

A Sulfitação e a Defecação nas Usinas de Assucar

Prof. JUVENAL M. DE GODOY
Cathedratico de Technologia Agricola da E. S. A.
"Luiz de Queiroz"

Antes de iniciarmos a exposição destas notas sobre a clarificação da garapa — operação de indiscutível importancia — convém frisar que, das industrias agricolas, a do assucar é a que se encontra melhor rodeada dos cuidados technicos modernos, porquanto verifica-se facilmente, que quasi todas as nossas usinas se acham providas de apparatus os mais aperfeiçoados. Todavia, é de lastimar-se que, com honrosas excepções, os nossos usineiros não se tenham ainda convencido da importancia de se adoptar praticas e principios modernos que, trabalhos de pesquisas levados a effeito em centros mais adiantados, prescrevem para maximo rendimento industrial, para obtenção de producto mais puro e em condições mais economicas. De facto, se a parte verdadeiramente mechanica da fabricação foi bem comprehendida, muitos se descuram da outra, não menos importante, que é a chimica. Usinas ha, na verdade, dirigidas por quem desconhece essa parte capital e onde nem sequer se controlam a extracção, a reacção do caldo, etc. E a falta desses conhecimentos technicos, nem sempre modernos, não raro impede que qualquer difficuldade que se apresente seja resolvida prompta e satisfactoriamente; e como a solução do caso, quasi sempre, só é encontrada depois de longas tentativas, enormes serão as perdas que dahi decorrem.

Vem a pelo citar o que aconteceu em algumas usinas, quando da substituição das antigas variedades de canna pelas javanezas: surgiram obstaculos na clarificação do caldo, pois, este, tratado pelo processo com que o encarregado da defecação estava habituado, não se clarificava com a rapidez desejada. Como desconhecesse o porquê da operação, a influencia dos agentes clarificantes empregados sobre os constituintes da garapa — com difficuldade conseguiu-se clarificação razoavel.

No entanto, centros productores de assucar mais adiantados que o nosso assim não entendem, seguindo conselhos de technicos que se incumbem de levar a cabo trabalhos de pesquisas no dominio da industria em questão.

Seguindo pratica aconselhada por elles, controlam cuidadosamente todas as operações de fabricação, para cujo fim possuem magnificos laboratorios, dirigidos por pessoal competente, dando assim prova de comprehensão perfeita da enorme importancia do controle na industria de que nos occupamos.

De todas as phases da fabricação do assucar, pondo de parte a extracção, é verdade inconteste que a clarificação do caldo é das mais importantes, tendo marcada influencia sobre as outras que a seguem de perto, para terminar influindo na qualidade do producto final. Para que seja conduzida com o maximo de eficiencia, indispensavel é que se conheçam, de modo perfeito, os phenomenos que têm lugar no decorrer da sua execução e as condições que a elles devem presidir, de maneira que concorram para maior eliminação das substancias que impurificam a garapa. Compreender-se-ão bem esses phenomenos e facil será precisar-se as condições sob as quaes a clarificação deve ser executada, conhecendo-se algumas das principaes propriedades das substancias encontradas no caldo.

Devemos, portanto, começar por aqui. E' de observação corrente que a garapa, obtida por expressão da canna em moendas, apezar de coada através de crivos finos de que todas as usinas são providas — é turva e viscosa. Contém, além da saccharose e dos assucares reductores (glycose e levulose), porcentagem apreciavel de impurezas, umas em solução e outras em suspensão: pedacinhos de bagaço, materias corantes (chlorophylla, antocyanina e saccharetina), gommas, pectina, substancias azotadas, materias mineraes, etc.

Como a clarificação nas nossas usinas é sempre feita pela applicação combinada da sullitação e da defecação, passemos, apenas, em rapida revista, a influencia dos alcalis, da acidez e do calor sobre os principaes componentes da garapa.

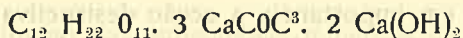
Sobre a saccharose as soluções alcalinas concentradas têm acção marcada somente a quente, decompondo-a com formação de acido lactico, formico, acético e corpos humicos. Ao

contrario, os alcalis diluidos e mesmo sob ebullicão não a modificam.

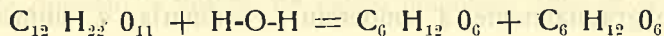
E' tambem sabido que, em determinadas condições, ella funciona como se fôra acido fraco, combinando-se ás bases para dar saccharatos. E' o que acontece quando se lhe junta cal, estroncio, baryta, etc. Assim, com estroncio, solução fervente de saccharose dará bisaccharato — $C_{12} H_{22} O_{11} \cdot 2 SrO$ — o qual, com resfriamento energico, decompõe-se dando margem á formação de saccharato monobasico e estroncio: $C_{12} H_{22} O_{11} \cdot 2 SrO = C_{12} H_{22} O_{11} \cdot SrO + SrO$. Com a cal ella dá quatro saccharatos: monobasico, bibasico, tribasico e sesquisaccharato.

O primeiro se obtem misturando-se quantidades equimoleculares de cal e de saccharose: $C_{12} H_{22} O_{11} \cdot Ca(OH)_2$. E' solúvel a frio e precipitavel pelo alcool. Misturando-se duas moleculas de cal com uma de saccharose, obter-se-á o bibasico: $C_{12} H_{22} O_{11} \cdot 2 CaO$, que é solúvel em trinta e tres vezes o seu peso de agua fria. O sesquisaccharato $C_{12} H_{22} O_{11} \cdot 3 CaO$ — consegue-se pela a addição de um excesso de leite de cal á solução diluida de saccharose e evaporando-se a secco. Por ebullicão, as soluções de mono e bisaccharato de calcio se decompõem, dando a forma tribasica, saccharose livre, e pequena porção de bisaccharato não decomposto quando se tratar de aquecimento deste ultimo.

Todos elles são facilmente decompostos por corrente de gaz carbonico. Quando tal operação é levada a effeito, o CO^2 , de principio, é inteira e facilmente absorvido, até que a solução, tornando-se gelatinosa e viscosa, retel-o-á parcialmente e difficuldade, precipitando-se parte de cal sob a forma de carbonato insolúvel. O caracter viscoso do liquido é attribuido á formação do sucrocarbonato de calcio:



Insistindo-se, porém, na incorporação do CO^2 , conseguir-se-á decomposição total dos saccharatos, com formação de saccharose livre e carbonato de calcio. Sob a influencia de acidos a saccharose é invertida, isto é, combina-se com a agua, hydrolysa-se, convertendo-se em glycose e levulose:



A velocidade da inversão depende da natureza do ácido, da sua concentração e da temperatura. De outro lado, a presença de outras substâncias pode augmental-a ou retardal-a. Assim é que a glicose concorre de modo indirecto para augmental-a, quando em presença de saes neutros, por provocar a hydrolyse destes ultimos, diminuindo o pH da solução. No mesmo sentido parecem influir os iodetos, brometos e chloretos alcalinos e alcalino-terrosos. Ao contrario, a velocidade da inversão é retardada quando existirem em solução sulfatos, sulfitos, oxalatos e saes alcalinos ou alcalino-terrosos de ácidos fracos.

A mesma hydrolyse poderá ainda ter lugar sob a influencia de saes de ácidos mineraes fortes e metaes pesados, o que se explica pela dissociação que soffrem quando em solução. Daqui o explicar-se porque a inversão, que tem lugar por simples ebullicão prolongada de soluções de saccharose, é influenciada pela natureza da parede do vaso em que se faz o aquecimento. Aquecida em presença de traços de humidade, a saccharose funde-se, toma depois coloração escura, caramelisando-se. Segundo os trabalhos de Geerligts e de outros experimentadores, sabe-se que os assucares reductores da canna são a glicose e a levulose. Esta, sendo consumida de preferencia no phenomeno respiratorio da planta, tende aos poucos a desaparecer, á medida que a maturação progride.

