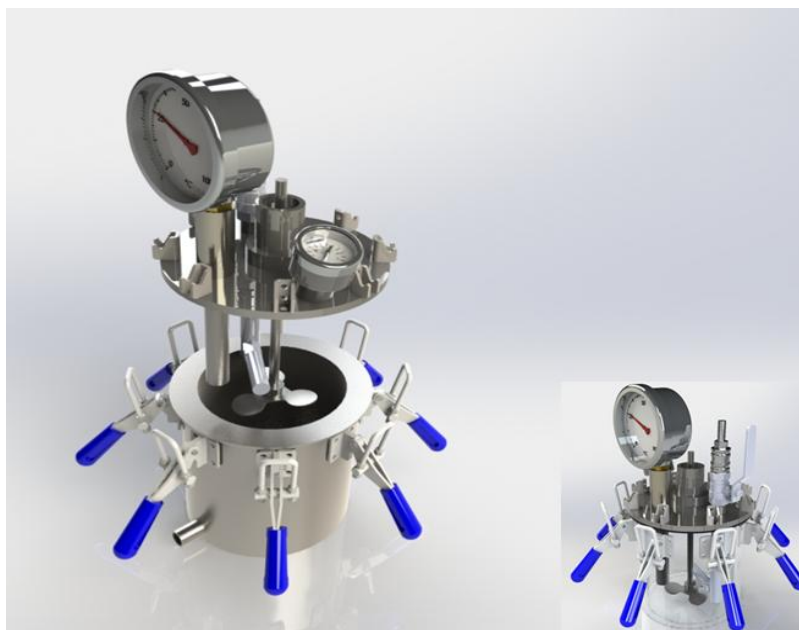


Legenda: P–manômetro de 0 a 1,5kgf/cm₂(saída do cilindro de SO₂); P–manômetro de 0 a 2,0 kgf/cm² (reator); T –termômetro de 0 a 150 °C; Motor - Sistema de agitação do reator.

Fonte: Do autor, 2014

A Figura 4 apresenta o reator onde foram feitos os testes de clareamento de taninos.

Figura 4. Reator exposto no plano tridimensional.



Fonte: Seta S/A, 2014.

4.1.2 Ensaios de clareamento

Os ensaios de laboratório foram realizados junto ao laboratório de Química Industrial da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), RS, Brasil. Considerando que o processo produtivo atual da empresa trabalha com bateladas médias de 12.500 quilogramas de tanino líquido concentrado ($\pm 50\%$), os experimentos em laboratório foram conduzidos em escala de 1/5.000, utilizando-se 2,5 kg de tanino para cada teste. As amostras de tanino líquido concentrado (TAC) foram fornecidas pela empresa Seta S/A, sendo coletado em, no máximo, 24 horas de antecedência aos testes, e foram feitas medidas de cor logo após a coleta e também antes do uso, a fim de verificar se houve degradação. Nos ensaios foram consideradas as variáveis pH e temperatura (medidas durante o processo) na reação de clareamento do tanino pelo dióxido de enxofre. Avaliou-se a influência da temperatura no intervalo entre 70 e 90°C. Para o ajuste de pH foi utilizado o ácido fórmico.

Foram feitos 40 experimentos em laboratório, sendo que em 20 adicionou-se SO_2 , 14 testes feitos combinando SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e 6 experimentos utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Foram avaliados sistemas de catálise para o processo de sulfitação fenólica. Em sistemas heterogêneos, testou-se a adição de cobre metálico. 5 experimentos foram feitos adicionando cobre, todos combinado SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Ainda com o objetivo de catalisar a reação, utilizou-se zinco metálico, em pó, totalizando 8 experimentos. A massa de zinco adicionada nas reações foi variada, correspondendo a 0,01% e 1,0% (m/m) da massa de TAC utilizada em cada reação, a fim de verificar se o processo era catalítico ou não. Como não houve variação significativa dos resultados de clareamento de taninos, pode-se considerar que não houve um processo catalítico.

A adição de sais auxiliares, também foi avaliada neste estudo, para isso cloreto de sódio e também cloreto de potássio, foram adicionados. A adição desses sais serviu para avaliar, com base nos resultados preliminares obtidos somente com SO_2 , se o íon sódio ou outros íons alcalinos, como o potássio, poderiam ter alguma influência no processo de clareamento, visto que com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a clarificação ocorria melhor que com dióxido de enxofre. No total de 4 experimentos, sendo 2 testes com cloreto de potássio outros 2 testes com a adição de cloreto de sódio, todos utilizando SO_2 como alvejante.

Nos experimentos utilizando sulfato de cobre (2 testes, combinando SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a adição foi de 1,0% (m/m) em relação ao TAC. Nesse caso, o uso desse aditivo

não configurou um sistema catalítico, devido à quantidade adicionada, que é elevada, configurando a participação do sulfato de cobre como estequiométrica na reação

Cada experimento foi feito utilizando 2,5 kg de tanino, o que equivale a aproximadamente dois terços do volume total do reator (reator para 3 litros de água). Como a densidade do TAC é $1,2 \text{ g/cm}^3$, então 2,5 kg de TAC equivale a 2,083 litros de tanino do reator e 0,917 litros de volume livre. O tanino foi pesado em balança com capacidade de até 16 kg, marca Sartorius, modelo QS 16000 B. Após pesagem, o Tanino *in natura* foi transferido para o reator, e então adicionou-se os insumos sequestrante de ferro, produzido pelo setor de especialidades da Seta S/A, e CH_2O_2 , fornecido pela empresa Quimisa S/A.

Nos ensaios comparativos com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, fornecido pela empresa *Esseco Group Srl*, esse insumo foi colocado neste mesmo momento. Em seguida, o reator foi fechado e o sistema de aquecimento ligado. A reação teve a contagem de tempo iniciada quando o sistema atingiu a temperatura de reação determinada em cada teste. O tempo de reação de cada experimento variou de quatro até sete horas, sendo que amostras parciais foram coletadas de hora em hora, para verificação de cor e pH. Os testes foram feitos em duplicata.

Os experimentos desenvolvidos para clareamento de taninos, utilizando dióxido de enxofre como alvejante, foram feitos no laboratório de Físico-Química da UNISC. A Figura 5 demonstra cada uma das etapas, para cada reação. A forma de controle de adição foi pela pressão do sistema, ou seja, se fez uma pressurização no reator. Para a determinação da massa de dióxido de enxofre consumido foi utilizada a equação dos gases ideais (Eq. 1)

$$PV = nRT \quad (1)$$

Onde:

P= Pressão

V= Volume

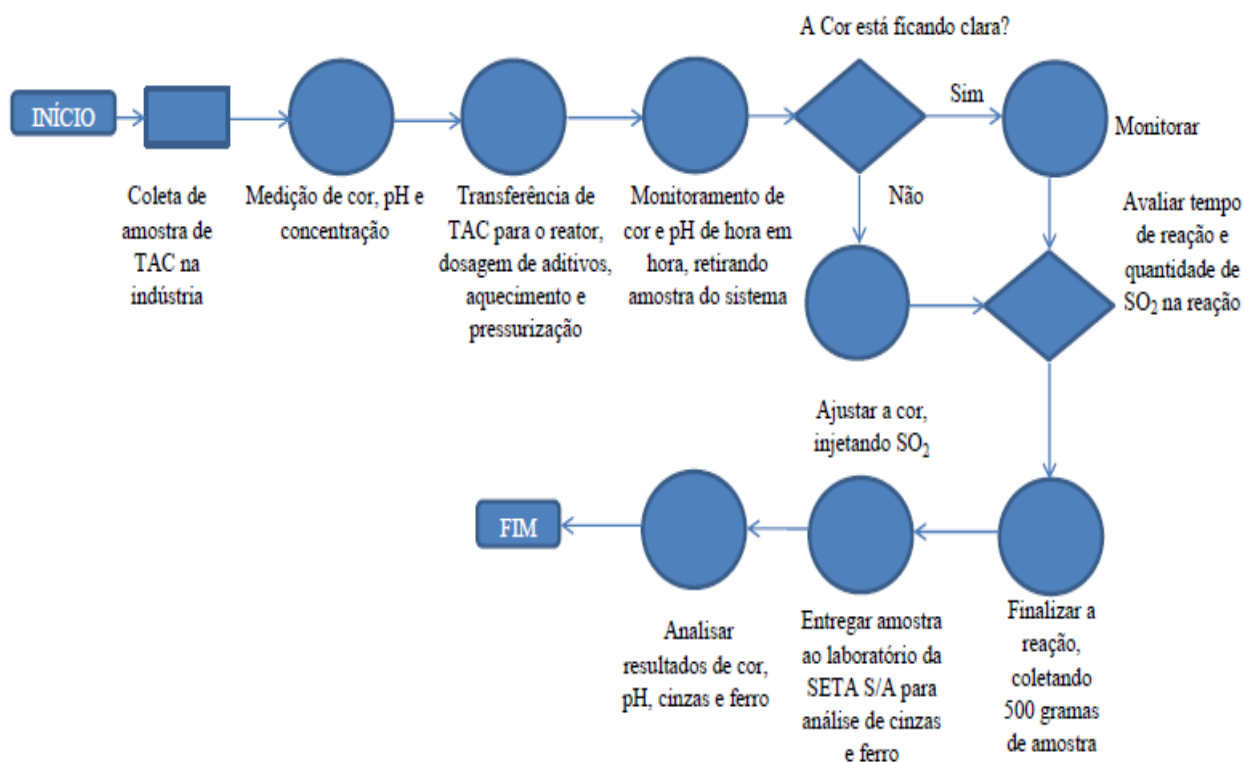
n= Móis de gás

R= Constante universal dos gases perfeitos

T= Temperatura em Kelvin

Dessa forma, calculou-se o número de mols de dióxido de enxofre consumido em cada reação e depois convertendo para massa de SO₂ consumida.

Figura 5. Fluxograma executivo para os testes laboratoriais utilizando dióxido de enxofre.



Fonte: Do autor, 2014.

A Tabela 9 apresenta os insumos que foram utilizados na parte experimental desse estudo.

Tabela 9. Insumos usados nos testes de alveamento de taninos, em laboratório.

Nome do Insumo	Fornecedor	Pureza, %
Tanino de alta concentração	Seta S/A	50 ST
Sequestrante de ferro	Seta S/A	>95
Ácido fórmico	Quimisa S/A	>85
Metabissulfito de sódio	<i>EssecoGroupSrl</i>	>96
Dióxido de enxofre	Veronese & Cia. LTDA	99,90
Cloreto de sódio	Dinâmica Química Contemporânea	P.A.
Cloreto de potássio	Casa da Química Ind. e Com. LTDA	P.A.
Sulfato de cobre II	Farmaquímica Industrial LTDA	>95
Cobre metálico em pó	Dinâmica Química Contemporânea LTDA	99,5
Cobre metálico	Seta S/A	99,99
Zinco metálico em pó	Casa da Química Ind. e Com. LTDA	P.A.

Fonte: Tabela elaborada pelo autor a partir de informações disponibilizadas pela SETA S/A.

Os parâmetros medidos, em cada experimento, durante o processo de clareamento, foram cor (na escala de vermelha e amarela) e pH. Os parâmetros monitorados e controlados, para que a reação ocorresse com estabilidade, foram temperatura e pressão do sistema. Por fim, após a reação completada, amostras foram enviadas para o Laboratório de controle de qualidade da SETA S/A para análises finais do teor de cinzas (%) e ferro (mg L^{-1}).

Os parâmetros de processo (cor, pH, temperatura e pressão) foram medidos e controlados durante a execução dos testes, sendo que a cor vermelha foi utilizada como referência para avaliação do alvejamento do tanino no processo de padronização de taninos.

Os primeiros experimentos foram feitos visando avaliar o uso do SO_2 como único insumo para alvejamento dos taninos, conforme mostrado na Tabela 10. Nesse conjunto de testes, foi avaliada a reação com temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$. As injeções de SO_2 , nos testes 1A e 1B, foram feitas no tempo 0 da reação (quando o sistema atingiu a temperatura desejada) e após foi feita uma correção na quarta hora de reação.

Nos testes 2A e 2B, injetou-se o dióxido de enxofre no tempo zero, e novas injeções para correção de cor na primeira e segunda hora de reação. Nesse conjunto de experimentos utilizou-se 2,5 kg de tanino.

