

Mestrado Integrado em Engenharia Química

“Revamping” do Sistema de Descoloração por Resina de Permuta Iónica

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Mariana Fonseca

Refinarias de Açúcar Reunidas



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Fernando Alberto Rocha**

Orientadores na empresa: **Amélia Ferraz e José Chorão**

Julho de 2008

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores na RAR, a Eng.^a Amélia Ferraz e o Eng. José Chorão pela orientação e disponibilidade prestada durante todo o estágio.

Ao meu orientador da faculdade, o professor Fernando Rocha, que sempre se mostrou disponível para o esclarecimento de dúvidas.

Gostaria também de agradecer a todos os operadores da secção de descoloração, em especial aos operadores: Carlos Moreira, João Carvalho e Ricardo Caldas, pela disponibilidade, pela atenção e pelos esclarecimentos técnicos.

A todos os analistas do laboratório de processo, que se mostraram sempre disponíveis em apoiar-me na execução de todos os procedimentos de análise.

Um agradecimento especial ao Sr. João Pinto e ao Sr. Albano Machado, com quem dividi o gabinete e desde o primeiro dia ajudaram na minha integração na empresa, e que sempre que precisei de ajuda se disponibilizaram em ajudar.

Por fim, gostaria de agradecer aos pais, pelo apoio e pelos conselhos dados ao longo da minha vida.

Resumo

O processo de descoloração do licor na RAR é constituído por quatro sistemas de duas colunas a operar em série. O objectivo do trabalho é estudar a possibilidade de trabalhar com sistemas com uma só coluna.

A primeira parte do trabalho foi dedicada à aprendizagem e compreensão do modo de funcionamento dos sistemas de descoloração.

A segunda parte consistiu na realização de um balanço material à água utilizada no processo de descoloração, nomeadamente durante as etapas de desaçucaramento e açucaramento. O estudo consistiu em determinar o volume de água, e a concentração em açúcar que se mistura com o licor e segue para a linha principal de produção, e a determinação do *Brix* (percentagem de sólidos numa solução) do depósito de águas doces.

Na terceira parte do trabalho foi efectuado um estudo sobre a descoloração do licor em cada sistema. Os sistemas têm resinas com ciclos de vida diferentes o que permite estimar o comportamento da resina ao longo dos ciclos de descoloração.

Foi também estimado o volume de resina a colocar numa coluna para que a carga de cor obtida seja a mesma de sistemas a operar com duas colunas. A carga de cor quantifica a quantidade de cor retirada por volume de resina.

Em relação ao balanço material, estima-se que em média 2 m³ de água seguem para o depósito de licor final, e que o *Brix* médio no depósito de águas doces é aproximadamente 10.

Em relação à descoloração, pode concluir-se que nos primeiros ciclos, após mudança de resina, a primeira coluna tem uma percentagem de descoloração elevada, entre 70 a 80%, no entanto esta decresce gradualmente, e ao fim de dois a três meses de operação perde quase totalmente a capacidade de remoção de cor.

A partir da carga de cor, estimou-se que o volume de resina necessário para sistemas a operar com uma só coluna é de 6700 L.

Abstract

The RAR's liquor decolorization process consists of four systems of two columns each that operate in series. The main objective of this thesis is to study the possibility to work with single column systems.

The first part of the work was used to study and understand decolorization systems; their functionality and operation.

In the second part of the work, a material balance was made to the water used in the decolorization process, specifically for sweetening-on and sweetening-off steps. This balance determined the water volume and sugar concentration, that mix with the liquor and move to the main production site. It also determined Brix's concentration (solid percentage) on the sweet water tank.

In the third part of the work the liquor decolorization process was studied in detail for each system. Since all systems contain resins with different life cycles, this study allowed behavior predictions for a given resin over the decolorization cycles.

It was also projected the resin volume to use in a column in order to get the same type of color load as the systems that have two columns. The color load quantifies the amount of color removed by resin volume.

According to material balance, it is expected an average of 2 m³ of water to enter the final liquor tank and that the sweet water tank Brix is approximately 10.

For decolorization, it can be concluded that during the initial stages, after changing the resin, the first column has a high decolorization rate, between 70 to 80%. However, it gradually decreases to a level where it almost loses the ability to remove color, after two to three months of operation.

From the color load, it was predicted that the amount of resin needed to operate the systems with a single column is 6700 L.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2	Contributos do Trabalho	2
1.3	Organização da Tese	3
2	Estado da Arte	4
2.1	Processo de Refinação	4
2.2	Descoloração.....	8
2.3	Resinas de Permuta Iónica.....	9
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	11
3.1	Sistemas de Descoloração	11
3.2	Balanço Material ao Processo de Descoloração	17
3.3	Descoloração.....	24
4	Conclusões.....	31
5	Avaliação do Trabalho Realizado.....	32
5.1	Objectivos Realizados	32
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	32
5.3	Apreciação Final.....	33
	Anexo 1.....	35
	Anexo 2.....	41

Índice Figuras

Figura 1 – Sistema de descoloração da refinaria da RAR.	1
Figura 2 - Etapas do processo de refinação do açúcar.	4
Figura 3 - Diagrama processual de um sistema de descoloração.	12
Figura 4 – Etapa de açucaramento.	14
Figura 5 – Etapa de Passagem de licor.	14
Figura 6 – Etapa de desaçucaramento.	14
Figura 7 – Esvaziamento.	15
Figura 8 – Descompactação.	15
Figura 9 – Enchimento.	15
Figura 10 – Levantamentos.	16
Figura 11 – Regeneração.	16
Figura 12 – Lavagens.	17
Figura 13 - (a) açucaramento, (b) – desaçucaramento.	18
Figura 14 - Balanço material ao Desaçucaramento 1.	22
Figura 15 - Balanço material ao Desaçucaramento 2.	22
Figura 16 - Balanço material ao Desaçucaramento 3.	22
Figura 17 - Consumos de água do processo de descoloração.	23
Figura 18 - Percentagens de descoloração para o sistema I.	25
Figura 19 - Percentagens de descoloração para o sistema II.	26
Figura 20 - Percentagens de descoloração para o sistema III.	26
Figura 21 - Percentagens de descoloração para o sistema IV.	26
Figura 22 – Representação gráfica da leitura do Brix à entrada do depósito de licor final.	40
Figura 23 – Evolução da carga de cor para a primeira coluna ao longo dos ciclos.	45
Figura 24 - Evolução da carga de cor para a segunda coluna ao longo dos ciclos.	45
Figura 25 - Evolução da carga de cor total ao longo dos ciclos.	46