Sobre o primeiro delles os alcalis diluidos, á temperatura elevada, actuam energicamente, transformando-o em mistura de glicose, levulose e pequenas quantidades de mannose. Accresce que a glicose, á semelhança da saccharose, combina-se ás bases, dando glycosatos instaveis e de caracteres analogos aos saccharatos.

Sobreleva em importancia a acção destructiva que, em determinadas condições, os alcalis exercem sobre este assucar, variando com aquellas a natureza dos compostos que assim têm origem. Aquecida acima de 70° C., em presença de alcalis, a solução de glicose toma coloração escura e apresenta reacção acida. Formam-se ácidos organicos — glucinico e saccharico— o primeiro dos quaes, bastante instavel, decompõem-se espontanea e gradualmente á temperatura ordinaria, e, immediata-

mente, se aquecido a alta temperatura, dando origem ao acido humico, acético, formico, carbonico e apoglucínico. O acido saccharico é, entretanto, mais estavel. A' temperatura normal os alcalis transformam a glycose em acido lactico, cujos saes, como é sabido, não se decompõem facilmente. Todavia, a temperatura elevada, formar-se-ão os acidos já mencionados, que facilmente se alteram, originando-se compostos de côr escura.

A levulose é decomposta com relativa rapidez por ebullicão em solução aquosa, dando productos de reacção acida e de coloração escura. Sob a acção de alcalis ella se comporta, mais ou menos, da mesma maneira que a glycose, dando os mesmos productos de composição.

Dentre as demais substancias encontradas na garapa, podemos mencionar os acidos organicos — aconítico, succínico, málico, oxalico, glycolico e tanico. A riqueza do caldo em acidor varia com o gráo de maturação da canna, diminuindo á medida que esta tem lugar. Nas cannas doentes, geadas, queimadas, cahidas, etc., a sua proporção augmenta, podendo, então, apparecer, entre elles, o acido acético.

E' claro que na defecação só serão eliminados os que formarem saes insolúveis de calcio. Deve-se notar, porém, que, com excepção do oxalico, os demais formam compostos solúveis. Todavia, a presença do assucar na garapa, a reacção e a temperatura no momento da defecação, concorrem para augmentar a solubilidade do oxalato de calcio, motivo por que é elle sempre encontrado predominando nas incrustações do ultimo vaso evaporador. De facto, solúvel na garapa não concentrada e fervente, insolubilisa-se durante a evaporação porque augmenta a concentração em assucar, diminúe a quantidade de agua e abaixa a temperatura do liquido nos ultimos vasos evaporadores.

No conjuncto das substancias mineraes da garapa resalta a predominancia da potassa que, quando na addição da cal, separa-se em estado livre. Como, porém, nas nossas usinas, é costume sulfitar-se primeiro para depois proceder-se á defecação, os sulfitos de potassio formados serão parcial ou totalmente decompostos pela addição de cal, formando-se saes organicos de potassio e sulfito de calcio insolúvel. Isto se a acidez

não ultrapassar de certo limite. De facto, quando o caldo é fortemente sulfitado e em seguida fracamente calado, formam-se bisulfito que, todavia, se decompõem durante a evaporação.

Pelos estudos feitos sobre a composição chimica da canna sabe-se que as substancias azotadas estão representadas pelas albuminas, nucleinas, albumoses, peptonas, amidas, etc., que se não distribuem de modo uniforme ao longo da haste, porquanto, si forem analysadas as differedtes partes de uma mesma haste, verificar-se-á que ha accumululo de albuminoides nos nós e de amidas nos entre-nós. Pesquisas levas a effeito por Shorey permittiram-lhe concluir que o glyocol é a principal amida encontrada na canna. E como elle é indecomponivel pelo aquecimento em solução alcalina, será encontrado no melado nas fabricas de assucar.

Fritz Zerban conseguiu isolar a glutamina, tyrosina e asparagina. Uma parte da aspáragina e grande porção da glutamina se dissociam durante as operações de fabricação, donde o accumululo de acido glutamico e aspartico no melado, juntamente com a asparagina e a glutamina não decompostas.

Segundo Lookeren, a pequena porcentagem de albuminoides encontrada na garapa é constituída de duas partes: uma, que chega a ser 80 % da quantidade total de albuminoides, coagula-sc pelo calor e sob a influencia dos saes de calcio, e a outra se conserva em solução mesmo depois da addição de cal e da ebullição.

As substancias azotadas se encontram no caldo; em grande parte, em estado colloidal. A pectina e a gomma só se precipitam parcialmente na defecação. Os saes de calcio da primeira são pouco soluveis em agua e mais em soluções de assucar, motivos por que essas duas substancias não são completamente eliminadas pelos processos de purificação em uso nos nossos engenhos.

Das materias corantes, a chlorophyla é insolúvel n'agua e nas soluções de assucar, separando-se facilmente na clarificação. A antocyanina, ao contrario, característica das cannas roxas — é soluvel em agua, nas soluções de assucar, só se precipita com excesso de cal e difficilmente descorada pelo gaz sulfuroso, retoma sua coloração natural quando exposto ao ar,

mesmo depois de previa e intensa sulfitação. Steuwald denominou saccharetina a substancia corante que se encontra incrustada na fibra da canna e que passa para o caldo junto com o bagacilho, tendo marcada influencia sobre a coloração da garapa e do producto final. E' solúvel em presença de cal, tornando-se, então, amarella e não se altera quando da defecação, carbonatação e sulfitação. Forma com o ferro um composto negro intenso, e, tal como se acha na garapa, passa por todos os processos da fabricação para apparecer no melado.

Por fim, como substancia encontrada em apreciavel quantidade em certas variedades de canna — podemos citar a cêra, localisada no entre-nó, revestindo-o completa ou levemente. Como insolúvel que é, separa-se com relativa facilidade na clarificação.

*
* *

Pelo que acabámos de passar em rapida revista, conclue-se que na garapa se encontram substancias em solução, em suspensão e muitas outras em estado colloidal. Em suspensão e em estado colloidal se acha a maioria das que devem ser eliminadas para que as operações de filtração, evaporação, cozimento e turbinagem sejam levadas a effeito facilmente e com o maximo de efficiencia.

E' sobejamente sabido que essas só são conduzidas normalmente quando se trata de caldo convenientemente purificado. Ademais, não se ignora que a crystallização regular, maxima e facil da saccharose unicamente se consegue com soluções de alto quociente de pureza. Accresce ainda que a pureza e a coloração do producto final dependem estreitamente da pureza do caldo. Este assumpto, de magna importancia na industria do assucar, foi e ainda é objecto de estudos accurados e continuos. De principio elle foi considerado exclusivamente sob o ponto de vista chimico. E como a cal constituiu sempre o agente classico de purificação — as pesquisas foram orientadas com o fim de saber-se qual a sua acção sobre os principaes constituintes da garapa. Mais tarde outras investigações foram feitas, outros agentes chimicos de clarificação estudados e aconselhados, até que, actualmente, o assumpto é encarado sob moderno ponto de vista, graças aos novos conhecimentos adquiridos no

dominio da chimica colloidal. Assim é que o conjuncto dos trabalhos já realizados força que se admitta encontrar-se em estado colloidal a maior parte das substancias responsaveis pela viscosidade e turvação características da garapa bruta das moendas. Ademais, é sabido que algumas dellas, funcionando como verdadeiros colloides de protecção, impedem que impurezas insolueis — como sóe acontecer com terra, cêra, bagacilho, ar, etc. — se sedimentem, se ponham á superficie ou se escapem do liquido.