Tabela 10. Testes de avaliação do uso de SO_2 para alvejamento de taninos.

Teste	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Horas	Insumo	Quant. (kgf/cm^2)	Injeções de SO_2
1A	90,0	5	SO_2	2,6	2
1B	90,0	5	SO_2	2,6	2
2A	90,0	5	SO_2	4,5	3
2B	90,0	4	SO_2	4,5	3

O monitoramento da reação foi feito através do controle da temperatura desejada para os testes e medições de cor e pH, feitas a cada hora da reação. O tempo de reação foi contado a partir do tempo zero. A cor vermelha foi utilizada para controle da performance do alvejamento, utilizada como parâmetro principal para colocação de mais alvejante no sistema. A cor final desejada deve estar entre 0,4 e 0,6 expressada em vermelho (escala AF 960 Lovibond RY, do colorímetro Lovibond).

A Tabela 11 apresenta experimentos com a finalidade de avaliar a temperatura de reação. Em todos os testes injetou-se o dióxido de enxofre no tempo zero da reação, sendo

que nos testes 3A e 3B a temperatura da reação, controlada durante o experimento, foi de 70 ± 2 °C e nos testes 4A e 4B, 90 ± 2 °C. A quantidade de tanino utilizada foi 2,5 kg e a cor vermelha inicial para esse conjunto de testes foi 1,9 no vermelho.

Tabela 11. Avaliação da influência da temperatura nas reações de alveamento utilizando SO₂.

Teste	Temp. (°C)	Horas	Insumo	Quant. (kgf/cm ²)	Injeções de SO ₂
3A	70,0	4	SO ₂	1,5	1
3B	70,0	4	SO ₂	1,5	1
4A	90,0	4	SO ₂	1,5	1
4B	90,0	4	SO ₂	1,5	1

Nos conjuntos de testes apresentados nas Tabelas 10 e 11, o único insumo alvejante de taninos utilizado foi o SO₂. Visando potencializar o alveamento, foi feita adição de cloreto de sódio e cloreto de potássio, no próximo conjunto de testes, apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Reação de alveamento com uma injeção de SO₂ e uso de NaCl e KCl.

Teste	Temp. (°C)	Horas	Insumo	Quant. (kgf/cm ²)	Observações
5A	90,0	4	SO ₂	1,5	1,0% de NaCl
5B	90,0	4	SO ₂	1,5	1,0% de NaCl
6A	80,0	4	SO ₂	1,5	1,0% de KCl
6B	80,0	4	SO ₂	1,5	1,0% de KCl

Foi colocado nos testes 5A e 5B a quantidade de 25 g de cloreto de sódio, o equivalente a 1% da quantidade de tanino utilizada para os testes. Nesses experimentos, a temperatura de reação utilizada foi de 90 ± 2 °C procedida uma injeção de dióxido de enxofre, no tempo zero de reação. Igualmente para os testes 6A e 6B o tempo de reação foi de 4 horas, porém a temperatura de reação adotada para esses experimentos foi de 80,0 °C e o sal testado na reação foi cloreto de potássio.

A adição de Na₂S₂O₅ foi testada em comparação ao SO₂, como é mostrado na Tabela 13. Nos testes 7A e 7B utilizou-se dióxido de enxofre como alvejante, injetado no sistema em dois momentos: no tempo zero e no tempo de uma hora de reação. Nos testes 8A e 8B, utilizou-se o Na₂S₂O₅ nos testes de clareamento do tanino, sendo que a quantidade do alvejante foi colocada no reator juntamente com o TAC e demais aditivos, contando o tempo de reação a partir do atingimento da temperatura proposta para o ensaio.

Tabela 13. Testes comparativos de alvejamento entre dióxido de enxofre e metabissulfito de sódio.

Teste	Temp. (°C)	horas	Insumo	Quantidade	Observações
7A	90,0	4	SO ₂	3,0kgf/cm ²	duas injeções de SO ₂
7B	90,0	4	SO ₂	3,0 kgf/cm ²	duas injeções de SO ₂
8A	90,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅	28,7 g	1,15% de Na ₂ S ₂ O ₅
8B	90,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅	28,7 g	1,15% de Na ₂ S ₂ O ₅
9A	80,0	4	SO ₂	3,0kgf/cm ²	duas injeções de SO ₂
9B	80,0	4	SO ₂	3,0 kgf/cm ²	duas injeções de SO ₂
10A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅	50,0 g	2,0% de Na ₂ S ₂ O ₅
10B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅	50,0 g	2,0% de Na ₂ S ₂ O ₅

A temperatura adotada para os testes 7A, 7B, 8A e 8B foi 90,0± 2°C e o tempo de reação total foi de quatro horas. Já nos testes 9A, 9B, 10A e 10B a temperatura de reação foi 80 ± 2 °C. Nos testes 9A e 9B utilizou-se a mesma massa de tanino (2,5 kg), e foram feitas duas injeções de dióxido de enxofre, no tempo zero e com uma hora de reação. Nos testes 10A e 10B, o alvejante metabissulfito de sódio foi colocado juntamente com o TAC e aditivos.

O uso de zinco metálico em pó, com intuito de tornar a reação mais rápida, foi avaliado nos testes, apresentados na Tabela 14. Nos testes 11A e 11B, utilizou-se Na₂S₂O₅, e nos testes 12A e 12B o insumo alvejante foi SO₂. Em todos os testes colocou-se zinco metálico, em pó, adicionado junto aos aditivos durante a transferência do TAC para o reator. A temperatura controlada para as reações foi de 80 ± 2 °C, com tempo de reação de quatro horas. As quantidades mencionadas são gramas de Na₂S₂O₅ e kgf/cm² de pressão injetada para SO₂. Nos testes 11A e 11B, o Na₂S₂O₅ foi colocado integralmente durante a transferência do TAC para o reator e nos testes 12A e 12B o SO₂ foi inserido na reação no tempo zero da reação e após uma hora.

A combinação entre os dois alvejantes foi testada nos experimentos 13A e 13B e uma maior quantidade de zinco foi adicionada nesses testes. Nos testes 14A e 14B, utilizou-se somente o SO₂ para o alvejamento (Tabela 14).

Tabela 14. Testes comparativos entre SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ para alveijamento de taninos, com uso de zinco metálico na formulação.

Teste	Temp (°C)	horas	Insumo	Quantidade	Observações
11A	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	50,0 g	0,01% zinco em pó
11B	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	50,0 g	0,01% zinco em pó
12A	80,0	4	SO_2	3,0 kgf/cm ²	0,01% zinco em pó
12B	80,0	4	SO_2	3,0 kgf/cm ²	0,01% zinco em pó
13A	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	50,0 g / 3,0 kgf/cm ²	1,0% zinco em pó
13B	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	50,0 g / 3,0 kgf/cm ²	1,0% zinco em pó
14A	80,0	4	SO_2	3,0 kgf/cm ²	1,0% zinco em pó
14B	80,0	4	SO_2	3,0 kgf/cm ²	1,0% zinco em pó

Nos testes 13A e 13B, o SO_2 foi injetado no tempo zero da reação e após uma hora, e com duas horas de reação foi adicionado $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Nos testes 14A e 14B somente o SO_2 foi inserido no sistema, em duas frações, igualmente no tempo zero e com uma hora de reação. O tempo de reação foi de quatro horas e temperatura controlada de 80 ± 2 °C

O uso de cobre nas reações de clareamento de taninos também foi avaliado. Primeiramente, foi feita uma combinação entre SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, visando potencializar o alveijamento do tanino. No teste 15A, iniciou-se o alveijamento do tanino no tempo zero da reação, inserindo 1,5 kgf/cm² de SO_2 , repetindo essa inserção, na mesma quantidade após uma hora de reação. A adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi, então, na segunda, terceira e sexta hora da reação, nas quantidades de 2%, seguida de mais 2% e finalizando com 1% de massa em relação à massa do TAC, respectivamente. No teste 15B, as mesmas quantidades e ordem de adição dos dois insumos foi feita, porém nesse teste o uso de cobre, em pequenos pedaços, foi utilizada.

Tabela 15. Testes de clareamento de taninos combinando diferentes alvejantes e uso de cobre nas reações.

Teste	Temp (°C)	horas	Insumo	Quantidade	Observações
15A	80,0	7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125 g / 3,0 kgf/cm ²	Correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
15B	80,0	7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125 g / 3,0 kgf/cm ²	Correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Cobre em pedaços
16A	80,0	6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125 g / 3,0 kgf/cm ²	Correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. 1,0 % de cobre pó
16B	80,0	6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125 g / 3,0 kgf/cm ²	Correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. 1,0 % de cobre pó
17A	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	50 g / 3,0 kgf/cm ²	Correção com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. 1,0 % CuSO_4
17B	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	50 g / 3,0 kgf/cm ²	Correção com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. 1,0 % CuSO_4

Nos testes 15A e 15B o tempo de reação foi de sete horas, enquanto nos testes 16A e 16B o tempo foi de seis horas. A temperatura de reação para todos os experimentos do

grupo foi de $80 \pm 2^\circ\text{C}$. Ainda para os testes 16A e 16B, a adição dos insumos alvejantes do tanino segue a mesma sequência e quantidade dos experimentos 15A e 15B.

O uso de sulfato de cobre foi testado em duplicata, nos testes 17A e 17B. Adicionou-se o sal de cobre juntamente com o TAC e demais aditivos, na quantidade de 25 gramas. Para o alveijamento do sistema, inicialmente se utilizou SO_2 , injetando $1,5 \text{ kgf/cm}^2$ no tempo zero, e após uma hora de reação, a mesma quantidade. Para uma nova correção da cor, colocou-se 50 gramas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ na segunda hora de reação, monitorando o sistema até a quarta hora da reação. O tempo de reação para esse grupo de testes foi de $80 \pm 2^\circ\text{C}$, finalizando a reação em quatro horas.

A ordem de adição dos alvejantes foi testada. Nos experimentos 18A e 18B, inicialmente foi feita a injeção do SO_2 , pressurizado a $1,5 \text{ kgf/cm}^2$ no sistema no tempo zero e após uma hora de reação adicionou-se 3% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (75,0 gramas). Na segunda hora de reação foi feita nova adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, desta vez de 0,5% (12,5 gramas), em relação à massa de TAC utilizada na reação. Para esses testes o tempo de reação foi de quatro horas com temperatura de $80 \pm 2^\circ\text{C}$. Nos testes experimentais 19A e 19B, foram duas injeções de SO_2 no sistema (no tempo zero e após uma hora de reação) e três ajustes de cor utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, sendo a primeira adição do insumo no tempo de duas horas de reação, colocando-se 2% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (50,0 g), a segunda adição no tempo de quatro horas de reação, repetindo a dosagem anterior e a última adição na quinta hora da reação (1%, equivalente a 25,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). A Tabela 16 apresenta os dados desse conjunto de testes.

Tabela 16. Testes de combinação entre dióxido de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, para alveijamento de taninos.

Teste	Temp. (°C)	horas	Insumo	Quantidade	Observações
18A	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	87,5 g / $1,50 \text{ kgf/cm}^2$	SO_2 / duas correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
18B	80,0	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	87,5 g / $1,50 \text{ kgf/cm}^2$	SO_2 / duas correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
19A	80,0	6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125,0 g / $3,0 \text{ kgf/cm}^2$	SO_2 / três correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
19B	80,0	6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	125,0 g / $3,0 \text{ kgf/cm}^2$	SO_2 / três correções com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
20A	80,0	7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	25 g / $7,5 \text{ kgf/cm}^2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ / cinco injeções de SO_2
20B	80,0	7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{SO}_2$	25 g / $7,5 \text{ kgf/cm}^2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ / cinco injeções de SO_2

O tempo de reação dos testes 19A e 19B foram de seis horas, enquanto os testes 18A e 18B foram finalizados em quatro horas. Esse incremento do tempo foi necessário devido a maior quantidade de insumos, e de adições no processo experimental.

Testou-se a inversão da ordem de adição dos insumos alvejantes do tanino. Esse procedimento foi testado nos experimentos 20A e 20B, sendo que o alvejamento foi iniciado com a adição de 0,5% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (12,5 g) no mesmo momento da transferência do TAC para o reator e junto aos demais aditivos e ajustes da cor fazendo inserções de dióxido de enxofre no sistema. Foram quatro injeções, cada uma de 1,5 kgf/cm², na terceira, quarta, quinta e sexta hora de reação, finalizando o teste na sétima hora. A temperatura de reação nesses dois testes foi 80 ± 2 °C.