Figura 26 - Licor à entrada, intermédio e final - sistema I..... 46

Figura 27 - Licor à entrada, intermédio e final - sistema II..... 47

Figura 28 - Licor à entrada, intermédio e final – Sistema III. 47

Figura 29 - Licor à entrada, intermédio e final – sistema IV..... 47

Índice Tabelas

Tabela 1 – Percurso efectuado pelos vários fluidos durante as etapas do processo de descoloração.	13
Tabela 2 - Balanço material etapa de desaçucaramento -1.....	20
Tabela 3 - Balanço material etapa de açucaramento -1.	20
Tabela 4 - Balanço material ao depósito de águas doces -1.	20
Tabela 5 - Balanço material etapa de desaçucaramento -2.....	20
Tabela 6 - Balanço material etapa de açucaramento -2.	20
Tabela 7 - Balanço material ao depósito de águas doces -2.	21
Tabela 8 - Balanço material etapa de desaçucaramento -3.....	21
Tabela 9- Balanço material etapa de açucaramento -3.	21
Tabela 10 - Balanço material ao depósito de águas doces -3.	21
Tabela 11 – Consumos de água durante as etapas de regeneração e lavagem.	23
Tabela 12 – Balanço material à água utilizada no processo de descoloração.	24
Tabela 13 - Carga de cor total de cada sistema.....	28
Tabela 14 – Cargas de Cor para a 1ª Coluna de cada sistema.....	29
Tabela 15 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 1.....	35
Tabela 16 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 2.....	36
Tabela 17 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 3.....	37
Tabela 18 – Resultados obtidos realizados ao balanço material ao depósito de águas doces.....	39
Tabela 19- Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema I.	41
Tabela 20 - Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema II.	42
Tabela 21 - Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema III.	43
Tabela 22 – Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema IV.	44

Notação e Glossário

Bx	Brix – percentagem mássica de sólidos dissolvidos	
Q_{MS}	Caudal de massa seca	ton/h
Q_{MA}	Caudal de massa de água	ton/h
$Q_{mássico}$	Caudal mássico total	ton/h
b	Comprimento da célula	cm
Abs	Absorvância	
c	Concentração da solução	g/cm ³

Letras gregas

ρ	Massa volúmica	ton/m ³
--------	----------------	--------------------

Lista de Siglas

RAR	Refinarias de Açúcar Reunidas
-----	-------------------------------

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O processo de refinação de açúcar é constituído por várias etapas. Este trabalho centra-se apenas no processo de descoloração do licor. A descoloração é um processo importante que consiste na remoção dos corantes do licor.

Na RAR, o processo de descoloração é realizado em quatro sistemas de duas colunas com resinas de permuta iónica. Na Figura 1 está a secção de descoloração da refinaria da RAR.



Figura 1 – Sistema de descoloração da refinaria da RAR.

O projecto de “revamping” dos sistemas de descoloração por permuta iónica consiste num estudo sobre a viabilidade de operar com sistemas com uma só coluna.

Os sistemas actuais funcionam com duas colunas em série, em que a primeira coluna contem resina com mais idade e a segunda contem resina mais recente. Quando se muda a resina da primeira coluna, por resina nova, o sentido de entrada do licor é alterado. O licor entra na coluna com a resina mais antiga, e segue depois para a coluna com a resina mais recente.

Antes da etapa de descoloração há a etapa da carbonatação. Esta consiste em adicionar leite de cal ao licor, seguindo-se o borbulhamento com dióxido de carbono, formando-se um precipitado, o carbonato de cálcio. O licor com o precipitado era filtrado em filtros rotativos e seguia depois para os sistemas de descoloração. A primeira coluna tinha um papel importante pois fazia a retenção de substâncias insolúveis que não tinham sido retidas nos filtros rotativos. Entretanto a RAR adquiriu dois filtros de prensa e passou a utilizar os filtros rotativos como filtros de segurança. Com a aquisição dos novos filtros, o licor passou a ir para a secção de descoloração com uma menor quantidade de sólidos, e surge a possibilidade de operar com sistemas com uma só coluna.

O trabalho realizado na RAR teve etapas diferentes.

A primeira etapa consistiu em estudar o funcionamento das colunas de resina de permuta iónica. Como já foi referido o processo de descoloração é constituído por quatro sistemas. Apesar do modo de funcionamento ser praticamente idêntico, as colunas apresentam diferenças físicas.

A segunda etapa do estudo consistiu na realização de um balanço material à água utilizada no processo. Para isso foram acompanhados algumas etapas do processo de descoloração e recolhidas amostras que foram posteriormente analisadas em laboratório.

A terceira parte consistiu num estudo sobre a capacidade de descoloração de cada sistema. Foram recolhidas amostras de licor à entrada dos sistemas, à saída da primeira e da segunda coluna para determinar a cor das soluções.

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho realizado consistiu na caracterização dos sistemas de descoloração por resina de permuta iónica.

A realização do balanço material à água utilizada no processo de descoloração permitiu conhecer o volume de água que segue juntamente com o licor para o depósito de licor final, assim como o *Brix* médio no depósito de águas doces.

O estudo realizado às partículas insolúveis permitiu concluir que a etapa de filtração é eficiente na remoção de partículas em suspensão, e que não há necessidade de utilizar a primeira coluna como filtro de retenção.

A partir da carga de cor, foi possível estimar o volume de resina necessário para sistemas a operar com uma só coluna para que a carga de cor total seja equivalente a de sistemas a operar com duas colunas.

1.3 Organização da Tese

A tese está dividida em quatro capítulos principais: “O Estado da Arte”, a “Descrição Técnica e Discussão dos Resultados”, a “Conclusão” e a “Avaliação do Trabalho realizado”.

O capítulo do estado da arte é dividido em três subcapítulos. O primeiro consiste numa descrição sucinta e simplificada do processo de refinação do açúcar. O segundo é dedicado à etapa de descoloração, e o terceiro consiste numa descrição mais aprofundada sobre as resinas de permuta iónica.

No capítulo da descrição e discussão dos resultados é feita uma exposição e discussão dos resultados obtidos. Na primeira parte é descrito o funcionamento do sistema de descoloração utilizado pela RAR. A segunda parte consiste na descrição e discussão do balanço material realizado à água utilizada no processo de descoloração. A terceira parte, consiste num estudo efectuado à capacidade de descoloração das resinas utilizadas em cada sistema.

Finalmente, no último capítulo, é feita a avaliação global ao trabalho realizado.

Em anexo apresentam-se os resultados experimentais obtidos e exemplos de cálculos.

2 Estado da Arte

2.1 Processo de Refinação

O processo de refinação do açúcar na RAR pode dividir-se em sete etapas principais de acordo com o esquema representado na Figura 2.