Tambem, ao contrario do que até ha pouco se affirmava, as mais abalisadas opiniões, como a de Geerligts e outros, propendem pela hypothese de Müller, attribuindo á sillica colloidal a causa primacial da viscosidade do caldo. Isto porque a pectina, a gomma, as substancias albuminoides, etc., encontradas em tão pequenas quantidades, não podem ser responsabilizadas pelo character apontado, como até então se pretendeu. Dahi se conclúe que, uma vez conseguida a flocculação das substancias colloidaes, se obterá caldo limpido, que facilmente se clarifica por deposição ou filtração. Esse objectivo, possivel de se conseguir alterando o gráo de dispersão dos colloides — é o da clarificação nas usinas de assucar. Os methodos conhecidos, aconselhados para separação das substancias que impurificam a garapa, podem ser, segundo Geerligts, grupados da seguinte maneira :

- 1.º) Adição de um electrolyto ;
- 2.º) Acção de corrente electrica ;
- 3.º) Mudança da reacção da solução ;
- 4.º) Elevação da temperatura ;
- 5.º) Adsorção por superficie de attracção, usando material poroso ou flocculento ;
- 6.º) Separação por turbinagem ou ultra-filtração.

A eliminação dos colloides pela incorporação de electrolytos á garapa apresenta, praticamente, grandes inconvenientes, porque, de um lado, o processo torna-se impraticavel, dado o o seu custo elevado ; de outro, a grande quantidade de saes introduzida no caldo concorre para insolubilizar muita saccharose, causando, portanto, perdas apreciaveis.

Os resultados obtidos com o segundo processo — applicação de corrente electrica — mostram, sob o ponto de vista da pratica industrial, não resolver satisfactoriamente o proble-

ma. Do ultimo delles, apenas a filtração é de uso corrente nas usinas, para separação das impurezas depois de floculadas. A pratica, no emtanto, tem demonstrado que melhores resultados se conseguem quando se neutraliza a garapa por meio de leite de cal e se aquece até provocar coagulação das substancias colloidaes, que se depositarão, em seguida, com a relativa facilidade. E' o mesmo processo conhecido por *defecação*.

Sabe-se hoje que a floculdação só tem lugar, de modo praticamente perfeito, quando a reacção do caldo é trazida a ponto determinado, de quasi neutralidade — pH ás visinhanças de 7. Acresce ainda que, ao ponto de leve alcalinidade ou de acidez diminuta, ficam excluidas as possibilidades de inversão da saccharose e de decomposição dos assucares reductores, evitando-se, dest'arte, os inconvenientes que |dahi decorreriam. Aetualmente, no emtanto, quando se tem em vista a producção de assucar crystal, alvo, de alta polarização, não se recorre á simples defecação. De facto, é costume, nas usinas, sulfitar-se previamente o caldo, para depois proceder-se á defecação. O emprego do gaz sulfuroso, além de concorrer para descoramento parcial da garapa, coopera para purificação mais accentuada. Elle formará, com a cal, sulfito de calcio insolúvel, que actuará, então, attrahindo e retendo os colloides, por simples phenomeno de adsorpção, os quaes serão, assim, facilmente arrastados para o fundo do vaso em que a deposição fôr feita. A mesma função desempenham o carbonato de calcio, que se forma na carbonatação, e os phosphatos, que se precipitam, em ambos os processos, pela addição de cal.

Ultimamente, como material poroso ou floculento, e ao mesmo tempo descorante, encontram-se no mercado substancias diversas, de applicação aconselhavel na clarificação. Affirmam, mesmo, alguns, que a vantagem da sua applicação se revela não só no gráo de descoramento do caldo, como tambem na facilidade de filtração, conseguindo-se, simultaneamente, torta mais compacta e mais exgottada de assucar. Dentre as substancias usadas como adsorventes, podemos citar silicatos diversos (kieselguhr, filter cel), phosphogelose, etc., que são applicados em proporções as mais variadas, agindo como auxiliares da decantação e como agentes de descoramento. Actuando da mesma maneira, podemos mencionar ainda o carvão.

Concluimos do exposto que, dos meios que se pode lançar mão para purificar a garapa, a sulfitação e a defecação são os únicos correntemente empregados nas nossas usinas de assucar, porquanto a carbonatação, entre nós, ainda não foi ensaiada, apesar de centros productores mais adeantados a adoptarem com optimos resultados na fabricação de assucar de alta polarização.

Como nos interessam mais de perto os dois primeiros processos citados, estudemol-os separadamente. Embora hajam — em condições que discutiremos adiante — diferenças de resultados na ordem de applicação, os nossos usineiros costumam sulfitar o caldo para depois executar a defecação. E parece-nos que tal se faz attendendo-se á maior facilidade da ulterior correcção da acidez pela cal. De facto, mais simples será neutralizar a reacção acida da garapa sulfitada do que corrigir o excesso de alcalinidade pelo gaz sulfuroso.

SULFITAÇÃO — O uso dos compostos de enxofre, como agentes de purificação, foi aconselhado por Achard que, pela primeira vez, na fabricação do assucar de beterraba, empregou o acido sulfurico diluido com o fito de precipitar as impurezas organicas do caldo. Diante, porém, dos resultados que se obtinham na pratica, verificou-se que com a simples defecação se conseguia melhor clarificação.

Em 1810 Proust aconselhava o SO^2 e, mais tarde, outros processos surgiram, taes como o de Dombasle, Dubrunfaut (1825 - 1829) e, subsequentemente, Stolle (1838) propunha a substituição do carvão pelo gaz sulfuroso, como agente descorante. Merge, Baulon e Melsen, em seguida, levaram a cabo experiencias diversas para verificar a possibilidade da substituição do SO^2 pelos sulfitos de calcio, de aluminio, etc., chegando a resultados pouco satisfactorios. A seguir, innumerados experimentadores se occuparam do assumpto, e, graças aos trabalhos de Battut, a sulfitação, como methodo geral de purificação, se generalizou na industria do assucar, até que, nestes ultimos annos, o assumpto foi amplamente estudado por Zerban, Harloff e outros.

Propriedades geraes do gaz sulfuroso — E' sabido que quando se queima o enxofre em presença de ar forma-se o anhy-

drido sulfuroso, ao mesmo tempo que têm origem pequenas quantidades de anhybrido sulfurico (SO_3), producto responsavel pela qualidade fumarenta do gaz que se desprende. O gaz sulfuroso é suffocante, de cheiro caracteristico, mais pesado que o ar e facilmente soluvel nagua, dando solução fortemente acida: $\text{SO}^2 + \text{H-O-H} = \text{H}^2\text{SO}_3$. Aquecido á alta temperatura decompõe-se: $\text{SO}^2 = \text{S} + \text{O}_2$. Quando em presença do excesso de oxygenio, tranforma-se em anhydrido sulfurico, que, com agua, dá acido sulfurico: $\text{SO}_3 + \text{H-O-H} = \text{H}^2\text{SO}^4$. Na pratica da sulfitação, portanto, deve-se evitar combustão do enxofre a alta temperatura, munir o aparelho sulfitador de dispositivo especial para sublimar o enxofre, para seccar previamente o ar e regular a sua passagem com o fito de impedir formação de grandes quantidades de SO^3 .

Os sulfitadores, de facto, são providos de dispositivo para deshydratar o ar, antes de penetrar na fornalha, de chaminé resfriada para sublimar o enxofre e de aparelho lavador de gaz ou columna com coke, que reterá o anhybrido sulfurico porventura formado.

O inconveniente da presença do acido sulfurico se revela pela propriedade que possúe de inverter a saccharose e de corroer as paredes metallicas dos aparelhos pelos quaes o caldo deverá passar depois de purificado. Para reduzir ao minimo a sua formação, o ar, preciso para a combustão do enxofre, precisa ser previamente seccado, atravessando camadas de cal virgem. Mesmo tomando as precauções enumeradas, não se pôde evitar totalmente a presença de traços de anhybrido sulfurico no gaz que se desprende do sulfitador. O gaz sulfuroso possui energica propriedade descorante, quando em presença de agua, acção attribuida ao hydrogenio que, originado ao se formar o acido sulfurico — $\text{SO}^2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2$ — reduz as substancias corantes, com formação de compostos incolores. Ou, como querem outros, a acção descorante é consequencia da formação de compostos incolores, pela combinação directa de SO^2 com a materia corante.