5 RESULTADOS

Em experimentos feitos com SO_2 , verificou-se pH mais ácido do produto durante a reação, aumentando a acidez a cada adição do SO_2 , confirmando essa medição no produto final. Em testes com uso do metabissuto de sódio, o aumento do pH também foi verificado. Além disso, SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ tiveram diferentes comportamentos na reação. Quando utilizou-se SO_2 , a diminuição da pressão do sistema foi verificada no decorrer da reação, enquanto que adicionou-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, verificou-se o oposto, ou seja, a pressão do sistema foi progressiva no decorrer dos experimentos. A pressurização do sistema de alvejamento de taninos, quando o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi adicionado, ocorreu devido a uma série de possíveis fatores, sendo que o principal pode ter sido a formação de gases na reação, como SO_2 e SO_3 , oriundos da solubilização de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ no tanino em solução aquosa. Quanto maior a massa adicionada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, mais se verificou aumento da pressão do sistema. O oposto ocorreu quando adicionou-se diretamente o SO_2 na reação, verificando-se uma rápida interação com o tanino em solução, que o utiliza como substrato da reação, não havendo formação de subprodutos que possam pressurizar o sistema.

A Figura 6 mostra a estrutura molecular do principal monômero constituinte dos taninos, a catequina, e os insumos utilizados para hidrólise da molécula e sulfitação.

Figura 6. Estrutura geral da molécula de taninos condensados, formados por monômeros de flavan-3-ol (R=H ou OH).



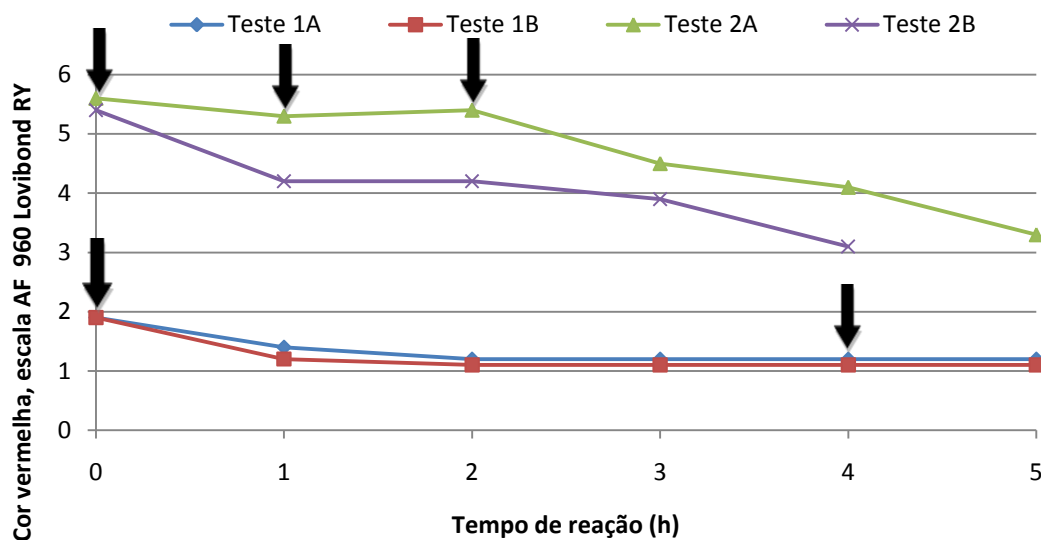
5.1 Alvejamento de taninos utilizando SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Uma coletânea dos resultados produzidos neste estudo e suas condições de teste estão apresentadas no Anexo B. A seleção dos experimentos visou potencializar o clareamento dos taninos, e para isso houve variação do alvejante, bem como os momentos de adição, quantidade utilizada, seleção e uso de aditivos. Os usos de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foram feitos tanto de forma individual nas reações, em testes comparativos diretos, assim como combinados na mesma reação. Assim, os resultados aqui apresentados tem a finalidade de mostrar as vantagens e desvantagens do produto final encontrado, onde foi feito o uso de dióxido de enxofre.

Desta forma, os testes iniciais de alvejamento, apresentados na Figura 7, foram feitos com a utilização de SO_2 . Nesses testes, comparou-se o efeito da intensidade da cor

vermelha inicial no resultado final. Assim, são apresentados os resultados de clareamento de taninos, representado pela diminuição da cor vermelha para o conjunto de testes.

Figura 7. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC durante o processo de alvejamento com SO_2 .

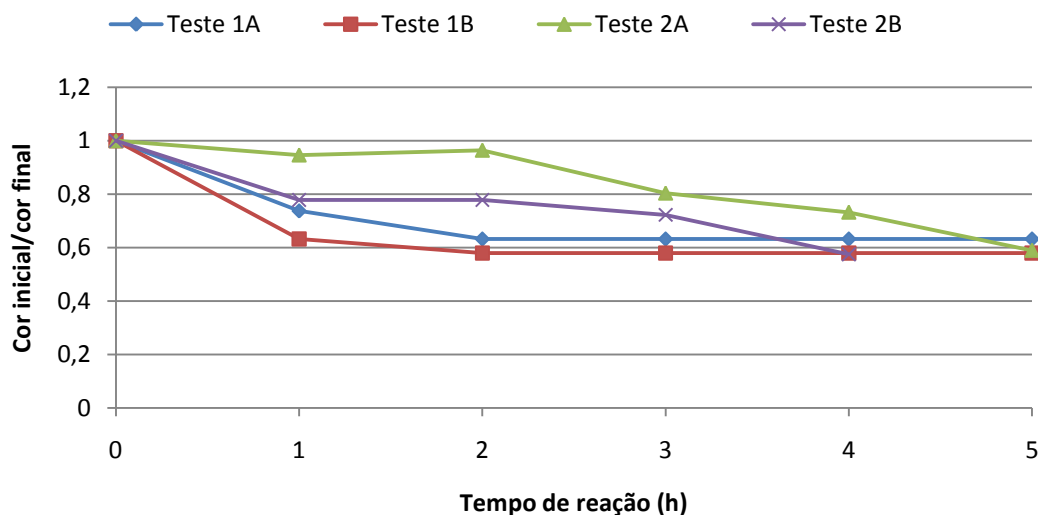


As setas pretas representam os momentos de adição de dióxido de enxofre, para cada grupo de testes.

Como pode ser verificado na Figura 7, a cor inicial de TAC foi de 1,9 para os testes 1A e 1B, sendo que em cinco horas de reação e após duas injeções de SO_2 a cor final observada foi de 1,2 para teste 1A e 1,1 para teste 1, indicando uma redução de 37 e 42%, respectivamente. Nos testes 2A e 2B, onde a cor do TAC antes do tratamento é muito mais elevada, utilizou-se três injeções de dióxido de enxofre durante a reação química. Os momentos das adições do SO_2 estão representadas pelas setas pretas. A redução de cor deste conjunto de testes é apresentada na Figura 8, através da razão entre as cores parciais (vermelha), determinadas de hora em hora durante o processo, e a cor inicial. Essa forma de medir a eficiência do clareamento permite discutir os resultados pelo percentual de clareamento, em cada teste. Nesse conjunto de testes o SO_2 foi inserido no sistema duas vezes nos testes 1A e 1B e três vezes nos testes 2A e 2B. Testou-se, desse modo, potencializar o clareamento, através de maior oferta de alvejante. A massa de SO_2 consumida no teste 1A, ao todo, foi de 1,72 g e no teste 2B o consumo foi de 3,24 g também em duas adições. A maior oferta de SO_2 no teste 2B demonstra que a velocidade

inicial de alvejamento é maior, mas o resultado final não demonstra melhor performance comparado ao teste 2A.

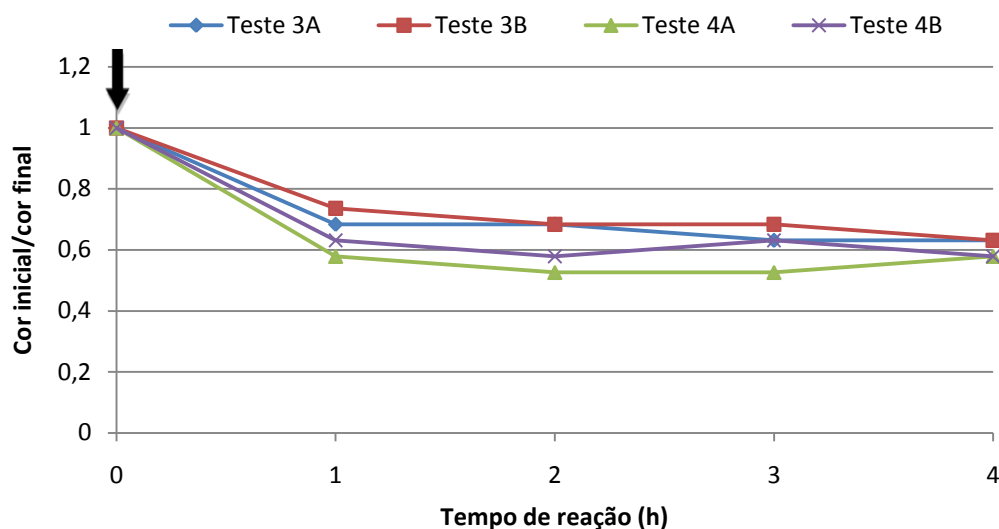
Figura 8. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC com resultados de alvejamento expressados em fração de cor removida (testes 1A, 1B, 2A e 2B em $90 \pm 2^\circ \text{C}$).



Como pode se observar nos testes 1A e 1B, cor inicial 1,9 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY), estes apresentaram uma redução de cor na ordem de 37 e 42%, respectivamente. Já os testes 2A, com cor inicial 5,6 e 2B, com cor vermelha inicial 5,4 (vermelho), apresentaram 41 e 43% de clareamento da cor vermelha, respectivamente. A remoção de cor nesses testes, de acordo com o percentual apresentado, estão dentro da mesma faixa. Porém, nos testes 2A e 2B foi utilizada uma massa maior de alvejante (três injeções de SO_2), devido a cor inicial maior, sendo o consumo total de dióxido de enxofre de 4,00 g e 6,30 g, respectivamente. Então, fica evidente que, se a cor inicial vermelha for mais alta, deverá se utilizar mais alvejante, porém a performance de clareamento não é potencializada.

A Figura 9 demonstra os testes da influência da temperatura no alvejamento do tanino com SO_2 . Nestes experimentos, o SO_2 foi inserido no tempo zero da reação (representado no gráfico pela seta) e a cor monitorada durante quatro horas. Os testes 3A e 3B foram processados com temperatura de $70 \pm 2^\circ \text{C}$, enquanto nos testes 4A e 4B a temperatura de reação ficou na faixa de $90 \pm 2^\circ \text{C}$.

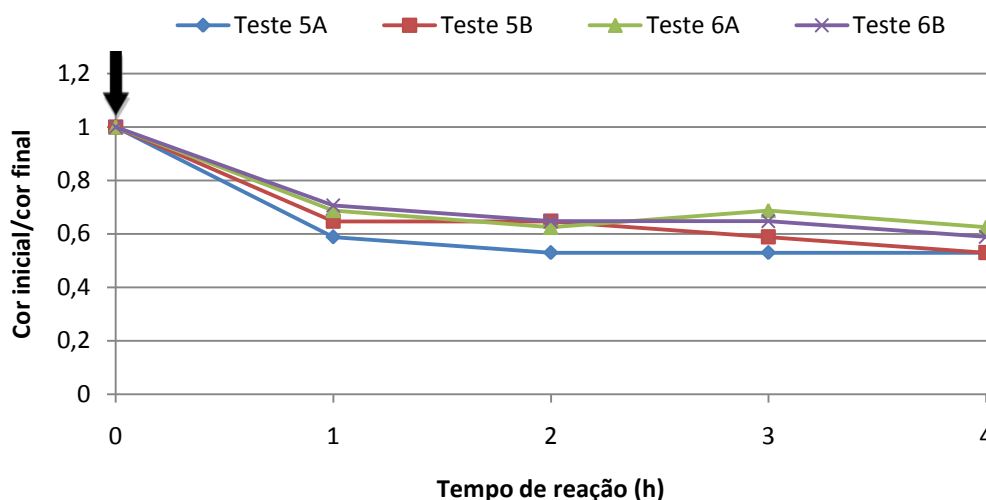
Figura 9. Monitoramento da intensidade de cor vermelha no TAC e verificação da influência da temperatura no alvejamento do tanino com SO_2 (testes 3A e 3B em $70 \pm 2^\circ \text{C}$ e testes 4A e 4B em $90 \pm 2^\circ \text{C}$).