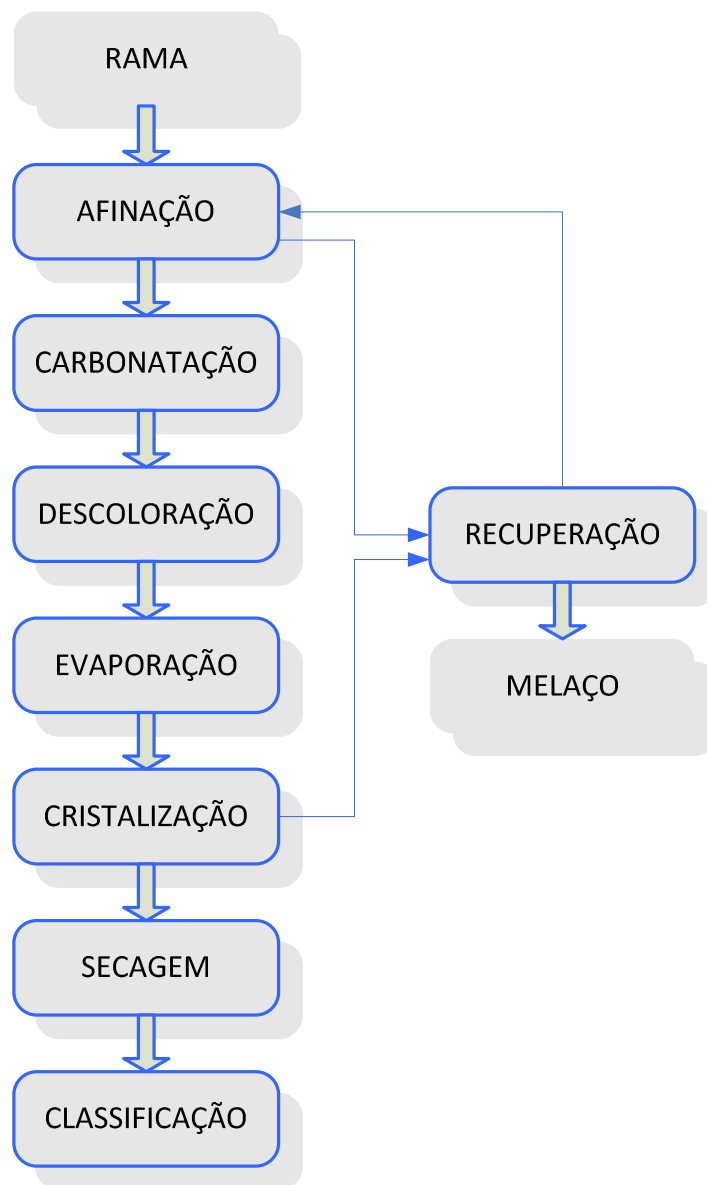


Figura 2 - Etapas do processo de refinação do açúcar.

A matéria-prima utilizada no processo de refinação de açúcar da RAR é a rama. A rama resulta da extracção, purificação e cristalização do açúcar contido na cana-de-açúcar.

A primeira etapa do processo de refinação é a afinação. A afinação consiste no amolecimento e remoção da película que envolve o cristal e onde estão concentradas as impurezas.

A película que envolve o cristal tem uma pureza igual ou inferior a 65%, enquanto o cristal tem uma pureza superior a 99%.

A separação consiste em misturar a rama com um xarope saturado formando o magma de afinação.

O processo inicia-se com o transporte da rama por um tapete de banda. Este tapete alimenta um elevador que descarrega a rama numa balança que controla a quantidade de rama a ser misturada com o xarope saturado. A rama e o xarope são misturados na amassadora. A mistura é descarregada para as centrífugas de afinação, onde o xarope de afinação é separado da rama (de afinação) por centrifugação.

A rama de afinação fica retida nas redes das centrífugas, sendo depois lavada com água. A água arrasta consigo as impurezas contidas no cristal.

A quantidade de água utilizada na lavagem determina a quantidade de impurezas removidas. Se durante a lavagem for utilizada pouca água significa que poucas impurezas foram removidas, no entanto, se for utilizada muita água a percentagem de rama afinada é menor. ^[1]

Os xaropes resultantes das centrífugas são recolhidos e armazenados para depois serem reutilizados na alimentação de xarope à amassadora. O excesso de xarope de afinação é enviado para a recuperação onde é recristalizado, recuperando-se o açúcar nele contido e ficando como produto residual o melaço.

A rama afinada é depois dissolvida em águas doces, provenientes de vários pontos da refinaria, num dissolvedor até a concentração de sólidos em solução ser aproximadamente de 66%.

Depois da dissolução da rama, o licor resultante é encaminhado para a carbonatação. A carbonatação é um processo de clarificação que consiste na remoção de sólidos que tornam o licor turbido.

O licor proveniente do dissolvedor é inicialmente misturado com leite de cal (Ca(OH)_2), e é depois enviado para torres de saturação onde há borbulhamento com dióxido de carbono. O borbulhamento com o dióxido de carbono é constituído por duas fases com objectivos diferentes: a primeira fase consiste na reacção entre o gás e o leite de cal, a segunda fase consiste no ajuste do pH da solução.

Neste processo forma-se um precipitado, o carbonato de cálcio, que arrasta consigo parte das impurezas contidas no licor.

O licor carbonatado é separado do precipitado por um processo de filtração, em que o carbonato de cálcio fica retido nas telas dos filtros de prensa. O licor, depois de atravessar os filtros passa ainda por filtros rotativos de segurança para se assegurar que o licor está livre de impurezas.

A etapa posterior à filtração é a descoloração. A secção de descoloração é constituída por quatro sistemas de duas colunas com resinas de permuta iónica a funcionar em série.

Dos quatro sistemas, três estão a descolorar, enquanto um está parado, a regenerar ou a lavar.

A descoloração consiste na remoção dos compostos corados do licor. Os corantes são maioritariamente ácidos orgânicos que em meio alcalino apresentam carga negativa. Quando atravessam o leito de resinas permutam o ião corado com o ião cloreto das resinas.

O licor entra pelo topo da coluna de entrada, atravessa o leito de resina, sai pelo fundo voltando a entrar pelo topo da segunda coluna atravessando novamente outro leito de resina.

No fim de um ciclo de descoloração, a resina está saturada e perde grande parte da sua capacidade de retenção de corantes. Nessa altura deixa de passar licor e inicia-se a regeneração. A regeneração consiste na remoção dos corantes retidos na resina.

O licor à saída das colunas de resina é ainda sujeito a uma filtração de segurança, em filtros de cartucho, para a remoção de partículas de resina, ou de resina que possa ter sido arrastada pelo licor.

Após a descoloração, o licor é concentrado por evaporação parcial da água nele contido. A concentração do licor é feita em dois evaporadores a funcionar em série.

O licor concentrado é depois enviado para os tachos de vácuo, onde se dá a formação dos cristais de açúcar a partir do licor sobressaturado.

Os tachos operam sobre vácuo devido ao facto de os licores de açúcar a altas temperaturas terem tendência à formação de cor e de açúcares invertidos.

Inicialmente a água é evaporada concentrando a solução de açúcar até à sobressaturação, nessa altura é adicionada uma sementeira que serve de precursor à formação dos cristais. Na parte final da operação é adicionado xarope proveniente das cristalizações anteriores. Quando os cristais têm o tamanho final desejado, o conteúdo do tacho é descarregado nos cristalizadores. A massa que está contida nos cristalizadores é depois distribuída pelas centrífugas de refinação onde o açúcar é separado do xarope de refinação por centrifugação. O açúcar fica retido nas redes das centrífugas sendo depois lavado com água.

O açúcar húmido, proveniente das centrífugas, é seco num secador rotativo em duas etapas.

Na primeira etapa, o açúcar contacta em co-corrente com ar quente e na segunda etapa, parte final do secador, com ar frio.

O açúcar seco vai ser depois classificado antes de ser enviado para o acondicionamento, empacotamento ou para silos. A classificação consiste na separação do açúcar por granulometria.

O processo de recuperação consiste em sucessivas cozeduras a partir dos xaropes de afinação e recuperação que contêm quantidades substanciais de sacarose.