Acção do anhybrido sulfuroso sobre os constituintes do caldo
— Além de concorrer para descoramento accentuado da garrapa, de ser optimo antiseptico, impedindo que ella entre facil-

mente em fermentação, o SO^2 coopera ainda para reduzir a sua viscosidade, purificando-a. De facto, quando incorporado no caldo (0,07 — 0,1 %), provoca coagulação parcial da gomme, da pectina, das substancias albuminoides, etc., que, uma vez floculadas, se depositam pelo repouso, tornando, assim, mais claro e limpido o caldo sobrenadante.

Se a garapa sulfitada fôr exposta ao ar, a materia corante se oxydará, reaparecendo a coloração primitiva, por isso que o descoramento é temporario. Pode-se tambem observar que enquanto se mantiver a reacção acida, perdurará o effeito descorante, o que é attribuido á presença de bisulfitos. No entanto, pelo aquecimento na defecação e durante a evaporação, os bisulfitos se decompõem, em maior ou menor quantidade, dando sulfitos neutros, com reaparecimento da primitiva coloração. Junta-se aqui a acção oxydante do ar, actuando sobre esses saes, facilmente oxydaveis, com formação de sulfatos. Pode-se acrescentar, por fim, ás influencias enumeradas, a de redução da viscosidade da garapa, propriedade que se sabe reflectir nas ultteriores operações de evaporação, cozimento e turbinagem.

Apparelhos sulfitadores e sulfitação da garapa — Embora o anhydrido sulfuroso possa ser empregado nas usinas sob a forma gazosa ou liquida, esta ultima é menos adoptada, apezar de offerecer a vantagem de ser mais facilmente manuseada na usina e de permittir saturação mais perfeita do caldo, que fica, assim, com riqueza uniforme de SO^2 . E' no entanto, de applicação pouco generalizada, em consequencia do seu custo elevado em relação ao methodo de combustão directa do enxofre. A sulfitação é levada a effeito nas usinas empregando-se aparelhos os mais diversos. Dos sulfitadores, o mais commumente empregado nas nossas usinas de assucar é o Quarez, illustrado pela fig. 1. O enxofre é queimado no forno L, provido de grelha e de uma camara S, contendo CaO , pela qual o ar exterior é obrigado a passar, deshydratando-se. O gaz sulfuroso formado, resfria-se em M, e o enxofre, por acaso arrastado, sublima-se na columna N, provida de camisa de agua para resfriamento. O tanque de sulfitação A é dividido em dois compartimentos. No menor delles — C — é introduzido o caldo

bruto ao vir das moendas. Dahi a bomba D o aspira, enviando-o para F, através do tubo E. Ao passar pelo dispositivo F, que funciona como se fôra trompa, a garapa aspira o SO_2 ,

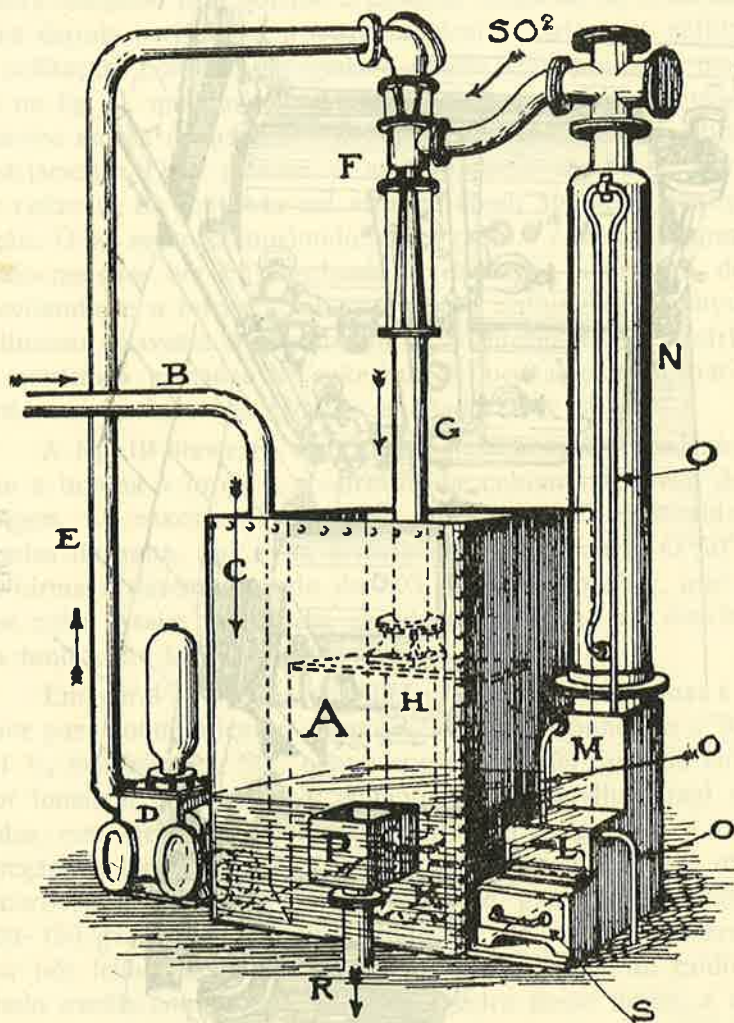


FIG. I

com elle misturando-se na divisão H. A caixa P, em ligação com H, dá sahida ao caldo sulfitado que, por R, é dirigido aos tanques de neutralização.

O mais ponderavel inconveniente que se pode attribuir a este aparelho é o de não se poder regular, com precisão, o

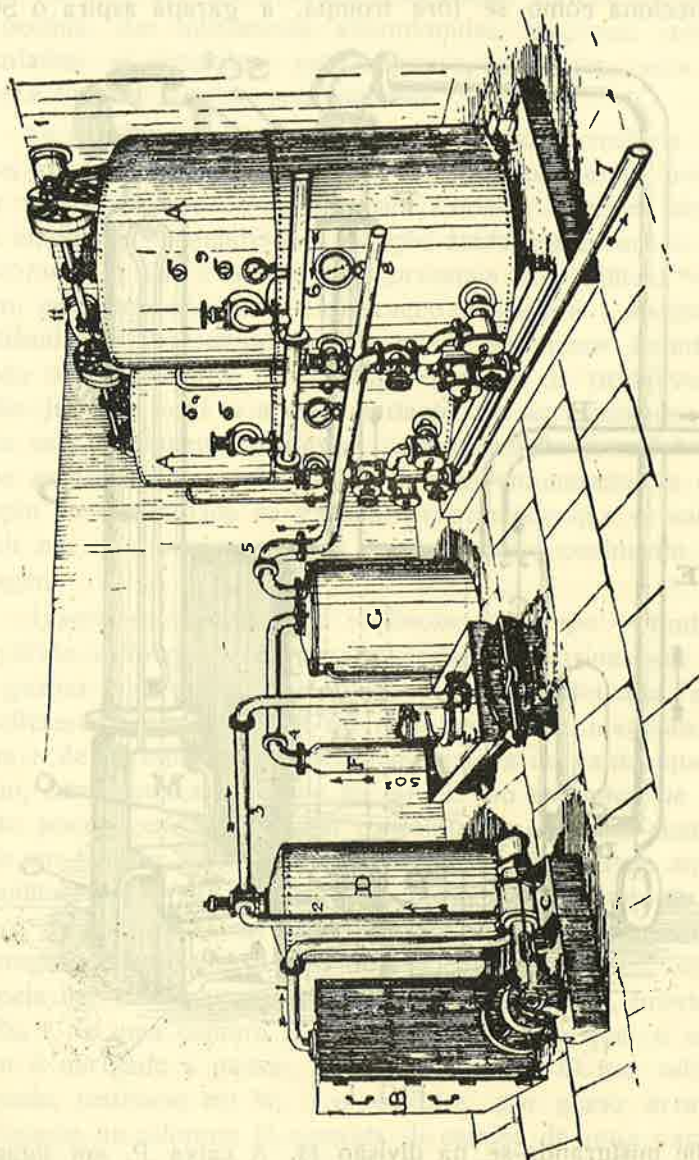


FIG. II

grão de acidez do caldo. E' claro, no emtanto, que dada a ordem de applicação dos dois methodos adoptados entre nós pa-