Como pode ser verificado nos testes 3A e 3B, onde a cor inicial foi 1,9 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY) estes mostraram uma redução da cor vermelha na ordem de 37% e consumo de 2,83 g de dióxido de enxofre enquanto que nos testes 4A e 4B, de mesma cor inicial dos testes citados anteriormente, apresentaram redução de 42% com consumo de 1,34 g do alvejante. Neste caso, houve um favorecimento da redução de cor na reação com temperatura mais alta, e com consumo menor de SO_2 . Portanto, as reações com temperatura na faixa de $90 \pm 2^\circ \text{C}$ foram mais efetivas na remoção de cor, comparando com as reações na faixa de $70 \pm 2^\circ \text{C}$, mesmo assim esta eficiência não foi satisfatória, pois seria necessária uma redução de 73,7% (na hipótese de baixar de 1,9 para 0,5). Além disto, observa-se que o aumento de temperatura aumenta velocidade inicial da reação, mas não significativamente, o resultado final da reação.

A Figura 10 demonstra os testes em que foi avaliado o uso de cloreto de sódio, e testes utilizando cloreto de potássio, em conjunto com o dióxido de enxofre.

Figura 10. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de sais nas reações de alveamento de tanino com dióxido de enxofre (testes 5A e 5B, adição de NaCl e 6A e 6B adição de KCl. Uma injeção de SO₂ em cada teste).



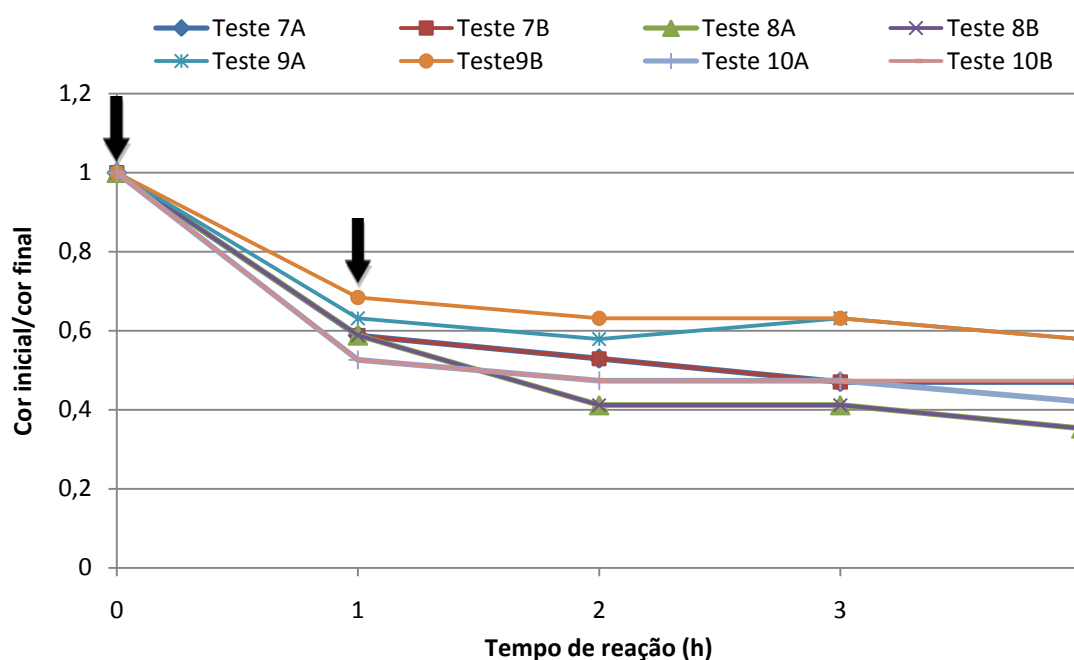
Conforme apresentado nos testes 5A e 5B, com cor inicial 1,7 (vermelho, escala AF 960), obteve-se uma redução da cor na faixa de 47%, consumindo 0,95 e 1,14 g de dióxido de enxofre, respectivamente. Já para os testes 6A e 6B, a redução de cor foi de 37,5 e 41%, e consumo de 2,35 e 2,94 g de alvejante, respectivamente. Nas reações dos testes 5A e 5B foi utilizado cloreto de sódio, colocado juntamente com o TAC na reação e, a injeção de SO₂ ocorreu no tempo zero. Nos experimentos realizados nos testes 6A e 6B, utilizou-se cloreto de potássio, também colocado no mesmo momento do TAC e com injeção de SO₂ no tempo zero. Utilizou-se sais na tentativa de potencializar a performance do SO₂, pois na reação de alveamento com Na₂S₂O₅, há formação de SO₂. Dentre essa ideia, adição de sódio ou potássio poderia auxiliar nos testes de clareamento de taninos. Na condição ideal de alveamento, em resultados percebidos em escala industrial com uso de metabissulfito de sódio, a ordem de remoção de cor é de 70,6%, o que mostra de o uso de sais não tem poder de melhorar o alveamento, quando combinado com SO₂.

O uso de metabissulfito de sódio é usual e consolidado na indústria de alveamento de taninos (SETA S/A). Considerando essa realidade, e com a necessidade de desenvolver novo método de alveamento, podendo ser mais econômico e de melhor potencial, fez uma comparação direta da performance do dióxido de enxofre, objeto desse estudo, com o metabissulfito de sódio. A Figura 11 demonstra testes comparativos de alveamento de tanino entre SO₂ e Na₂S₂O₅. O uso do SO₂ foi feito nos testes 7A e 7B, sendo que o insumo

foi inserido em dois momentos na reação, no tempo zero e com uma hora de experimento, totalizando conforme indicado no gráfico. Nos testes 8A e 8B utilizou-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, sendo colocado junto ao tanino durante a transferência para o reator. Para os dois conjuntos de testes a temperatura adotada para a reação foi na faixa de $90 \pm 2^\circ \text{C}$, com tempo total do processo de quatro horas.

Na sequência, foram feitos os testes 9A e 9B, como comparativos de eficiência de alvejamento de tanino entre SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Comparado ao conjunto de testes anteriores, houve alteração na temperatura da reação, desta vez na faixa de $80 \pm 2^\circ \text{C}$.

Figura 11. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, em testes comparativos de alvejantes.



*testes 7A, 7B, 9A e 9B feita adição de SO_2 , 8A, 8B, 10A e 10B, adição de metabisulfito de sódio.

A cor inicial foi de 1,7 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY), e obteve-se uma redução de 42% da cor, enquanto os testes 10A e 10B apresentaram uma redução de cor na ordem de 58 e 53%, respectivamente. A temperatura de reação adotada para esse grupo de testes foi $80 \pm 2^\circ \text{C}$ e tempo de reação total de quatro horas. Nos testes 9A e 9B foram feitas duas inserções de gás e nos testes 10A e 10B o metabisulfito foi colocado junto ao tanino, durante a transferência do TAC para o reator.

Observando os testes 7A e 7B, que tiveram uma cor inicial 1,7 (vermelho, escala AF 960), obteve-se uma redução de 53% da cor e consumo de 2,29 e 0,76 g de dióxido de

enxofre, respectivamente. Já nos testes 8A e 8B, de mesma cor inicial dos testes citados anteriormente, a redução de cor foi na ordem de 65%. Os testes 7A, 7B, 8A e 8B, de cor inicial 1,7 (vermelho, escala AF 960Lovibond RY), para exibir resultados ideais de clareamento, a remoção de cor deveria estar na ordem de 70,6%. Nos testes 9A, 9B, 10A e 10B, de cor inicial 1,9 (vermelho, escala AF 960Lovibond RY) uma performance satisfatória de remoção de cor seria representada por 73,6%. Nos testes 9A e 9B o consumo de dióxido de enxofre foi de 4,12 e 4,71 g, respectivamente. Nesse grupo de testes a adição de dióxido de enxofre foi feita nos experimentos 7A, 7B, 9A e 9B e, de metabissulfito de sódio, nas reações 8A, 8B, 10A e 10B. A diferença de consumo, em massa, entre os testes com uso de metabissulfito de sódio e dióxido de enxofre foi bastante elevada, como pode ser visto na Tabela 17 .

Tabela 17. Comparativo de consumo de dióxido de enxofre e metabissulfito de sódio.

Teste	Insumo	Consumo(g)	cor inicial (V)	cor final (V)	Clareamento (%)	Temp. reação
7A	SO ₂	2,29	1,7	0,8	53	90 °C
7B	SO ₂	0,76	1,7	0,8	53	90 °C
8A	Na ₂ S ₂ O ₅	28,70	1,7	0,6	65	90 °C
8B	Na ₂ S ₂ O ₅	28,70	1,7	0,6	65	90 °C
9A	SO ₂	4,12	1,9	1,1	42	80 °C
9B	SO ₂	4,71	1,9	1,1	42	80 °C
10A	Na ₂ S ₂ O ₅	50,00	1,9	0,8	58	80 °C
10B	Na ₂ S ₂ O ₅	50,00	1,9	0,9	53	80 °C

O consumo de alvejante do teste 7A foi aproximadamente 12,5 vezes menor que nos testes feitos com Na₂S₂O₅. Já no teste 7B o consumo foi 37,6 vezes menor, enquanto que no teste 9A e 9B o consumo foi em torno de 7 vezes menor. Apesar de remover menos cor, que é o principal objetivo desse estudo, a teor de cinzas do produto final também foi menor nos testes com dióxido de enxofre. Os testes 7A e 7B tiveram teor médio de cinzas de 1,35% e os testes 9A e 9B, 1,26%, enquanto que nos testes 8A e 8B o resultado médio foi de 1,85%, subindo para 1,93% nos testes 10A e 10B.

Na sequência, a Figura 12 apresenta os resultados de remoção de cor para testes comparativos entre dióxido de enxofre e metabissulfito de sódio, sendo que nesses testes utilizou-se zinco metálico como catalisador. O zinco, agente redutor utilizado em reações de oxi-redução, teve seu efeito testado nos ensaios de clareamento de taninos, onde o dióxido de enxofre é usado justamente pelo seu efeito redutor. Assim, o zinco poderia doar

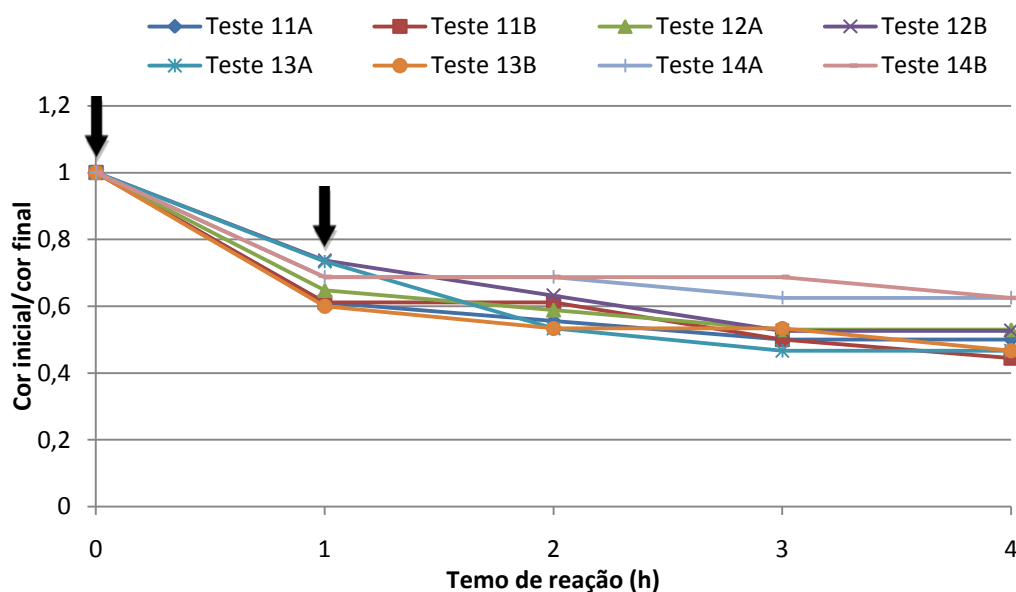
elétrons (oxidando-se) e criando um ambiente redutor no meio reacional, podendo então trazer benefícios ao processo de clareamento de taninos. Pode-se observar na Figura 12, os testes 11A e 11B, onde a cor inicial determinada teve resultado de 1,8 (cor vermelha, escala AF 960 Lovibond RY), a redução de cor medida no processo foi de 50 e 56%, respectivamente. O resultado ideal seria uma remoção de cor na ordem 72,2%. Nesses testes utilizou-se 0,01% de zinco, o seja, 0,25 g, que foram adicionadas na reação juntamente com o TAC e outros aditivos. A temperatura da reação nesses experimentos foi de $80 \pm 2^\circ \text{C}$, e foi adicionado metabissulfito de sódio para alvejamento, durante a transferência de TAC para o reator, na quantidade de 2% (em relação à massa de TAC), o que equivale a 50 g.