Os tachos de vácuo são utilizados para cristalizar o açúcar presente nas correntes, existindo assim quatro tipos de cristalizações diferentes: a de pré-primeira, a primeira recuperação, a segunda recuperação e a terceira recuperação.

Na pré-primeira faz-se a cristalização de açúcares de xaropes de refinação rejeitados e águas doces. No final da cozedura, a massa cozida é descarregada para os cristalizadores sendo posteriormente centrifugada em centrífugas contínuas. O xarope obtido da centrifugação é depois enviado para o dissolvedor da recuperação, reentrando no processo.

Na primeira recuperação faz-se a cristalização da sacarose contida no xarope de afinação. A massa cozida é descarregada para um cristalizador e é depois centrifugada numa centrífuga contínua. O açúcar obtido é enviado para o dissolvedor de recuperação. O xarope obtido na centrifugação é utilizado para fazer cozeduras de segunda recuperação.

Na segunda recuperação faz-se a cristalização do xarope da primeira recuperação. A massa cozida é descarregada para um cristalizador e depois para uma centrífuga contínua em que o xarope de centrifugação é utilizado para fazer cozeduras de terceira recuperação, e o açúcar é enviado para a amassadora da primeira recuperação onde é misturado com o xarope da primeira recuperação.

Na terceira recuperação faz-se a cristalização do açúcar obtido da segunda recuperação. O xarope resultante da centrifugação da terceira recuperação constitui o melaço, o açúcar centrifugado é enviado para a amassadora da segunda recuperação.

O processo de refinação do açúcar amarelo é ligeiramente diferente do açúcar branco. Para a produção do açúcar amarelo utiliza-se licor carbonatado e xarope de refinação. Na cozedura do açúcar amarelo pretende-se formar uma grande quantidade de cristais de pequenas dimensões, para tal, a mistura de xaropes é concentrada até ao ponto em que se formam espontaneamente cristais de açúcar. Forma-se assim uma massa de cristais que não crescem devido ao seu grande número e ao facto de não se alimentar o tacho com mais licor ou xarope. A massa cozida é depois descarregada nos areadores onde se dá a secagem por evaporação "flash".

2.2 Descoloração

A descoloração consiste na remoção dos compostos corados do licor. São os corantes os responsáveis pela cor da rama, do licor e dos produtos finais refinados, uma vez que o açúcar é incolor.

A cor é o principal parâmetro de controlo numa refinaria de açúcar, é facilmente quantificado, e é uma especificação importante, não só da rama, mas também do açúcar refinado. ^[1]

A quantidade de impurezas não é facilmente quantificada, no entanto, é possível estimar-se a quantidade de açúcar presente numa determinada amostra a partir do *Brix*. ^[1]

A rama contém diferentes impurezas orgânicas e inorgânicas. As impurezas inorgânicas, mais conhecidas por cinzas, consistem em iões metálicos como o cálcio, o magnésio, o potássio, o sódio, etc.^[4] As impurezas orgânicas consistem em compostos com carbono na sua estrutura e são os responsáveis pela cor do açúcar. Estes podem formar-se durante o processo de refinação ou então podem advir da cana-de-açúcar. ^[5]

Dentro das impurezas orgânicas realçam-se os produtos da degradação alcalina, as melanoidinas, os caramelos. ^[5]

As melanoidinas são formadas a partir da reacção entre o açúcar e os aminoácidos e são as responsáveis pela tonalidade acastanhada da rama.

Os caramelos, substâncias com colorações elevadas, formam-se a temperaturas elevadas a partir da degradação térmica da sacarose. ^[5]

A maior parte dos corantes são hidrofóbicos e tendem a ser adsorvidos pela parte hidrofóbica do adsorvente. Os corantes exibem maioritariamente um comportamento aniónico a pH alcalino, o que resulta numa permuta iónica entre os grupos funcionais positivamente carregados das resinas e parte negativamente carregadas dos corantes.

O principal mecanismo de remoção de cor é a adsorção.

Existem diferentes sistemas de descoloração utilizados na remoção dos corantes do licor, entre os quais as resinas de permuta iónica, e o carvão activado. ^[2]

As resinas removem eficazmente grande parte dos corantes, porém vão perdendo capacidade de descoloração ao longo dos ciclos devido à incrustação dos corantes nos seus poros. A remoção de cor depende da quantidade de resina, do caudal de licor que atravessa o leito e da cor do licor à entrada das colunas. As resinas de permuta iónica removem também as cinzas presentes no licor.

Os ciclos de descoloração duram em média entre 20 a 30 horas dependendo da cor do licor carbonatado à entrada da coluna.

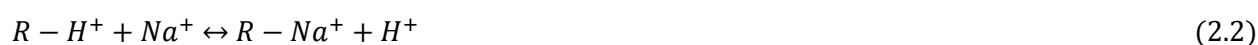
A regeneração das resinas inicia-se com o processo de desaçucaramento que consiste na expulsão do licor do interior das colunas de resinas com água. Depois da passagem de água, há a passagem de salmoura para a reposição dos iões cloreto nas resinas. De 20 em 20 ciclos é feita uma regeneração especial para uma regeneração mais eficaz da resina.

2.3 Resinas de Permuta Iónica

As resinas de permuta iónica são compostas quimicamente activos carregadas negativamente ou positivamente, o que lhes confere diferentes propriedades. As resinas carregadas negativamente (aniónicas), são activadas por compostos com grupos funcionais carregados positivamente, e as resinas carregadas positivamente (catiónicas), são activadas por compostos com grupos funcionais carregados negativamente. ^[3]

As resinas aniónicas são utilizadas na remoção de cor, enquanto as resinas catiónicas são utilizadas na remoção de determinados constituintes inorgânicos. ^[1]

A permuta iónica envolve a troca estequiométrica de um ião por outro, obedecendo a uma relação de equilíbrio. ^[4] As equações 2.1 e 2.2 resumem a permuta iónica entre resinas aniónicas e catiónicas respectivamente.



Nas resinas usadas na descoloração do açúcar, a estrutura rígida da resina tem uma carga positiva, à qual se liga um ião com carga negativa que será tomado pelo anião corado do licor. O ião que vai para o licor em troca é o ião cloreto.

As resinas podem também ser classificadas quanto ao tipo de poros ou macroestrutura, podem ser resinas tipo gel, ou macroporosas. Dentro das resinas macroporosas existem as resinas estirénicas e as acrílicas.

As resinas acrílicas têm uma menor selectividade para corantes do que as estirénicas, no entanto são completamente regeneradas utilizando cloreto de sódio.

A utilização das resinas acrílicas é justificada quando a carga de cor do licor é elevada e quando a percentagem de descoloração pretendida não é elevada. Este tipo de resina sofre degradação a temperaturas elevadas.

As resinas estirénicas são mais propícias ao incrustamento de corantes no interior dos poros do que as resinas acrílicas. A percentagem de descoloração utilizando resinas estirénicas é superior à das resinas acrílicas, mas a eficiência de remoção dos corantes do interior dos poros é menor, diminuindo a eficácia de descoloração.