ra a purificação da garapa, tal objecção desaparece. Todavia em centros assucareiros outros que não o nosso, como Java, esse inconveniente é de tal importancia que o Quarez não encontra adeptos. Isso porque é costume effectuar-se a defecação para depois corrigir-se a reacção alcalina pelo gaz sulfuroso. A sulfitação, por isso, é levada a effeito pelo aparelho mostrado na fig. II, que funciona da maneira seguinte: queima-se o enxofre em E, evitando-se temperatura elevada com a ajuda de resfriamento. O ar preciso é aspirado pela bomba C, através da columna B, contendo cal virgem, como agente de deshidratação. O ar secco comprimido passa para a camara D, para só então penetrar em E, regulando se, dest'arde, a pressão de ar e evitando se a formação de anhydrido sulfurico. O anhydrido sulfuroso atravessa o sublimador F, o purificador e resfriador G, contendo camadas de coke ou de pedra-pomes, para só então ser enviado aos tanques sulfitadores A - A.

A fig. III illustrará disposição semelhante á precedente, em que a bomba *b* força o ar através da columna *d*, cheia de cal virgem. O enxofre é queimado nos fornos *a-a*, providos de camisa de agua, que evita arrastamento de enxofre. O S_0^2 que se forma é desembaraçado do S_03 passando por C, que contem coke. Assim purificado, circula por *f*, para ser distribuido no fundo dos tanques sulfitadores *e*.

Em geral a energia da sulfitação nas nossas usinas é bastante para communicar á garapa acidez correspondente a 0,06—0,1 % expressa em S_0^2 , o que equivale a 300 grs. de enxofre por tonelada de canna. No emtanto, em aparelhos mal regulados, em que não se controla a entrada de garapa e a producção de gaz, gasta-se, ás vezes, excesso de enxofre, não se incorporando mais que a quantidade de gaz correspondente a 100-150 grs. de enxofre por tonelada de canna. Observação por nós feitas em usina mostraram que a acidez do caldo sulfitado oscilla entre 3,8 — 4,3 pH. Dentro desse limite, a quantidade de S_0^2 é bastante para produzir abundante precipitado; e como a garapa é tratada a frio, o gráo de acidez não dará margem á inversão da saccharose.

Inconveniente grave que se pode apontar no processo de sulfitação precedendo á defecação é o de purificação imperfeita.

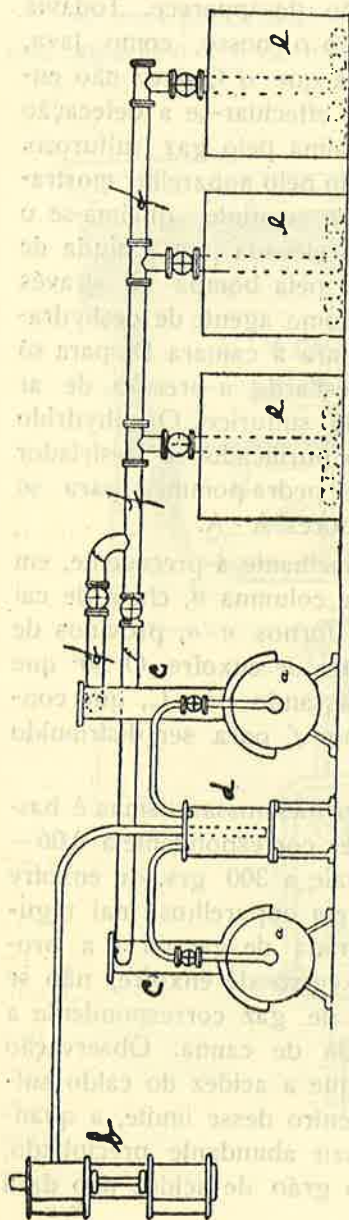


Fig. III

De facto, Maxwell, em Mauricio, verificou que embora a sulfitação concorra para floculação de grande porção de impurezas da garapa, a conseqüente neutralização pela cal coopera para que ellas — compostas de colloides organicos principalmente — sejam postas de novo em suspensão, turvando o caldo. Tal inconveniente desapareceria se previamente a garapa fosse decantada, com separação das impurezas floculadas. Em Mauricio, os colloides floculados na sulfitação são eliminados, enviando o caldo para tanques de decantação (tanque-portal), semelhantes aos usados em fecularia. Acresce ainda que a cal serve apenas como neutralizante da acidez, não actuando, por isso, efficientemente, sobre as impurezas. Dahi Maxwell affirmar que a opalescencia, caracteristica da garapa assim tratada, é devida á gomme, á pectina, etc., que escaparam á acção da cal. Todavia, em casos excepçoes, tal pratica é imperiosa. Assim acontece quando se trata de garapa de cannas geadas, queimadas ou quando se verifica infecção das moendas.

Nos dois primeiros casos a alta riqueza do caldo em assuacares reductores impede que se effectue a defecação em primeiro lugar, porquanto estes seriam decompostos pela ebullicão em meio

excessivamente alcalino. No ultimo, a sulfitação irá contrariar o desenvolvimento dos germens de infecção.

DEFECAÇÃO — Para que se consiga perfeita flocculação dos constituintes colloidaes da garapa, flocculação seguida de rapida deposição — é necessario, ao mesmo tempo que se aquece, dar ao caldo, pela addição de cal, certo gráo de acidez. E' evidente, portanto, que sobreleva em importancia a determinação exacta da quantidade de cal a adicionar-se, para um indice pH optimo, e, por fim, a elevação da temperatura, a ponto que não haja risco de superaquecimento. Tal é a questão que tem sido objecto de innumeradas e accuradas pesquisas nos principaes paizes productores de assucar.

Determinação da quantidade de cal — Nas nossas usinas, a quantidade de cal, precisa para a neutralização, é ainda calculada tomando-se volume conhecido de garapa sulfitada (100 c. c.) cuja acidez se determina por meio de solução titulada de soda caustica N/28, da qual cada c. c. corresponde a 0,001 de Ca O. Conhecendo-se a riqueza em Ca O do leite de cal empregado na defecação — geralmente de 10 - 15° B, que contém, respectivamente, de 9 - 14 % de Ca O — facil sera' calcular-se o numero de litros precisos para dar á garapa reacção levemente acida, neutra ou fracamente alcalina. Como indí-cador é costume, generalizado nas nossas usinas, tomar-se o papel de tornesol ou litmus.

Geerligts aconselha adoptar-se como criterio a maneira do caldo sulfitado e calado comportar-se quando tratado por solução de saccharato de calcio ⁽¹⁾: em vasos separados, tratam-se volumes eguaes de garapa com porções variaveis do leite de cal usado na usina; aquece-se, como na defecação commum, e filtra-se. Em tubos de ensaio tomam-se pequenas porções dos differentes filtrados, adicionam-se algumas gottas do saccharato, aquecendo-se, a seguir, em banho-maria: formação de precipitado mostrara' insufficiencia de cal, porque se permanecer claro ter-se-a' indicação de que se empregou a quantidade precisa ou excesso de alcali. Por tentativas sera', então, facil —

(1) O saccharato prepara-se agitando-se solução (a 20 o/o) de saccharose com excesso de cal, e filtrando-se.

diminuindo-se ou augmentando-se o volume do leite de cal — approximar-se da quantidade exacta.