A remoção de cor observada nos testes 12A e 12B foi de 47%, apresentando um consumo de 4,90 e 5,30 g de dióxido de enxofre, respectivamente. A cor inicial do tanino utilizado no experimento 12A foi 1,7, e 1,9 para o experimento 12B (cores expressadas na escala AF 960 Lovibond RY). Nesses testes foram feitas duas inserções de dióxido de enxofre, no tempo zero e tempo de uma hora de experimento. Nesse caso, a remoção de cor ideal, para que o produto atingisse a faixa, deveria ser de 70,6% para o teste 12A e de 73,7% para o teste 12B.

Foi testado o uso de maior quantidade de zinco para verificar alteração na performance de remoção de cor. Nos testes 13A, 13B, 14A e 14B foram adicionados 1% de zinco, equivalente à 25 g. A remoção de cor foi 53% nos testes 13A e 13B, onde a combinação de dióxido de enxofre (consumo de 4,71 e 3,92 g) e metabissulfito de sódio foi utilizada na reação, e 37,5% nos testes 14A e 14B, com uso de dióxido de enxofre (com consumo de 4,32 e 4,51 g, respectivamente). Para atingir a cor padrão do produto, a remoção de cor deveria ser de 66,7% nos testes 13A e 13B, e 68,75%, nos testes 14A e 14B.

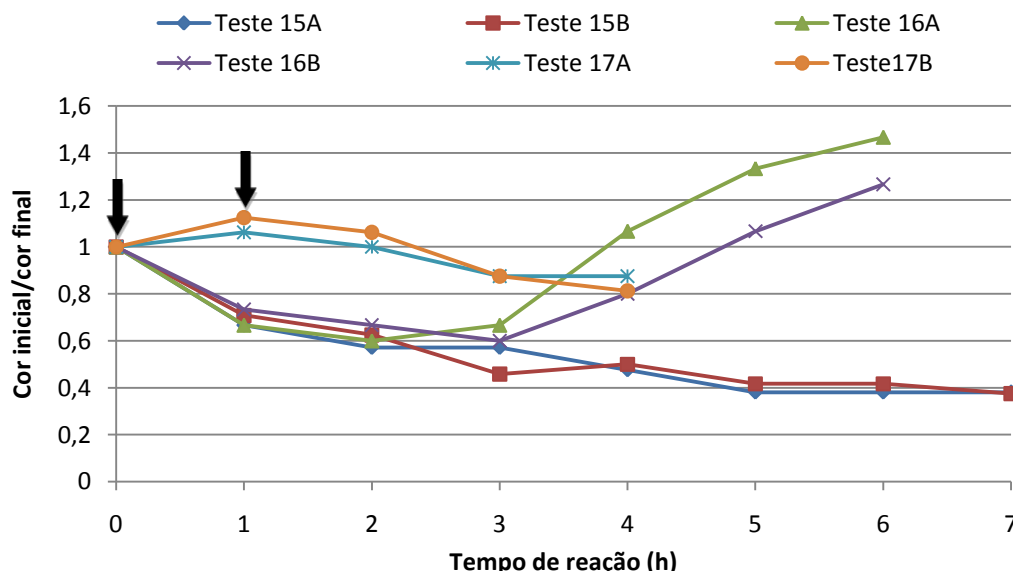
Em resumo, a adição de mais zinco metálico, nos testes laboratoriais, mesmo variando a adição, não potencializou a redução de cor do tanino, mas também não aumentou a cor, como ocorreu nos testes onde se fez adição de cobre, sendo que os resultados dos testes com cobre estão apresentados na Figura 13.

Figura 12. . Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de zinco como redutor nos testes de alvejamento (testes 11A e 11B e 12A e 12B, adição de 0,01% de zinco em pó e 13A, 13B, 14A e 14B, adição de 1% de zinco em pó).



De acordo com Ribéreau-Gayon *et al.*, (1982), o cobre é utilizado como catalisador em reações de oxidação do ferro. Estimou-se, então, que a adição desse metal em reações de clareamento de taninos poderia trazer melhoria do alvejamento, devido ao seu poder catalítico. A Figura 13 mostra os resultados de alvejamento em diferentes combinações de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, onde adotou-se a adição de cobre nas reações. Como pode se observar no teste 15A, de cor inicial 2,1 no vermelho, a redução da cor vermelha foi de 62%. Nesse teste não foi utilizado cobre.

Figura 13. Monitoramento da intensidade da cor vermelha e avaliação do uso de cobre metálico nos testes de alveijamento.



Onde: (testes 15A e 15B: duas injeções iniciais de SO_2 e três adições de metabissulfito de sódio; teste 15B adição de 0,5% de cobre metálico fracionado em pedaços de 5 mm; testes 16A e 16B: duas injeções de SO_2 e três adições de metabissulfito de sódio, com adição de 1% de cobre em pó em cada experimento; testes 17A e 17B, duas injeções de dióxido de enxofre e uma adição de metabissulfito de sódio, além da adição de 1% de sulfato de cobre em pó).

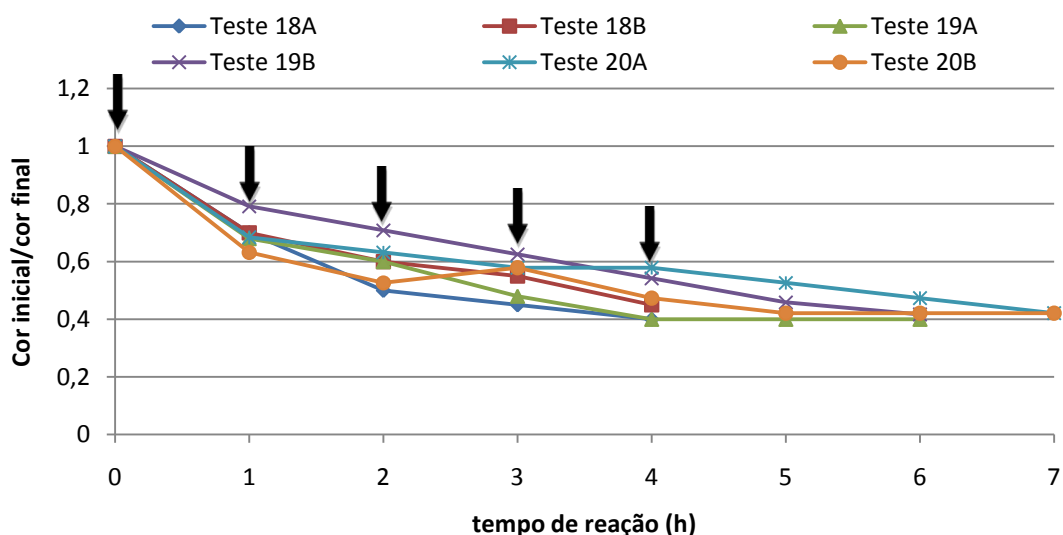
No teste 15B, onde utilizou-se fio de cobre cortado em pedaços, a cor inicial foi de 2,4 no vermelho e a remoção de cor foi de 62,5%. Nos testes 16A e 16B, com cor inicial de 1,5 (vermelho, escala AF960 Lovibond RY) foi adicionado cobre em pó, e os resultados foram um incremento na cor, com aumento de 47 e 27% da cor vermelha em relação à cor inicial, respectivamente. A amostra final, coletada após os experimentos, apresentou cor elevada possivelmente pela oxidação do ferro contido na amostra de TAC *in natura*.

Já nos testes 17A e 17B, de cor inicial 1,6 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY), onde adicionou-se sulfato de cobre, a remoção de cor foi de 12,5 e 18,75%, respectivamente. Os testes com uso de cobre não apresentaram bons resultados na remoção de cor. Seu uso como catalisador, citado na literatura como oxidante do ferro, não trouxe nenhum benefício nas reações de alveijamento de taninos.

A Figura 14 mostra resultados de remoção de cor em experimentos onde SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foram adicionados na mesma reação. A ordem da adição dos alvejantes foi testada nesse grupo de testes. Nos testes 18A, 18B, 19A e 19B, as reações iniciaram com a injeção do gás e posteriormente foram feitas novas adições (de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Nos testes 20A e 20B, primeiramente o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi adicionado, e as correções foram feitas com SO_2 , totalizando cinco injeções, em um total de sete horas de reação, com temperatura controlada em 80 ± 2 °C.

Figura 14. Monitoramento da intensidade da cor vermelha em testes de avaliação da ordem de adição de SO_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.



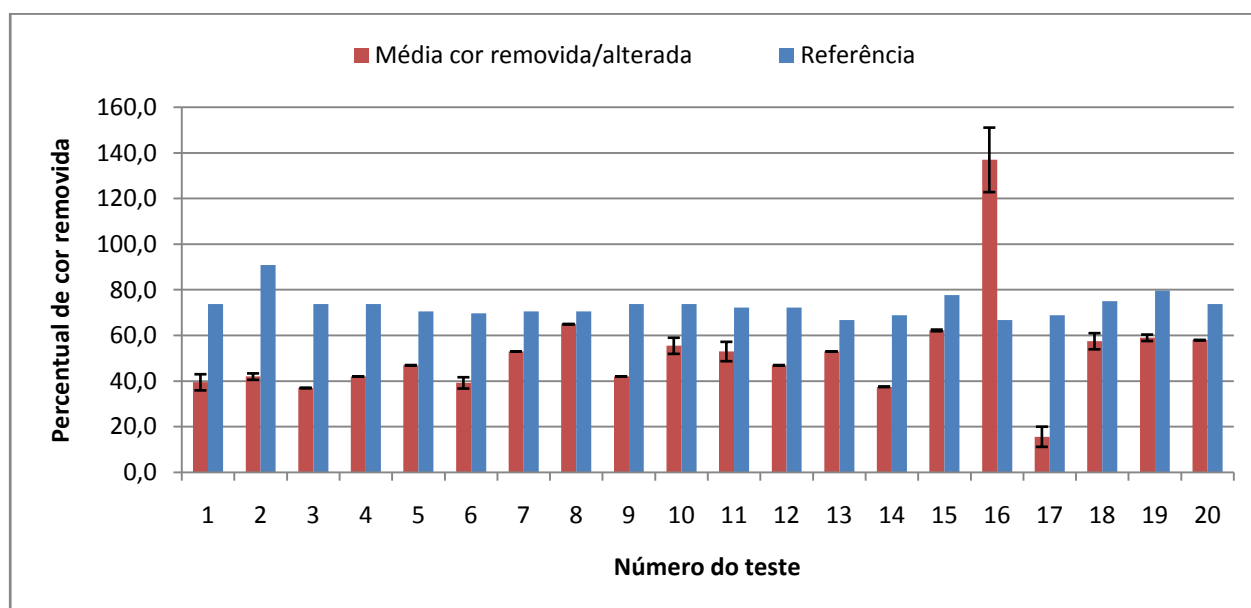
Onde: (testes 18A e 18B, uma injeção de SO_2 e uma adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; testes 19A e 19B, duas injeções de SO_2 e três adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; testes 20A e 20B, adição inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e cinco injeções de SO_2).