A remoção dos corantes pelas resinas de permuta iónica é o resultado de um conjunto de reacções, tais como: uma permuta iónica entre o corante (a maioria carregada negativamente), e o grupo funcional da resina; uma reacção entre a parte não apolar do corante e a matriz da resina estirénica; e finalmente, a adsorção dos corantes à superfície do adsorvente por forças despersivas de Van der Waals.

A regeneração ocorre no fim de cada ciclo quando a resina já está praticamente saturada. Esta inicia-se com o desaçucaramento, que consiste na expulsão do licor com água do interior da coluna. Para a regeneração da resina é utilizada salmoura de alta densidade. A solução de salmoura faz com que a resina dilate e liberte os corantes adsorvidos nos seus poros, fazendo ainda a reposição dos iões cloreto.

Na RAR, a substituição da resina pode ser feita após os 400 ciclos ou quando a percentagem de descoloração total for inferior a 40%.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Sistemas de Descoloração

O sistema de descoloração da RAR é constituído por quatro sistemas de duas colunas a operar em série.

As colunas dos sistemas I e II têm uma estrutura diferente da dos sistemas III e IV. No topo interior das colunas dos sistemas I e II, existe uma placa de fixação das crepines, e por cima do leito de resina existem partículas de plástico que tem como função não deixar que a resina entre para dentro das crepines. As crepines são distribuidores de licor que têm a forma de cogumelos. Na parte superior contém ranhuras pelas quais entra o licor que sai pelo cilindro principal.

Por norma, dos quatros sistemas, três sistemas estão em descoloração e um sistema está em regeneração, lavagem ou paragem.

Um sistema de resinas pode funcionar no sentido 1→2 (entra pelo topo da coluna da esquerda, sai pelo fundo e volta a entrar no topo da coluna da direita), ou de 2→1 (entra pelo topo da coluna da direita, sai pelo fundo da coluna e volta a entrar no topo da coluna da esquerda). O sentido de passagem do licor é definido pela idade da resina. A coluna de entrada tem sempre resina mais antiga do que a coluna de saída. Quando há mudança de resina o sentido de passagem do licor inverte-se.

No interior das oito colunas de descoloração há três camadas de areia com diferentes granulometrias que funcionam como distribuidores de licor. No fundo da coluna está uma camada de areia grossa (com granulometria entre 8 a 12 mm), segue-se depois uma camada de areia de tamanho médio (com granulometria entre 4 a 8 mm) e finalmente uma camada de areia fina (com granulometria entre 1,5 a 3 mm) sobre a qual está a resina.

Na figura 3 está o diagrama processual do sistema de descoloração III e IV.

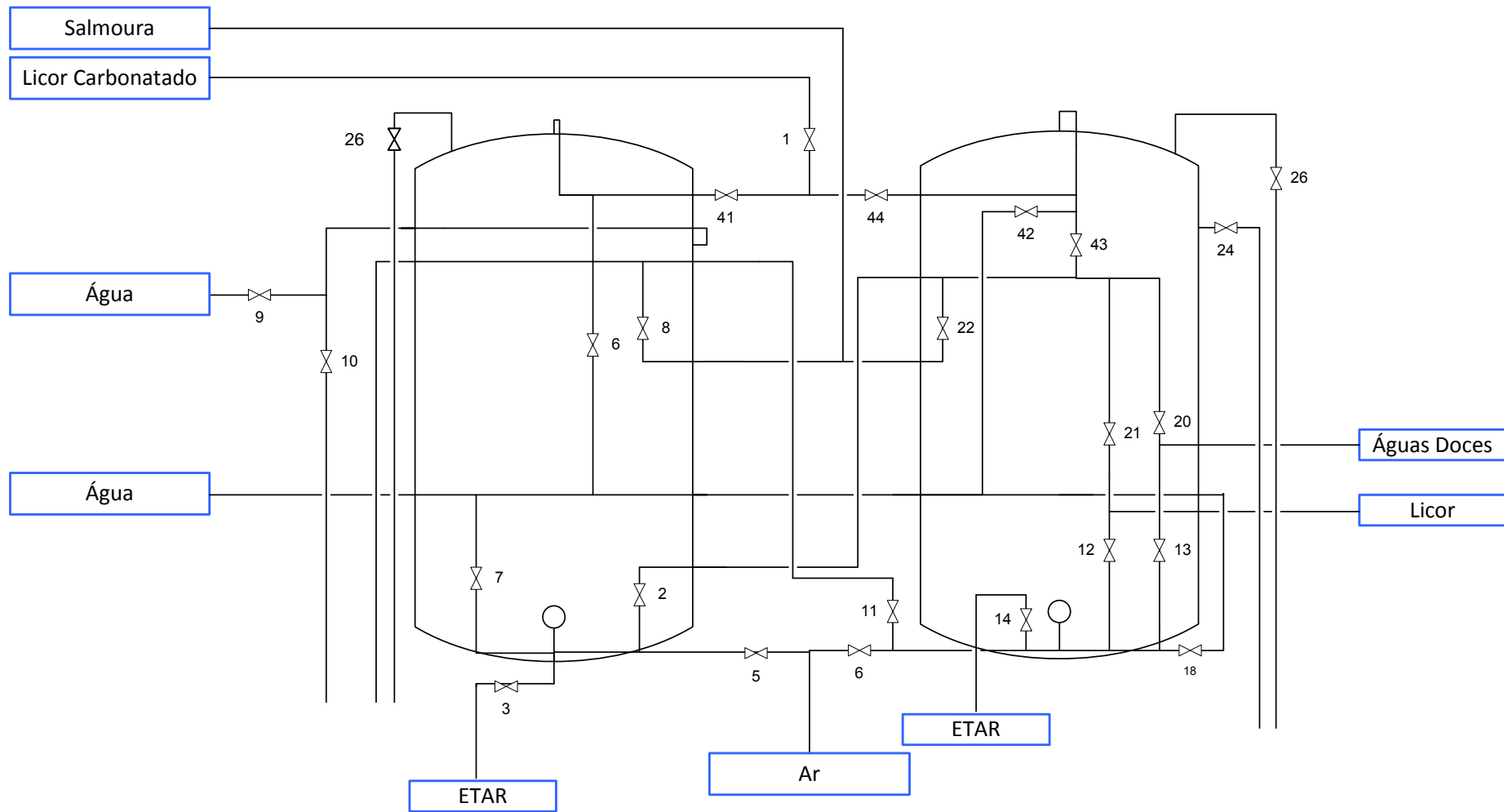


Figura 3 - Diagrama processual de um sistema de decoloração.

O processo de descoloração é constituído por várias etapas: o açucaramento, a passagem de licor, o primeiro e segundo desaçucaramento, o esvaziamento, o enchimento, os levantamentos, a passagem de salmoura e as lavagens.

Na Tabela 1 está um breve resumo do percurso efectuado pelos fluidos em cada uma das etapas de acordo com o sentido de entrada do licor.

Tabela 1 – Percurso efectuado pelos vários fluidos durante as etapas do processo de descoloração.