Modernamente, porém, prefere-se calcular a porção de cal necessaria para perfeita defecação da garapa, recorrendo-se ao pH. Para isso tomam-se, em vasos diversos, porções eguaes de caldo, que receberão quantidades differentes de leite de cal. Defeca-se, verificando-se, depois, em qual delles a purificação foi mais perfeita, observando-se a coloração, a transparencia, o volume e o aspecto das impurezas floculadas, bem como a rapidez da sedimentação. Determinar-se-á, em seguida, o pH da amostra melhor defecada, que será o adoptado. Será relativamente facil, por simples experiencias de laboratorio, calcular o volume de leite de cal preciso para elevar de uma unidade, ou de menos, o pH, e saber-se, portanto, qual o numero de litros a ser addicionado á garapa sulfitada de tal acidez, para se obter caldo defecado a determinado pH.

Apparelhos simples, para determinações colorimetricas do pH, já existem, especiaes para uzo das usinas, dando resultados satisfactorios na pratica.

Como já frisámos, a quantidade de cal deverá ser bastante para dar ao caldo defecado acidez ao redor de pH 7—reacção levemente alcalina ao tornesol —, evitando-se acidez ou alcalinidade excessivas, e, portanto, as suas consequencias desastrosas: inversão da saccharose ou destruição dos assucares reductores. Noel Deer é de opinião que melhores resultados se obtêm com caldos levemente alcalino ao tornesol, pois que excesso de alcali só será prejudicial quando se tratar de carinas contendo muito assucares reductores, que se decompõem quando do aquecimento em solução alcalina. No emtanto, quando se tem em mira a obtenção de assucar de alta polarização é aconselhavel trabalhar-se com caldo acido. Ao contrario, tendo-se em vista a fabricação de producto corrente, não cuidadosamente purificado na turbinagem, contendo, por isso, pequenas porções de melado interpostas aos crystaes, melado que poderá fermentar se fôr de reacção acida — aconselha-se defecação alcalina accentuada, com caldo de pH 8, ás vezes até 8,5.

De modo diverso do que se poderia presumir, a garapa poderá ser acida até certo limite, porque, além de ser a acidez

devida a ácidos fracos, é grande a quantidade de saes neutros presentes, os quaes diminuem as possibilidades de inversão.

Da acção dos alcalis sobre os assucares reductores pode-se deduzir que o gráo de alcalinidade depende estreitamente da riqueza do caldo nesses assucares, podendo, sem prejuizo, empregar-se mais cal nos pobres de glycose e muito menos nos de maior riqueza. Entre nós, entretanto, é habito generalizado trabalhar-se com garapa levemente alcalina ao tornesol, notando-se que, com tal criterio, o caldo depois de fervido nos defecadores, apresenta pH 7,0 — 7,8, como tivemos oportunidade de observar.

Execução da defecação — A garapa que deixa os sulfita-dores é enviada aos tanques de alcalinização, de volume conhecido, onde receberá a quantidade de cal calculada por um dos meios já mencionados, para em seguida ser submettida á defecação. Esta, nas nossas usinas, é conduzida de duas maneiras: a) defecação clara; b) defecação turva.

A differença essencial entre os dois systemas é que no primeiro o aquecimento e a decantação são feitos no proprio defecador, ao passo que na defecação turva a garapa calada é aquecida em aparelho especial e clarificada depois em tanques de decantação. Na defecação clara a garapa calada é enviada, por meio de bombas, dos tanques de alcalinização para os defecadores (cujo typo antigo é illustrado pela fig. IV), passando ou não, previamente, por aquecedores tubulares. Como se vê pela gravura ao lado, o defecador antigo compõe-se de um vaso cylindrico, de fundo duplo, para circulação do vapor de aquecimento. Possui torneira de tres vias, para separação do caldo clarificado das impurezas floculadas. Os defecadores modernos differem por sua maior capacidade e por possuírem, na parede, a alturas diversas, torneiras que permitem separação facil da garapa clara defecada.

O caldo posto nos defecadores é aquecido até 95 — 105°C., e, em seguida, deixado em repouso para que as impurezas se separem. As substancias colloidaes são coaguladas e os flocos formados envolvem os pedaços de bagaço, as particulas de terra, de areia, etc. que se sedimentam. O ar escapa-se pela elevação da temperatura, arrastando para a superficie as impure-

zas leves que ahí formam camada de espuma. O aquecimento é prolongado até que as espumas se quebrem na superficie, e, a seguir, o caldo é deixado em repouso. Depois de certo tempo formam-se, no defecador, tres camadas distintas: a supe-

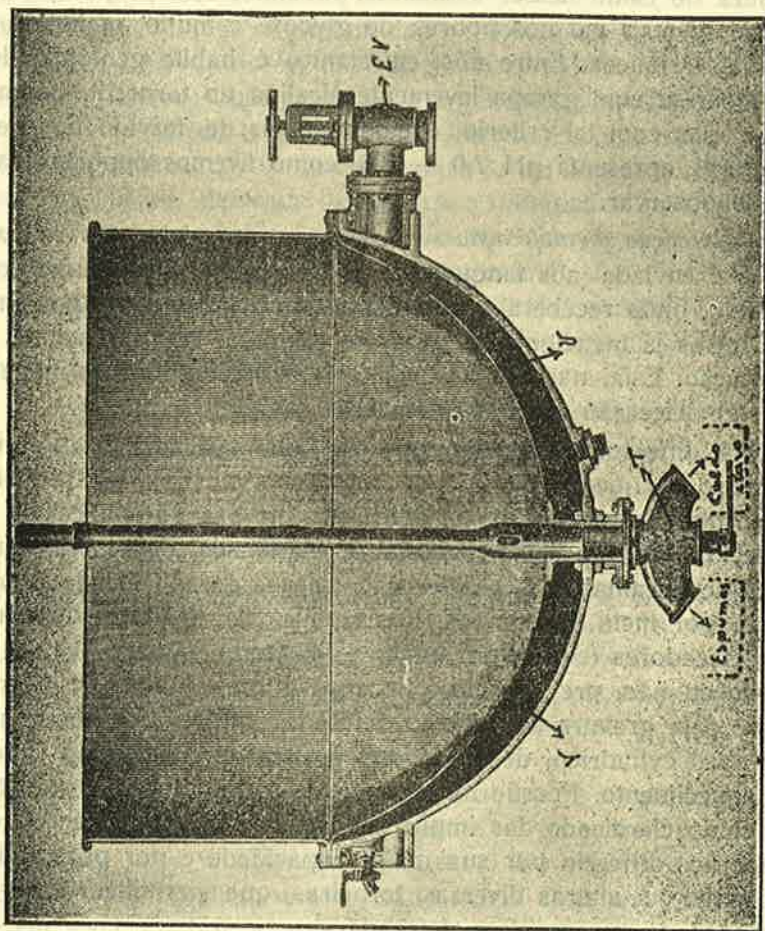


FIG. IV

rior, constituida de espumas, a media, de garapa clarificada e inferior, de impurezas mais densas, floculadas.

Depois do aquecimento e repouso da garapa, separa-se o caldo clarificado por meio do dispositivo existente no fundo dos defecadores antigos ou com a ajuda das torneiras dispostas na parede dos aparelhos modernos.