Observa-se que nos testes 18A e 18B a remoção de cor foi na ordem de 60 e 55%, respectivamente, já para os testes 19A e 19B, onde adotou-se uma cor inicial de 2,5 e 2,4, respectivamente (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY) o resultado de remoção de cor foi de 60% (19A) e 58% (19B). Nos testes 20A e 20B, de cor inicial 1,9 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY), a cor foi removida em 58%. Nos testes 18A e 18B, para se obter a eficiência requerida a remoção de cor deveria ser de 75%. Nos testes 19A e 19B, o percentual ideal de remoção de cor subiria para 79,2 e 80%, respectivamente e nos testes 20A e 20B, a faixa ideal de remoção ficaria em 73,7%. O consumo de dióxido de enxofre nos testes 20A e 20B foi de 10,59 e 11,58 g, respectivamente. Esse total de adição foi atingido com 5 injeções ao longo do processo. Conclui-se então, que a mudança na ordem de adição de metabissulfito de sódio e dióxido de enxofre, não apresenta nenhuma melhoria no processo de alveamento de taninos.

A quantidade de dióxido de enxofre utilizada, em massa, é muito menor quando comparada à massa utilizada na produção industrial de taninos clarificados. Além disso, o contato do dióxido de enxofre com o tanino é instantânea, devido ao seu estado físico e à forma de adição, através de dispersor de gás. Isso representa vantagem em relação ao metabissulfito, que na forma sólida necessita solubilizar no meio reacional para iniciar o efeito alvejante.

Por fim, a Figura 15 resume os resultados obtidos nos 20 experimentos de alveamento desenvolvidos neste estudo. Como pode ser observado os melhores resultados de alveamento foram obtidos nos testes 7 e 8, onde a média de cor removida (vermelho) está mais próxima ao valor de referência (remoção ideal de cor). Por outro lado, observa-se que o teste 16 apresentou o pior resultado do estudo, havendo um aumento da cor vermelha ao longo do experimento. Os resultados estão apresentados como o valor médio da duplicata, para os 20 experimentos.

Figura 15. Alteração da cor dos taninos nos testes laboratoriais

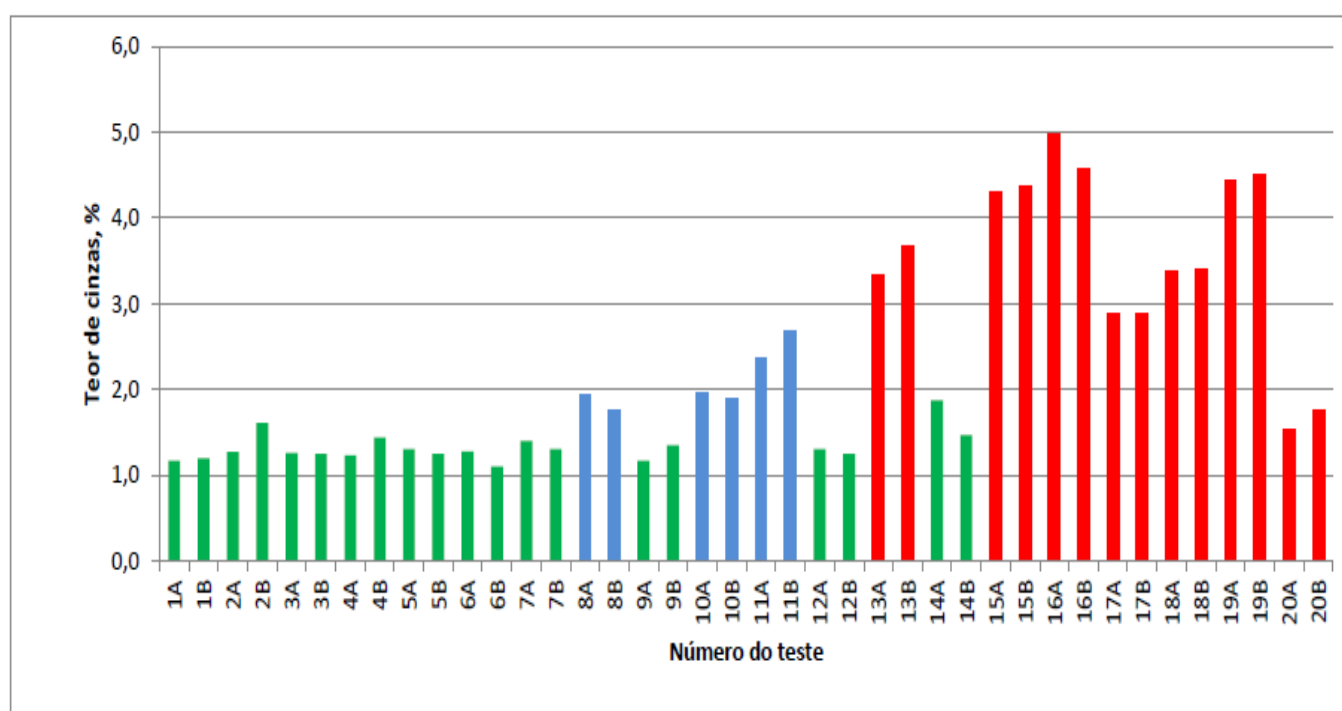


5.2 Teor de cinzas e ferro do produto final

Para o produto Seta Supersol Light, o teor máximo aceitável de cinzas é de 6,0%, e o teor de ferro máximo permitido é de 80 mg L⁻¹ (SETA S/A).

Os teores de cinzas medidos nos taninos sulfitados estão diretamente ligados à adição do Na₂S₂O₅. O teor máximo de Na₂S₂O₅ a ser adicionado no produto Seta Supersol Light é de 5%, em relação à massa de tanino a ser padronizado. O valor limite de cinzas, no produto final atomizado é de 6%. A Figura 15 apresenta os valores encontrados no produto final, após os testes de clareamento feitos em laboratório.

Figura 16. Resultados do teor de cinzas nos testes de alvejamento de taninos.



*valores expressados em percentual. 1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 5B, 6A, 6B, 7A, 7B e 9A, 9B, 12A, 12B, 14A e 14B (em verde no gráfico) foram feitos utilizando somente SO_2 como alvejante. 8A, 8B, 10A, 10B, 11A e 11B (em azul no gráfico) adicionou-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ como alvejante de taninos. 13A, 13B, 15A, 15B, 16A, 16B, 17A, 17B, 18A, 18B, 19A, 19B, 20A e 20B (em vermelho), foi feita adição dos dois alvejantes. Os ensaios em verde foram feitos utilizando SO_2 ; nos testes em azul se adicionou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e nos experimentos destacados em vermelho foi utilizado os dois alvejantes.

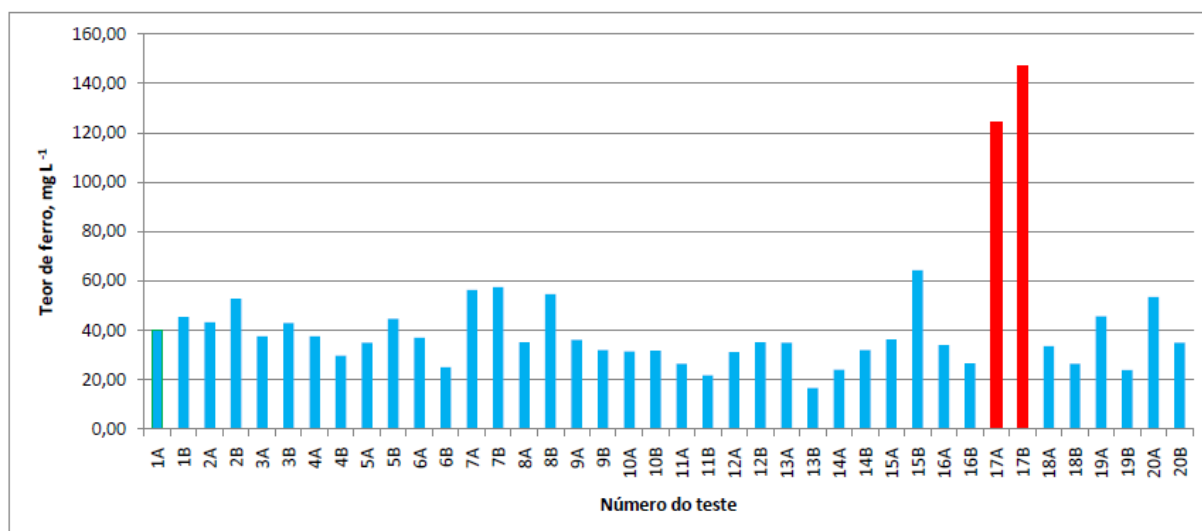
Os melhores resultados do teor de cinzas, conforme pode ser observado na Figura 15, são dos testes feitos com SO_2 . Testes feitos com sucessivas adições de SO_2 , como o 2A e 2B (três injeções durante o teste) e com uma adição, a exemplo dos testes 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 5B, 6A e 6B, apresentaram teor final de cinzas muito próximos. Os maiores valores do teor de cinzas estão diretamente ligados à maior $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ de sódio, além de 1% de zinco metálico (que também pode ter contribuído com o incremento de cinzas no

produto, devido à sua oxidação e conseqüente menor solubilidade). Nos testes 15A, 15B, 16A e 16B fez-se adição de 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, além de 0,5% de cobre em pedaços no teste 15B e 1% de cobre em pó nos testes 16A e 16B. Nos testes 17A e 17B, adicionou-se 2% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, além de 1% de sulfato de cobre. Nos testes 18A e 18B, o total adicionado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi de 3,5%, sem outros aditivos, enquanto que nos testes 19A e 19B a adição total de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi 5,0% (adições em relação à massa de TAC utilizada nos experimentos). Os baixos valores do teor de cinzas, nos testes 20A e 20B, estão relacionados com a baixa quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ adicionada (1%), mesmo com 5 injeções de SO_2 . Nos testes feitos com zinco, o teor de cinzas do produto final foi o dobro quando se utilizou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, em relação aos testes nas mesmas condições experimentais, com uso de SO_2 .

Pode-se concluir que o SO_2 deixa um residual de cinzas muito menor. Mesmo nos testes em que se adicionou os dois alvejantes, o teor de cinzas fica diretamente relacionado à maior oferta de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, nos testes de clareamento de taninos.

Quanto ao teor de ferro, apresentado pela Figura 16, os resultados de valor mais alto não estão diretamente relacionados ao dióxido de enxofre, mas sim com os aditivos empregados, como no teste 15B (adição de cobre em pedaços) 17A e 17B (adição de sulfato de cobre). Porém, no geral, os teores estão com valores um pouco acima da média encontrada na indústria, que é em torno de 30 mg L^{-1} . Isso pode ser explicado pela composição de uma conexão da mangueira de injeção de SO_2 , que inicialmente não era de inox, sendo substituída já no primeiro teste. Essa peça sofreu corrosão pelo SO_2 , arrastando ferro metálico até o difusor de gás. Pode-se observar também que o uso de zinco metálico (testes 11A, 11B, 12A, 12B, 13A, 13B, 14A e 14B) não interferiu na composição do produto final, em termos de alteração do teor de ferro.

Figura 17. Resultados do teor de ferro nos testes de alvejamento de taninos.



Pode-se concluir que teor de ferro nos testes estudados esteve sempre acima dos limites recomendados, mas que em testes específicos, como 17A e 17B, onde adicionou-se cobre na forma solúvel, houve um incremento considerável. Em caso de alvejamento com SO_2 , toda a construção do equipamento, inclusive válvulas e conexões, deverão ser de aço inox. Os melhores resultados de clareamento foram obtidos nos testes 15A e 15B. Nesses testes, utilizou-se duas injeções de SO_2 e três adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (valor máximo permitido nos lotes industriais), sendo determinante para o excesso de teor de cinzas encontrado nessas amostras. Logo, o alvejamento feito não apresentou boa qualidade do produto final. Nos testes feitos com utilização de SO_2 , o clareamento não foi satisfatório, mesmo com sucessivas adições. O ponto positivo encontrado em todos os testes foi o baixo teor de cinzas do produto final. Nos testes 3A, 3B, 4A e 4B foi feito uma injeção de gás, sendo a média do resultado de cinzas de 1,3%, enquanto nos testes 8A e 8B, as reações foram feitas utilizando SO_2 , com um resultado médio de 1,85%. Porém, a remoção de cor foi 42 e 65%, respectivamente. Comparado os dois métodos de clareamento, a vantagem do uso de dióxido de enxofre é um menor teor de cinzas no produto final, porém o clareamento foi mais efetivo quando se utilizou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. No sistema industrial, há a vantagem da dosagem do insumo ser praticamente de uma só vez, com pequenos ajustes ao longo do processo.