Etapa	Sentido	
	1→2	2→1
Açucaramento	1→41→2→43→13	1→44→11→20
Passagem de Licor	1→41→2→43→12	1→44→11→21
1º Desaçucaramento	6→2→43→13	42→11→2→21
2º Desaçucaramento	6→2→43→13	42→11→2→20
Esvaziamento	25→26→3→14	
Descompactação	25→26→43→13	
Enchimento	25→26→9→23	
Levantamento 2ª coluna	18→24	7→10
Levantamento 1ª coluna	7→10	18→24
Salmoura Alta Densidade	22→43→11→3	8→2→43→14
Lavagem Lenta	42→11→3	6→2→43→14
Lavagem Rápida	42→11→3	6→2→43→14

Nos esquemas que se seguem, é possível acompanhar todas as etapas do sistema de descoloração e a partir da Figura 2 e da Tabela 1 é possível seguir o percurso dos fluidos para uma melhor compreensão do processo.

Açucaramento

No início do açucaramento as colunas estão cheias de água.

O açucaramento consiste na expulsão da água do interior das colunas com licor carbonatado. A água é direccionada para o reservatório de águas doces até o *Brix* estar entre 35 a 40.

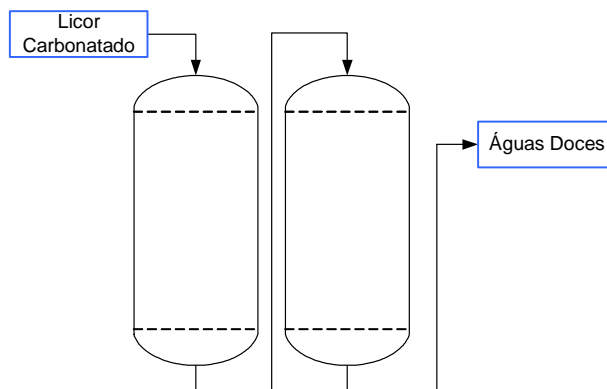


Figura 4 – Etapa de açucaramento.

Passagem de Licor

À saída da segunda coluna, o *Brix* está entre os 35-40. A mistura de água com licor é direccionada para o reservatório de licor final. Neste momento inicia-se a descoloração propriamente dita, quando o licor começa a contactar directamente com a resina.

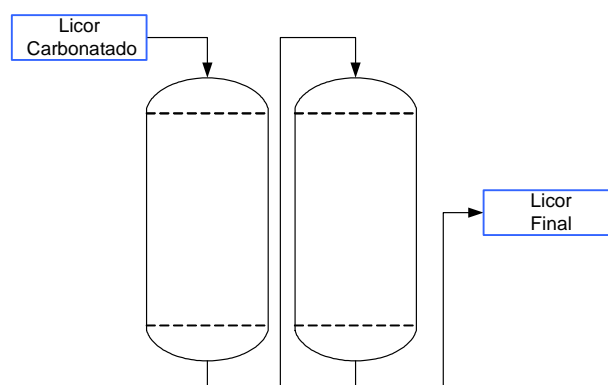


Figura 5 – Etapa de Passagem de licor.

No fim de um ciclo de trabalho, que normalmente tem entre 20 a 30 horas, a passagem de licor é interrompida e inicia-se o desaçucaramento.

Desaçucaramento

O objectivo do desaçucaramento é a expulsão do licor do interior das colunas utilizando água quente.

O desaçucaramento é subdividido em duas etapas: o primeiro desaçucaramento e o segundo desaçucaramento. Durante o primeiro desaçucaramento o licor é direccionado para o reservatório de licor até o *Brix* estar entre 35 e 40, de forma a grande parte do licor que se encontrava no interior das colunas ser aproveitado. A partir deste valor de *Brix*, o licor é direccionado para o reservatório de águas doces.

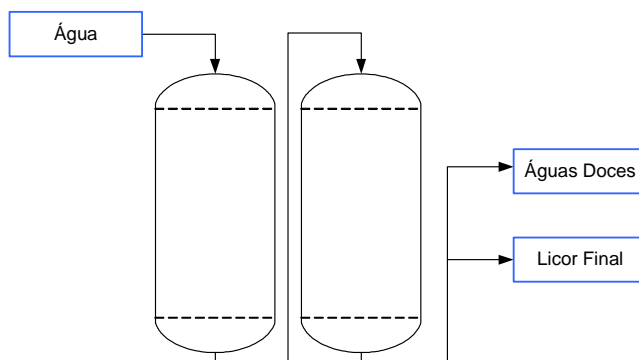


Figura 6 – Etapa de desaçucaramento.

No final do desaçucaramento, as duas colunas ficam cheias de água.

Esvaziamento

O esvaziamento consiste na diminuição de volume de água no interior da coluna de modo a facilitar a descompactação

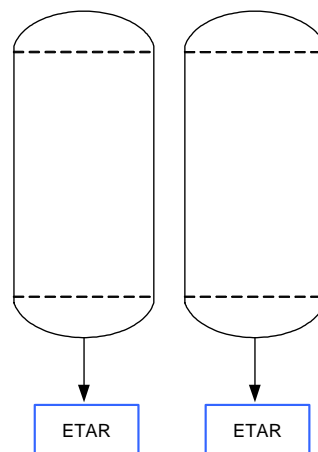


Figura 7 – Esvaziamento.

Descompactação

As pressões de trabalho durante a fase de passagem de licor e de água originam a gradual compactação da resina e areia, o objectivo da descompactação é a desagregação e homogeneização dos leitos de areia e resinas.

A descompactação consiste na entrada de ar pelo fundo de ambas as colunas.

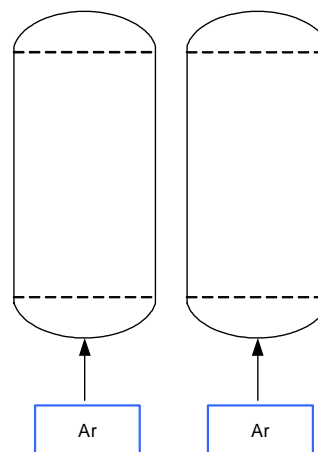


Figura 8 – Descompactação.

Enchimento

Depois da descompactação segue-se o enchimento, que tem como objectivo expulsar o ar do interior das colunas. A água entra pelo topo lateral da coluna.

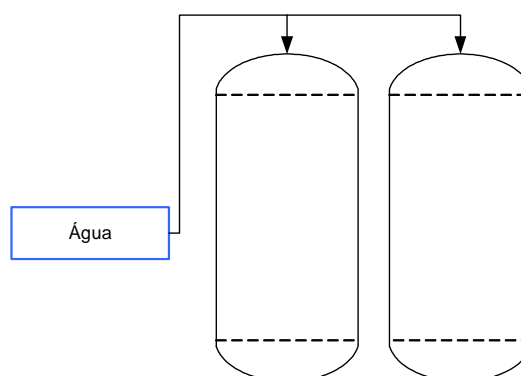


Figura 9 – Enchimento.

Levantamento

O levantamento à segunda coluna, coluna de saída de licor, tem como objectivo reclassificar a resina e a areia e eliminar possíveis caminhos preferenciais.

O levantamento é feito com água que entra pelo fundo da coluna e sai por um funil que se encontra no topo da mesma. O levantamento à primeira coluna é em tudo igual ao da segunda coluna só que é feito à coluna de entrada do licor.