Na defecação turva, o caldo sulfitado e neutralizado pela cal é passado por aparelho aquecedor, fervido em defecadores communs ou em aparelhos especiaes e enviado aos tanques de decantação, (Fig. VI), onde se separam as impurezas floculadas. Como o caldo é fortemente aquecido, o ar será com-

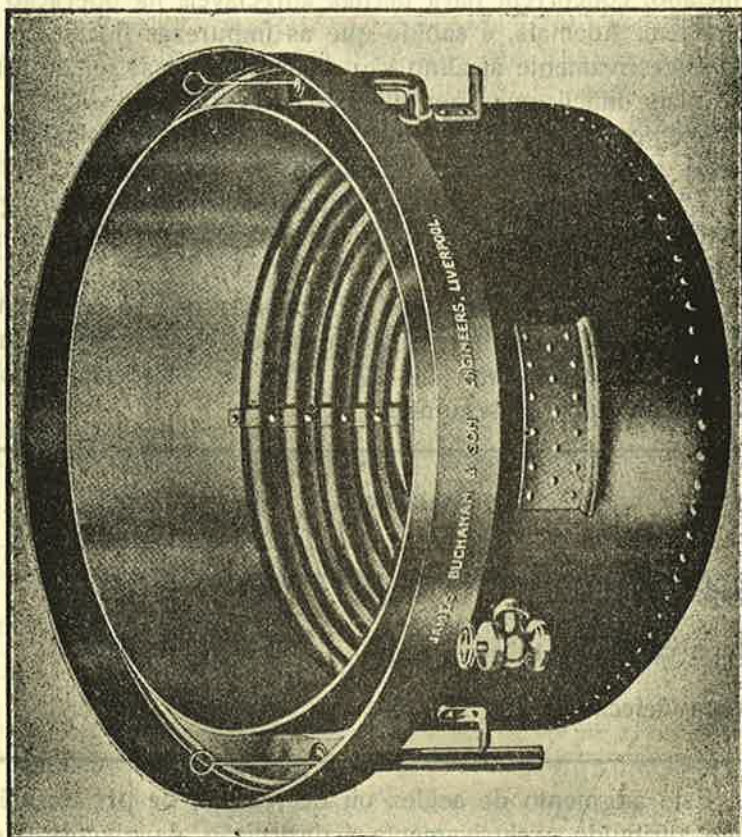


FIG. V

pletamente expulso, havendo deposição mais facil e formação de menores quantidades de espumas.

Resalta aqui a importancia do controle da acidez, da cuidadosa determinação da quantidade de cal, porque se aquella fôr elevada — pH baixo — a floculação será imperfeita, cooperando para obtenção de caldo impuro. O emprego de excesso de alcali, por sua vez, embora concorra para precipitação abun-

dante, tem o inconveniente de dar lugar á decomposição dos assucares reductores, com formação de saes organicos escuros, que se decompõem facilmente. Estes compostos organicos de calcio retardam de modo visivel a evaporação, impedem a crystallização perfeita da saccharose e, augmentando a viscosidade do melado, concorrem para perdas apreciaveis na operação da turbinagem. Ademais, é sabido que as impurezas floculadas de caldo excessivamente alcalino são mais volumosas e de separação mais difficil, quer por filtração quer por deposição.

Acontece quasi sempre que garapa levemente alcalina ao tornesol apresenta reacção acida depois de defecada. Tal se explica por ser sabido que esse indicador tem zona de viragem a 6,5 pH e que sob a influencia do aquecimento a acidez augmenta.

Observámos, de facto, em laboratorio, que se determinarmos o pH da garapa fria calada e depois de defecada, verificaremos um decrescimo de 0,2 — 0,3, ás vezes mais, como mostram os numeros seguintes :

	Variações		do		pH	
Garapa sulfitada	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Garapa calada	6,1	6,1	6,3	6,3	6,7	6,7
Garapa defecada	5,9	5,8	6,1	6,1	6,5	6,5

Este augmento de acidez ou decrescimo de pH foi até ha pouco attribuido exclusivamente á destruição da glycose. Hoje, porém, suppõe-se que, em parte, seja devido á coagulação das substancias albuminoides as quaes, como substancias "tampão", impedem a ionização dos acidos e dos saes acidos. A' consequencia da eliminação dos albuminoides somma-se o phenomeno correlato da instabilidade dos phosphatos existentes no caldo, os quaes se precipitam sob a forma de phosphato tricalcico insolavel. A influencia da riqueza da garapa em phosphatos sobre o optimo de acidez para a defecação tem sido

objecto de estudos, pois, não raro, é a principal causa das dificuldades amiude encontradas na purificação. De facto, os nossos usineiros sabem que, ás vezes, basta variar a procedencia da canna moída na usina, embora se trate da mesma variedade, para que se torne necessario alterar a quantidade de cal na defecação.

E' commum encontrar-se caldo requerendo maiores quantidades de Ca O para que a flocculação das suas impurezas se dê convenientemente. A exigencia anormal se explica pela sua alta riqueza em colloides, e principalmente pela presença de maiores porções de phosphatos soluveis. Estes, como demonstram trabalhos recentes, desempenham, como os albuminoides, o papel de "tampão", isto é, impedem augmento ou decrescimento accentuado do pH da solução em que se encontram, embora se adicionem quantidades apreciaveis de base ou de acido. De facto, quando se trata de garapa de elevada riqueza de phosphatos, a calagem precisará ser mais intensa para provocar mudança de reacção egual á que provocaria a addição de menores quantidades de cal em caldo pobre de P_2O_5 , suppondo-se, em ambos os casos, identica acidez inicial.

O quadro seguinte, resumindo as experiencias de Bomonti, (1) illustram o facto :

Amostras	P_2O_5 %	NaOH N/28 precisa para elevar o pH de 6,0 a 8,5 c. c.
1	0,005	1,4
2	0,025	2,2
3	0,045	3,1
4	0,065	3,9
5	0,085	4,6
6	0,105	5,4
7	0,125	6,3
8	0,145	7,0

(1) Sugar — pag. 564 — Dezembro de 1926.

A sete amostras de garapa elle adicionou diferentes porções de phosphato de potassio, determinando, depois, o numero de c. c. de Na OH N/28 preciso para elevar o pH inicial de 6 a 8,5. Vê-se que a quantidade de soda cresce á medida que augmenta a riqueza do caldo em phosphatos.

E' sabido, tambem, que quando se procede á defecação, muitas das impurezas colloidaes se flocculam pela simples mudança de reacção do meio ou pela elevação da temperatura. Todavia, a porção assim flocculada, constituida principalmente de impurezas mais grosseiras, não coopera para obtenção de caldo razoavelmente puro. Verifica-se facilmente que elle ainda dará margem á formação de precipitado se receber cal bastante para commutar-lhe reacção neutra ou alcalina. O precipitado assim obtido conterá porcentagem apreciavel de cal, de acido phosphorico, de magnésio, de ferro e de aluminio. E' de suppôr-se que a reacção alcalina concorra para precipitação do calcio, do aluminio e do ferro sob a forma de phosphato insolúvel, porquanto os dois ultimos só parcialmente o poderiam ser como hydratos, porquanto é sabido que o assucar impede, até certo limite, devido á sua acção protectora — a insolubilidade total desses hydratos. E' plausivel tambem que sejam em parte adsorvidos pelos phosphatos que se formam e se precipitam.

Concluimos do exposto que se não pode precisar, para todos os casos, qual a acidez optima a que a defecação deve ser executada. Variando ella de caso para caso, exige que cada usina determine quaes sejam os limites dentro dos quaes se consegue defecação razoavel. Estes, em geral, oscillam de pH 7 a 8,5, maximo raramente ultrapassado na pratica. Alcalinidade além de certo ponto, embora não concorra para decomposição apreciavel da glycose, offerece o inconveniente de tornar os flocos de impurezas mais volumosos — colloides mais hydratados e vultuosos — retardando, de modo visivel, a deposição, impedindo filtração facil e obtenção de tortas compactas e mais exgottadas de assucar. De facto, o volume apparente do deposito de impurezas augmenta quasi parallelamente com o pH da garapa. E' sabido tambem que o caracter physico dos flocos ou do deposito varia com a acidez, sendo mais compacto a pH

proximo de 7 e mais gelatinoso, de deposição mais demorada, em caldo muito alcalino.