Nos testes feitos durante esse estudo, houve uma limitação das dosagens de SO_2 , por dois motivos: pela limitação do reator, que não se conhecia a pressão máxima de trabalho do mesmo e também pela impossibilidade de injetar de uma só vez uma maior quantidade de alvejante.

5 CONCLUSÕES

A clarificação do TAC utilizando dióxido de enxofre foi possível em várias condições experimentais, sendo que se produziu tanino clarificado com teor de cinzas menor, em todos os experimentos, em relação aos testes de clareamento com metabissulfito de sódio. Porém, o alveamento ideal para a cor inicial de 1,9 (cor vermelha escala AF 960 RY) deveria ser na ordem de 73,7%, e isso não foi possível nos testes feitos nessa faixa de cor, mesmo com utilização de metabissulfito de sódio. Na indústria, atualmente, também não é possível alvejar satisfatoriamente com essa cor inicial.

A quantidade de dióxido de enxofre calculada, em massa, e consumida nos testes foi muito menor em relação à massa de metabissulfito de sódio utilizada, em pares de testes com a mesma condição experimental. Houve diferença na performance de clareamento, em favor dos testes onde se utilizou metabissulfito de sódio, porém se observou menor consumo e menor teor de cinzas no produto final, quando se adicionou dióxido de enxofre no processo de alveamento. Porém, em testes onde se adicionou dióxido de enxofre sucessivas vezes, não houve melhoria significativa de cor.

Em experimentos comparativos de diferentes cores iniciais, o dióxido de enxofre apresentou resultado de clareamento na mesma ordem percentual, mesmo com cores vermelhas iniciais de diferentes escalas. Para isso, foi feita maior adição, mostrando a importância da cor inicial para atingimento da meta de cor final, ou seja, do produto alveado.

O clareamento é mais rápido e efetivo na primeira hora de reação, após esse tempo a redução da cor é mais lenta, mesmo com nova oferta de alvejante no meio reacional. Isso é válido para os insumos dióxido de enxofre e metabissulfito de sódio.

O uso de catalisadores foi testado nesse estudo, sendo que os piores resultados foram obtidos com a utilização de cobre em pó e sulfato de cobre, onde se observou aumento da cor. Também se adicionou cobre em pedaços de 5 mm, não apresentando nenhum benefício em termos de clareamento. O uso de cloreto de potássio e cloreto de sódio em nada beneficiou o processo de clareamento de taninos. A adição de zinco foi feita em duas escalas diferentes, sendo que o uso de 100 mg L⁻¹ mostrou bom resultado no produto final, tanto em clareamento quanto teor de cinzas.

O uso de metabissulfito de sódio e dióxido de enxofre na mesma reação não potencializa o alveamento do tanino, mesmo variando a ordem de adição. Os melhores

resultados de clareamento de taninos foram obtidos nos testes 8A e 8B, atingindo uma remoção de cor de 65%. Para obtenção do produto final desejado, a remoção de cor ideal seria de 70,6%, ou seja, reduzir a cor vermelha de 1,7 (vermelho, escala AF 960 Lovibond RY) para 0,5, na mesma escala. Nesses testes a temperatura da reação foi de $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nos testes com dióxido de enxofre, o melhor clareamento de taninos foi verificado nos testes 7A e 7B, onde a redução de cor foi de 53% em ambos os testes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de contribuir com o avanço do conhecimento sobre o processo de alvejamento de taninos com a utilização de dióxido de enxofre, sugere-se a realização de estudos complementares a este, apresentados a seguir para as seguintes verificações:

- Estudo de complexos tanino-cobre, tanino-zinco, tanino-ferro e intensidade de cor do produto com a formação desses complexos;
- Utilização de ambiente inerte, com uso de nitrogênio, durante o processo de clareamento, a fim de proteger o tanino da oxidação, juntamente com a utilização de dióxido de enxofre;
- Testar utilização de dióxido de enxofre no clareamento de taninos em escala piloto, fazendo injeções no reator da empresa.
- Testar processos físicos de clareamento, como separação por membrana, verificando primeiramente o material da membrana e sua compatibilidade com taninos, e também verificar em que fase do processo industrial será feita a filtração (antes ou após o processo químico de clareamento dos taninos);
- Avaliar outras condições de laboratório: equipamento com capacidade de operar em maiores pressões de trabalho que permita dosagem de insumos sólidos ou líquidos durante a reação sem despressurizá-lo pois o reator utilizado nesse estudo foi adaptado não permitindo essas operações.

8 REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F. A. D. de. *Processo de clarificação do caldo de cana pelo método da bicarbonatação*. Revista Ciências & Tecnologia, ano 1, Volume 1, 2007.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11120, *Insumos-Tanante - Determinação do teor de cinzas*, 2008a.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11132, *Insumos-Tanante - Determinação da cor*, 2008b.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 14573, *Insumos-Tanante - Determinação do teor de ferro*, 2009.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 14361, *Insumos-Tanante - Determinação do teor de sólidos solúveis e insolúveis (método a vácuo)*, 2008c.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11119 - *Insumos – Tanante- determinação do pH*, 2008d.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11131 – *Insumos – Tanantes – Determinação do teor de constituintes não tanantes e tanantes*, 2008e.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11117- *Insumos-Tanante - Determinação do teor de umidade indireta*, 2002.

BERTO, R. M. V. S., NAKATO, D. N. *Metodologia da pesquisa e a engenharia de produção*. ENEGEP, Artigo 174, 1998.

BOURZUTSCHKY, H.C.C. *Color formation and removal – Options for the sugar and sugar refining industries: a review*. Zuckerindustrie, v. 130, n. 6, p. 470-475, 2005.

BUCHANAN, M.A. *Extraneous components of wood*. New York: Mc Graw-Hill, 1975. 736 p.

CARNEIRO, A. C. O., VITAL, B.R., *Extração e modificação dos taninos para produção de adesivos*. Anais: IX Simpósio de Iniciação Científica da UFV – 1999. p. 181.

CATARINO, S. C. G., *Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites*. Tese. Instituto Superior de Agronomia, Doutorado em Engenharia Agro Industrial, Universidade Técnica de Lisboa, 2006. 158 p.

COLODETTE, J.L., *Tecnologia de celulose e papel.*: Módulo 1 – Tecnologia e química da madeira– Apostila Química da Madeira. UFV- Viçosa, 2000.

DEBEN, J.G.; The *chemistry of calcium phosphate precipitation in cane juice clarification*. International Sugar Journal, v. 78, n. 7, p. 73-75, 1976.

DELGADO, A. A. & CESAR, M. A. A. *Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana*. Piracicaba, 1977, p. 365 – 752.

DESHPANDE, S.S., SALUNKHE, D.K. *Interactions of tannic acid and catechin with legume starches*. Journal of Food Science, Chicago, v.47, n.6, p.2080-2083, 1982.

DESHPANDE, S.S., CHERYAN, M. Evaluation of vanillin assay for tannin analysis of dry beans. *Journal of Food Science*, Chicago, v.50, n.4, p.905-910, 1985.

DESHPANDE, S.S., CHERYAN, M., SALUNKHE, D.K. *Tannin analysis of food products*. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Boca Raton, v.24, n.4, p.401-449, 1986.

DESHPANDE, S.S., DAMODARAN, S. *Food legumes: chemistry and technology*. *Advances in Cereal Science and Technology*, Manhattan, v.10, p.147-241, 1990.

EMBRAPA.Cultivo da AcáciaNegra. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/AcaciaNegra/CultivodaAc>>. Acessoem: 23 fev. 2005.

FAVERO, D.M.; RIBEIRO, C.da S. G.; AQUINO, A.D. *Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população*. Segurança Alimentar e Nutricional, Campinas, 18(1): 11-20, 2011.

FECHTAL, M.; RIEDL, B. *Use of Eucalyptus and Acacia molissima bark extract formaldehyde adhesives in particle board manufacture*. *Holzforschung*, Berlin, v.47, n.4, p.349-357, 1993.

FOWLER, J.A.P.; CURCIO, G.R.; RACHWAL, M.F.G.; DEDECEK, R.A.; SIMON, A.A. *Germinação e vigor de sementes de Acacia mearnsii De Wild coletadas em diferentes povoamentos do Estado do Rio Grande do Sul*. Comunicado Técnico. Colombo: EMBRAPA – CNPF, n. 39, p.1-4, jun. 2000.

GUANGCHENG, Z., YUNLU, L.; YAZAKI, Y. *Extractive yields, stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia*. *Australian Forestry*, v.54, p.154-156. 1991.

HAMERSKI, F. *Estudo de variáveis no processo de carbonatação do Caldo de cana-de-açúcar*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 2009.

HERGERT, H. L. *Condensed Tannins in adhesives: introduction and historical perspectives*. In: HEMINGWAY, R.W. et al. Eds. *Adhesives from renewable resourses*. Whashington, D.C. American Chemical Society, 1989. P. 155-171. (ACS Symposium).

HILLIG, E.; HASELEIN, C.R.; SANTINI, E.J. *Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia-negra*. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 12, n. 1, p. 59-70. 2002.

HONIG, P. *Principles of sugar technology*. New York: Elsevier Publishing Company, v. 1, 1953.

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; Gil, H.; COSTA R. P. *Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão*. Silva Lusitana, Lisboa, Portugal, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

JORGE, F. C., BRITO, P., PEPINO, L., PORTUGAL, A., GIL, H., PEREIRA, Da COSTA, R. P. *Métodos de Extração de Taninos e de Preparação de Adesivos para Derivados de Madeira: Uma Revisão*. Silva Lusitana, Lisboa, v. 10, n. 1, 2002. p. 101-109

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T.; LAGUERIE, C. *The kinetics of calcium phosphate precipitation in clarification. I. The water-sucrose-phosphoric acid-milk of lime system*. International Sugar Journal, v.97, n. 1162, p. 586-592, 1995.

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T. *The kinetics of calcium phosphate precipitation in clarification. II. Sucrose solutions with Mg²⁺ and SO₄²⁻ impurities and industrial cane juices*. International Sugar Journal, v.97, n. 1163, p. 633-639, 1995.

KUTNEY, G.W.; EVANS, T.D. *Sulphur dioxide and its derivatives : The forgotten bleaching chemicals*. Journal of Pulp and Paper Science, V. 12, n.2, p.44-49, March 1986.

MARTINEZ, T. D. *Seleção genética de Acácia mearnsii De Wild (acácia-negra) visando o aumento da qualidade e produtividade de madeira e tanino no Rio Grande do Sul*. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MORITA, T. ; ASSUPÇÃO, R.M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes: Padronização, Preparação e Purificação*. 2. Ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1967. 627 p.

MELLO, J. P. C.; SANTOS, S. C. *Em Farmacognosia: da planta ao medicamento*; Simões, C. M. O.; Schenckel, E. P., orgs.; Ed. UFSC: Porto Alegre; 3ª ed., 2001.

MENEZES, C. M. *Determinação direta de taninos e umidade em casca de acácia mearnsii (acácia-negra) por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada*. Dissertação. Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais da Universidade de Santa Cruz do Sul. Mestrado em Sistemas e Processos Industriais, 2013.

MERSAD, A.; LEWANDOWSKI, R.; HEYD, B.; DECLoux, M. *Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis*. International Sugar Journal, v. 105, p. 269-281, 2003.

NASCIMENTO, R.; CAMPAGNOL, P.C.B.; MONTEIRO, E. S.; POLLONIO, M.A.R. *Substituição de cloreto de sódio por cloreto de potássio: influência sobre as*

características físico-químicas e sensoriais de salsichas. Revista Alimentos e Nutrição, Brazilian journal off nutrition faculdade de ciências farmacêuticas, v.18, n.3, p. 297-302, 2007

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Nutrient Requirements of Beef Cattle*. Washington, D.C. National Academy of Sciences, 7 ed., 242 p., 1996.

PAYNE, J. H. *Operações unitárias na produção de açúcar de cana*. São Paulo: Nobel: STAB, 1989, 245 p.