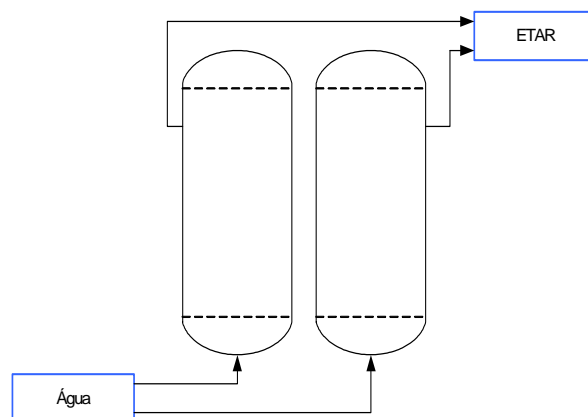


Figura 10 – Levantamentos.

Regeneração

A regeneração da resina inicia-se com a passagem de salmoura a 10°Bé de densidade (110 g NaCl/L). A salmoura faz com que a resina liberte os compostos corados adsorvidos, e faz a reposição de iões cloreto na resina. ^[1] A solução de salmoura entra no sistema no sentido contrário à entrada do licor.

A solução entra na segunda coluna expulsando a água que está no seu interior. A água que sai da coluna é direccionada para a ETAR. Quando o depósito, onde a salmoura está armazenada, está aproximadamente a 25% da sua capacidade total, a saída da coluna é direccionado para um depósito, e a coluna de entrada de salmoura é isolada. A solução de salmoura atravessa apenas uma coluna, (coluna com a resina mais recente), e a saída da coluna é direccionada para um reservatório para ser depois recuperada por nanofiltração. À saída da coluna é lida a condutividade da solução de saída, quando esta atinge os 130 mS/cm, a solução deixa de ser enviada para recuperação e começa a passar na segunda coluna, coluna de entrada de licor. Os efluentes começam a ser enviados novamente para a ETAR.

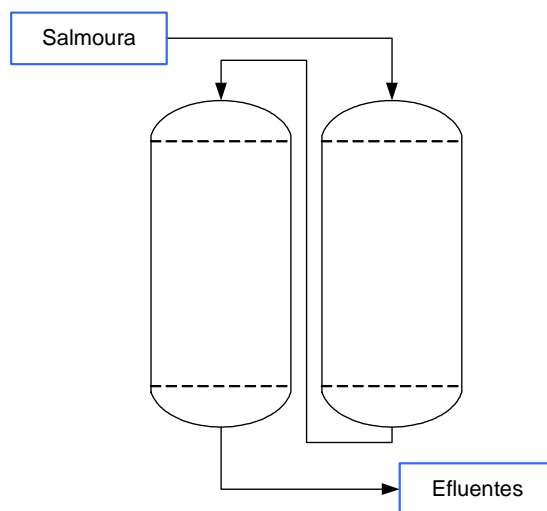


Figura 11 – Regeneração.

Lavagens

Para terminar, faz-se a lavagem lenta e a lavagem rápida que têm como objectivo a remoção do excesso de iões cloreto e corantes.

A lavagem lenta inicia-se quando o reservatório de salmoura fica vazio. A água que entra na coluna expulsa a solução de salmoura que está no seu interior.

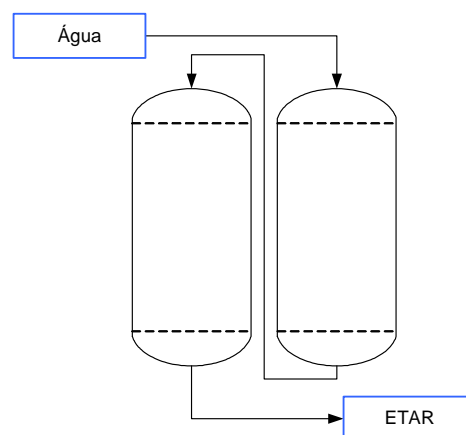


Figura 12 – Lavagens.

De 20 em 20 ciclos há uma regeneração especial em que passa ácido e soda pelas colunas para remover mais profundamente os corantes que não foram removidos durante as regenerações normais.

3.2 Balanço Material ao Processo de Descoloração

Durante o processo de desaçucaramento e açucaramento, a saída da segunda coluna pode ser direccionada ou para o depósito de águas doces, com *Brix* de 35 a 40, ou para o depósito de licor final, quando o *Brix* é superior a 35 ou 40.

Os objectivos do balanço material são: conhecer o volume de água que segue com o licor para o depósito de licor final, e a quantidade de açúcar que vai para o depósito de águas doces.

De forma a conhecer a quantidade de açúcar no reservatório de águas doces e volume de água que segue com o licor para o reservatório de licor final foram acompanhadas algumas etapas de açucaramento e desaçucaramento.

Durante o açucaramento e o desaçucaramento foram retiradas amostras de licor à saída das colunas de entrada e de saída dos sistemas a desaçucarar e a açucarar e registado o caudal de entrada. As amostras foram retiradas com uma periodicidade de cinco minutos durante todo o processo e foram posteriormente analisadas em laboratório. A análise consiste em colocar uma pequena amostra de licor das amostras recolhidas num refractómetro e fazer a leitura do *Brix*. O refractómetro está calibrado para calcular e indicar a percentagem de sólidos em solução - *Brix*.

As figuras mostram os resultados experimentais obtidos. Na Figura 4 está a representação gráfica de um desaçucaramento e de um açucaramento.

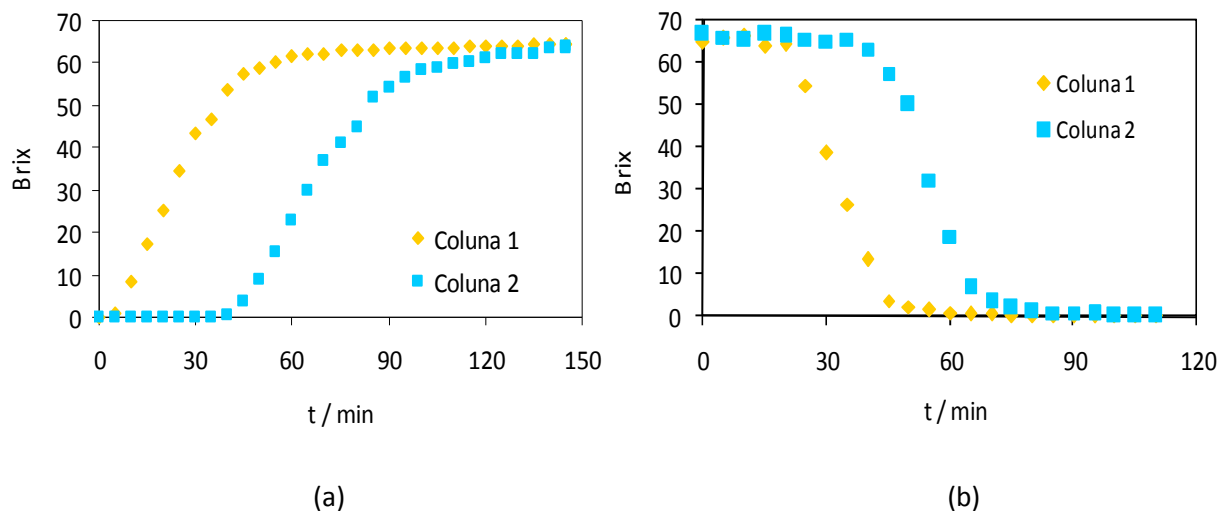


Figura 13 - (a) açucaramento, (b) – desaçucaramento.