Afóra as causas apontadas, que difficultam a separação das substancias floculadas, releva notar a influencia da pureza da cal empregada na defecação. Em verdade, mesmo observadas as precauções mencionadas, o emprego de cal impura, rica de saes de magnésio, dará margem á sedimentação imperfeita. Segundo Geerlig's os numeros seguintes representam as porcentagens maximas de impurezas admittidas na pratica :

Silica	2 %
Oxydo de ferro e de aluminio	2 %
Oxydo de magnésio	2 %
Acido carbonico	2 %
Acido sulfurico	0,5 %

Quer se trate de defecação turva ou se adopte defecação clara, é costume generalizado enviar a garapa clara para os aparelhos chamados eliminadores — fig. V —, onde, sob influencia de nova ebullição, os pequenos flocos, que não se separaram por decantação, se reúnem, vindo ter a' superficie do liquido sob a forma de espumas. Estas serão continuamente retiradas por meio de espumadeiras e collocadas na calha que contorna o bordo do aparelho.

A transparencia do caldo indicara' o termo da eliminação : escuro quando vem dos defecadores ou dos decantadores, apresentar-se-á de côr amarello-esverdeada e de transparencia perfeita depois de convenientemente fervido nos eliminadores. Isto se verifica por meio de amostras tomadas, a intervallos, em tubo de ensaio. E' neste periodo que se pode corrigir a reacção da garapa, addicionando-lhe acido phosphorico ou sulfitando-a novamente, quando excessivamente alcalina ou incorporando-lhe soda caustica, si demasiado acida.

*
* *

Com o objectivo de auxiliar a sedimentação e obter-se caldo mais limpido, pela eliminação de maior quantidade de substancias colloidaes, que influem na qualidade do producto final — aconselha-se o emprego de silicatos, como o kieselguhr, de acido phosphorico e de phosphatos.

Como já vimos, a aplicação de silicatos, de ácido phosphórico ou de phosphatos tem por fim augmentar a quantidade de material poroso ou flocculento que retém os colloides por adsorção, facilitando a sedimentação. O superphosphato bru-

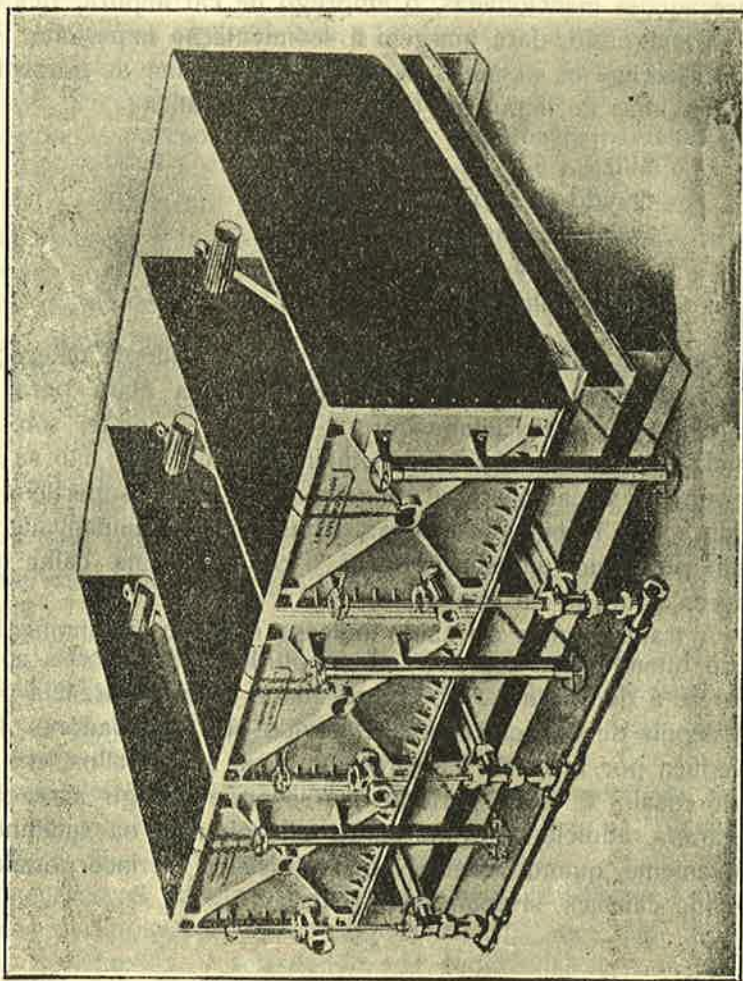


FIG. VI

to — utilizado ainda por algumas das nossas usinas—, por conter substancias que impurificam o caldo, tende a ser substituído por ácido phosphórico ou por phosphatos ácidos de cálcio.

A incorporação á garapa é feita geralmente logo após a

sulfitação, em quantidade equivalente a 150 — 200 grs. de P^2O^5 por mil litros de caldo. A adição de acido phosphorico ou de phosphatos se aconselha, de preferencia, quando surgem difficuldades na decantação e não se consegue torta compacta, exgottada. Quando do seu emprego depois de executada a defecação, será indispensavel incorporar-se ao caldo quantidade de equivalente de cal para precipitação do acido phosphorico sob a forma de phosphato tricalcico insoluel, evitando-se alterar a reacção da garapa.

Dentre os compostos de acido phosphorico aconselhados, destaca-se a “phosphogelose”, que é mistura, em partes eguaes, de biphosphato de calcio e de kieselguhr. E’ empregada na proporção de 1,5 — 1,7 kgrs. por mil litros de garapa sulfitada e calada, deixando-se em contacto durante 15 — 20 minutos antes da defecação.

Tratamento das espumas — As espumas separadas na defecação são enviadas para reservatorio especial, onde serão aquecidas, recebendo ou não mais cal, phosphato ou kieselguhr.

Usinas ha que as diluem com agua, separando, em seguida, a maior porção possivel de caldo por decantação. Só, então, serão enviadas para os filtros-prensa, para recuperação da garapa diluida remanescente.

E’ de notar-se que quando as espumas provêm de caldo convenientemente defecado — aquecido a temperatura adequada e de reacção bem controlada — a filtração será levada a effeito de modo facil, prescindindo da previa adição de cal e de phosphatos. No emtanto, acontece, ás vezes, ser ella difficil e obter-se torta frouxa, rica de assucar. Tal pode ser attribuido a’ presença de grandes quantidades de cêra, que se solidifica ao contacto dos pannos frios do filtro. Em tal caso aconselha-se aquecer previamente o filtro-prensa por corrente de vapor. Nos demais casos removem-se as difficuldades recorrendo-se a’ adição, a’s espumas, de kieselguhr, de carvão, de phosphogelose, etc., que cooperam para obtenção de tortas compactas.

RESUMÉ :

L'auteur de cet article en s'occupant de la purification du jus de la canne à sucre dans la fabrication du sucre (sulfitation et defecation), étudie les principaux méthodes employées et quels les facteurs les plus influents dans ces phénomènes.

Il explique, avant tout, dans un résumé, quels phénomènes chimiques qui se produisent par l'addition des éléments qu'on emploie comme clarifiants et coagulants, en attachant grande importance au degré d'acidité et à la richesse du jus en acide phosphorique.

JUVENAL M. DE GODOY

BIBLIOCRAPHIA :

Cane Sugar and its manufacture — Prinsen Geerligs

Cane Sugar — Noel Deer

La fabrication de azucar blanco — Harlof - Schmidt - Bourbankis

Sulfitation in white sugar manufacture — Maxwell

Control of cane juice defecation — Balch (Sugar — pg. 311 - 7/927)

Iones de H en jugo de caña — L. Baissac (Sugar — pg. 541 - 11/926)

Control of cane juice defecation — Balch (Sugar — 7, 8, 9, 10/927)

The hydrogen ion in sugar work — Bomonti (Sugar — pg. 563 - 12/926)

Manual de fabricantes de azucar de caña y químicos azucareros — Spencer - Cuadrado.

NÓS somos um dos povos que menos se estudam a si mesmos: quasi tudo ignoramos em relação á nossa terra, á nossa raça, ás nossas regiões, ás nossas tradições, á nossa vida, enfim, como agregado humano independente.

F. J. OLIVEIRA VIANNA

A degeneração é um mal dos processos de reprodução zootécnica, sempre que a elles não presida criterio scientifico.

EPICARNUS