PANSERA, M. R., IOB, G. A., ATTI-SANTOS, A. C., ROSSATO, M., ATTI-SERAFINI, L., & CASSEL, E. *Extraction of tannin by Acacia mearnsii with supercritical fluids*. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 47, n. 6, p. 995-998, 2004.

PANTEC, Tecnologia de alimentos, 2014, disponível em <<http://www.conservantesliquidos.com.br/produtos/antioxidantes/metabissulfito-de-sodio-antioxidante.htm> >.acesso em 24.01.2014.

PIZZI, A., SCHARFETTER, H., KES, E.W., *Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry*. Part 1. Experience with tannin based adhesives. *HolzRoh-Werks*. 85-89, 1981.

PIZZI A. *Wood adhesives: chemistry and technology*. New York: Marcel Dekker; 1983.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. *Handbook of adhesive technology*. New York: Marcel Dekker, p. 347-358, 1994.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A. G. *Química de alimentos*. São Paulo: Blucher, 2007.184 p.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P., RIBÉREAU-GAYON P., *Sciences et techniques du vin. Tome 1 – Analyse et controle des vins*. 2e édition. Dunod, Paris, 1982. 136 p

ROFFAEL, E.; DIX, B. *Tannin e als BindemittelfürHolzwerkstoffe*, Holz-Zentralblatt, V.120, n.6, p.90-93, 1994.

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S. ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry, In. *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, p.35-79, 2005.

SALUNKHE, D.K., JADHAV, S.J., KADAM, S.S., CHAVAN, J.K. *Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes*. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Boca Raton, v.17, n.3, p.277-305, 1982.

SALUNKHE, D.K., CHAVAN, J.K., KADAM, S.S. *Dietary tannins: consequences and remedies*. Boca Raton : CRC Press, 1990. 200p.

SANTOS, A.F. dos. *Caracterização da gomose da acácia-negra (Acacia mearnsii): I. Distribuição de lesões nos troncos*. Pesquisa em Andamento, Colombo: EMBRAPA – CNPF, n. 47, 4p. nov. 1997.

SANTOS, A.F. dos. *Metodologia para determinação da patogenicidade de fungos à acácia-negra*. Pesquisa em Andamento, Colombo: EMBRAPA – CNPF, n. 59, 3p. dez. 1998b.

SANTOS, A.F.; GRIGOLETTI JÚNIOR, A.; AUER, C.G.; SANTANA, D.L. Q. *O complexo gomose da acácia-negra*. Circular Técnica, Colombo: EMBRAPA – CNPF, 44, 8, 2001.

SANTOS, A. R. dos. *Metodologia científica: a construção do conhecimento*. 3. ed., Rio de Janeiro: DP&A, 139 p., 2000.

SASKA M., ZOSSI B.S, H. LIU. *Removal of colour in sugar cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation*, 2009. Disponível em: <http://sugaryazucar.com/>.

SCHNEIDER, P.R., CAMILLO, S.B.A., FINGER, C.A.G., FRIZZO, S.M.B. *Determinação de equações da produção de tanino de acácia negra, Acacia mearnsii De Wild*. Ciência Florestal, Santa Maria, v.9, n.1, p. 103-113, 1999.

SCHNEIDER, P.R.; TONINI, H. *Utilização de variáveis dummy em equações de volume para Acacia mearnsii De Wild*. Ciência Florestal, Santa Maria, v.13, n.2, p.212-129, 2003.

SEIGER, D.S. *Economic potential from Western Australian Acacia species: secondary plant products*. Conservation Science, W. Aust. 4. P.109-116, 2002.

SETA S/A EXTRATIVA TANINO DE ACACIA, disponível em <<http://setaonline.com/pt/novidades/geral/acacia-negra--opcao-sustentavel>>, acesso em 22/01/2014)

SIMÕES, C. M. O. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. da universidade/UFRGS/Ed. da UFSC, 4. ed., 2002.

SILVA, H. D. *Tanino sai da casca*. Brasil, Globo Rural, Edição 204, 2002. <<http://revistagloborural.globo.com>>, acesso em: 10/08/2003.

SOUSA, C. D. D. de. *Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja*. Dissertação. Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Mestrado em Engenharia Química, 2002. 99 p.

SOUZA, J. *Estudo da eficiência de alguns polieletrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana*. 101 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1988.

TONIETTO, L.; STEIN, P.P. *Silvicultura da acácia negra (Acacia mearnsii De Wild) no Brasil*. Florestal Estatístico, v.4, n.12, p. 11-16,1997

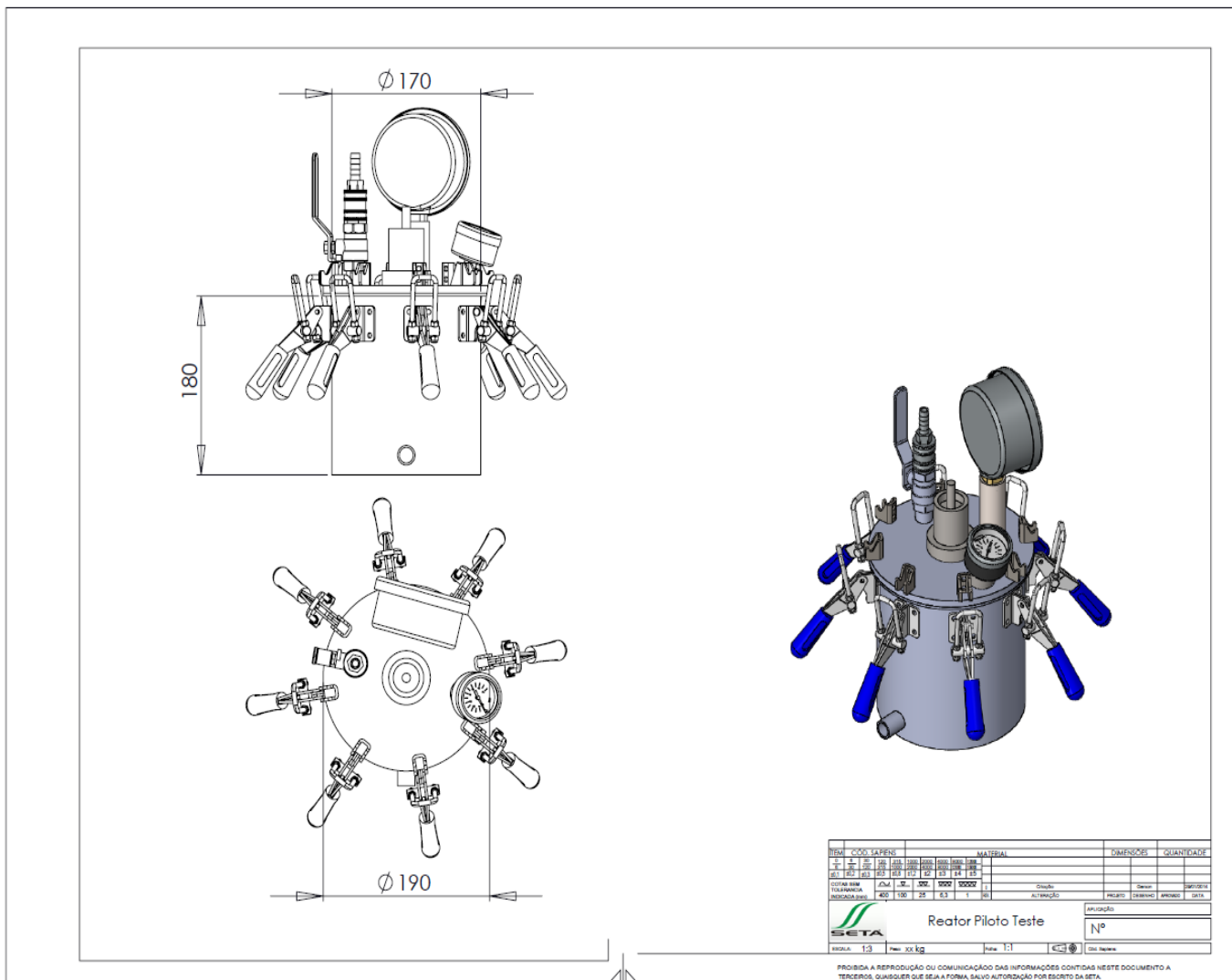
TURNBULL J.W., MIDGLEY, S.J.; COSSALTER, C. *Tropical acacias planted in Asia: An overview*. In: recent developments in acacia planting, Vietnam, 1997. Proceedings... 82, Canberra: ACIAR, 1998. p. 14-28.

UMEBARA, T. *Microfiltração de caldo de cana: caracterização do caldo retentado e permeado*. 100 f. Dissertação. Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
<www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/.../alvejamento.doc>, Acesso em:
23/01/2014).

9 ANEXOS

ANEXO A –Dimensões do reator piloto (em milímetros) utilizado no estudo.



ANEXO B–Resultados de clareamento de taninos e condições experimentais dos testes.

Teste	Temp (°C)	horas	Insumo	Quant. SO ₂ (g)	Quant.MBS (g)	Remoção de cor (%)	Remoção Ideal (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de ferro (mg L ⁻¹)
1A	90,0	5	SO ₂	1,72		37,00	73,70	1,17	40,29
1B	90,0	5	SO ₂	3,24		42,00	73,70	1,20	45,47
2A	90,0	5	SO ₂	4,00		41,00	91,00	1,27	43,36
2B	90,0	4	SO ₂	6,30		43,00	90,70	1,61	52,90
3A	70,0	4	SO ₂	2,83		37,00	73,70	1,26	37,55
3B	70,0	4	SO ₂	2,83		37,00	73,70	1,25	43,04
4A	90,0	4	SO ₂	1,34		42,00	73,70	1,23	37,55
4B	90,0	4	SO ₂	1,34		42,00	73,70	1,44	29,90
5A	90,0	4	SO ₂	0,95		47,00	70,60	1,30	35,10
5B	90,0	4	SO ₂	1,14		47,00	70,60	1,25	44,81
6A	80,0	4	SO ₂	2,35		37,50	68,80	1,28	37,02
6B	80,0	4	SO ₂	2,94		41,00	70,60	1,10	25,10
7A	90,0	4	SO ₂	2,29		53,00	70,60	1,40	56,30
7B	90,0	4	SO ₂	0,76		53,00	70,60	1,30	57,60
8A	90,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		28,70	65,00	70,60	1,94	35,20
8B	90,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		28,70	65,00	70,60	1,76	54,75
9A	80,0	4	SO ₂	4,12		42,00	73,70	1,17	36,16
9B	80,0	4	SO ₂	4,71		42,00	73,70	1,35	32,06
10A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		28,70	58,00	73,70	1,95	31,58
10B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		28,70	53,00	73,70	1,90	31,70
11A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		50,00	50,00	72,20	2,37	26,50
11B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅		50,00	56,00	72,20	2,67	21,80
12A	80,0	4	SO ₂	4,90		47,00	70,60	1,30	31,20
12B	80,0	4	SO ₂	5,30		47,00	73,70	1,25	35,20
13A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,71	50,00	53,00	66,70	3,34	35,00
13B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	3,92	50,00	53,00	66,70	3,66	16,70
14A	80,0	4	SO ₂	4,32		37,50	68,80	1,87	24,10
14B	80,0	4	SO ₂	4,51		37,50	68,80	1,47	32,00
15A	80,0	7	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,90	125,00	62,00	76,20	4,29	36,30
15B	80,0	7	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	3,92	125,00	62,50	79,20	4,37	64,30
16A	80,0	6	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,51	125,00	Aumento em 47,00	66,70	4,98	34,10
16B	80,0	6	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,32	125,00	Aumento em 27,00	66,70	4,56	26,70
17A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,71	50,00	12,50	68,80	2,89	124,40
17B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,90	50,00	18,75	68,80	2,88	146,90
18A	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	2,55	87,50	60,00	75,00	3,37	33,70
18B	80,0	4	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	2,55	87,50	55,00	75,00	3,40	26,50
19A	80,0	6	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,51	125,00	60,00	80,00	4,43	45,70
19B	80,0	6	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	4,32	125,00	58,00	79,20	4,50	23,90
20A	80,0	7	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	10,59		58,00	73,70	1,53	53,50
20B	80,0	7	Na ₂ S ₂ O ₅ /SO ₂	11,58		58,00	73,70	1,76	35,00