A curva da coluna 1 corresponde à concentração de saída da coluna de entrada do sistema e a curva da coluna 2 corresponde à concentração de saída da coluna de saída do sistema.

A partir dos resultados obtidos é possível conhecer a quantidade de matéria seca e de massa de água contida em cada amostra.

Com a equação 3.1 é possível calcular a massa volúmica do licor.

$$\rho = \left(1 + \frac{Bx(Bx + 200)}{54000}\right) \times \left(1 - 0,036 \frac{(T - 20)}{(160 - T)}\right) \quad (\text{ton}/\text{m}^3) \quad (3.1)$$

Em que Bx é o *Brix* da amostra, e T a temperatura do licor em °C.

Com a massa volúmica e o caudal volumétrico é possível determinar o caudal mássico de licor, equação 3.2:

$$\bar{Q}_{\text{mássico}} \left(\frac{\text{ton}}{\text{h}}\right) = \bar{\rho} \left(\frac{\text{ton}}{\text{m}^3}\right) \times \bar{Q} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right) \quad (3.2)$$

O caudal de matéria seca presente em cada amostra de licor é determinado a partir do *Brix* e do caudal mássico:

$$\bar{Q}_{MS} \left(\frac{ton}{h} \right) = \bar{Q}_{mássico} \left(\frac{ton}{h} \right) \times \bar{Bx} \quad (3.3)$$

O caudal de massa de água é determinado a partir da diferença entre o caudal mássico total e o caudal de matéria seca:

$$\bar{Q}_{MA} \left(\frac{ton}{h} \right) = \bar{Q}_{mássico} \left(\frac{ton}{h} \right) - \bar{Q}_{MS} \left(\frac{ton}{h} \right) \quad (3.4)$$

Finalmente, a massa de água é determinada a partir do caudal de massa de água e o Δt .

Para a determinação da massa de água que segue para o depósito de licor final é necessário conhecer a quantidade de água que existe em média numa amostra de licor final durante a etapa de passagem de licor. A diferença entre a massa de água obtida para cada amostra e a massa de água contida numa amostra de licor final é a massa de água que se misturou com o licor durante o desaçucaramento ou açucaramento.

A determinação da quantidade de açúcar presente no depósito de águas doces é em tudo similar à determinação do volume de água no depósito de licor final.

No início do açucaramento e na recta final do desaçucaramento, o licor e a água são direccionados para o depósito de águas doces.

Conhecida a quantidade de matéria seca enviada para o depósito de águas doces e a quantidade de massa de água, durante o açucaramento e o desaçucaramento, é possível a partir de um balanço de massa calcular a quantidade de matéria seca presente na solução.

Nas tabelas seguintes estão os resultados determinados durante três açucaramentos e desaçucaramentos.

Na primeira coluna está representado o volume total de solução (água+licor) que é enviado para o depósito de água doces e para o depósito de licor final. Na segunda coluna está representado o volume de água que é enviado para os depósitos de licor final e água doces e na terceira coluna o volume de licor. Por exemplo, dos 15,6m³ de solução enviados para o depósito de licor final, 15 m³ são de licor, e 0,6 m³ é de água “pura” que se misturou com o licor e foi enviado para o depósito de licor final. Na quarta coluna está representado o *Brix* médio de solução que segue para os diferentes depósitos.

Tabela 2 - Balanço material etapa de desaçucaramento -1.

Desaçucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	15,6	0,6	15,0	61,6
Depósito Águas Doces	14,6	8,4	6,2	6,4

Tabela 3 - Balanço material etapa de açucaramento -1.

Açucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	12,3	1,1	11,2	56,6
Depósito Águas Doces	16,7	10,6	6,1	13,4

Tabela 4 - Balanço material ao depósito de águas doces -1.

	Total (m ³)	Brix _m
Depósito Água Doces	31,3	10,4

Tabela 5 - Balanço material etapa de desaçucaramento -2.

Desaçucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	15,2	1,0	14,2	61,8
Depósito Águas Doces	14,0	6,8	7,2	5,8

Tabela 6 - Balanço material etapa de açucaramento -2.

Açucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	14,0	1,3	12,7	55,4
Depósito Águas Doces	15,8	11,0	4,8	9,6

Tabela 7 - Balanço material ao depósito de águas doces -2.

	Total (m ³)	Brix _m
Depósito Água Doces	29,8	10,2

Tabela 8 - Balanço material etapa de desaçucaramento -3.

Desaçucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	16,2	1,3	14,9	62,7
Depósito Águas Doces	10,5	7,3	3,2	6,4

Tabela 9- Balanço material etapa de açucaramento -3.

Açucaramento				
	Total (m ³)	Água (m ³)	Licor (m ³)	Brix
Depósito Licor Final	14,1	1,3	12,9	56,0
Depósito Águas Doces	16,1	10,3	5,8	12,4

Tabela 10 - Balanço material ao depósito de águas doces -3.

	Total (m ³)	Brix _m
Depósito Água Doces	26,6	9,4

Dos resultados obtidos é possível verificar que, em média o volume de água e licor que segue para o depósito de águas doces é de 30 m³, e o Brix médio no depósito de águas doces é de aproximadamente 10.

Durante o processo de desaçucaramento há o consumo de uma quantidade de água considerável. Nas figuras 14, 15 e 16 estão sintetizados os balanços materiais à água utilizada no desaçucaramento.

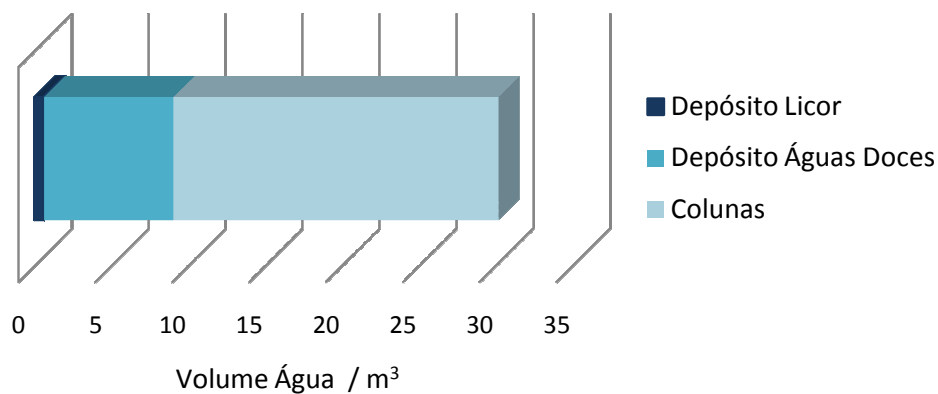


Figura 14 - Balanço material ao Desaçucaramento 1.

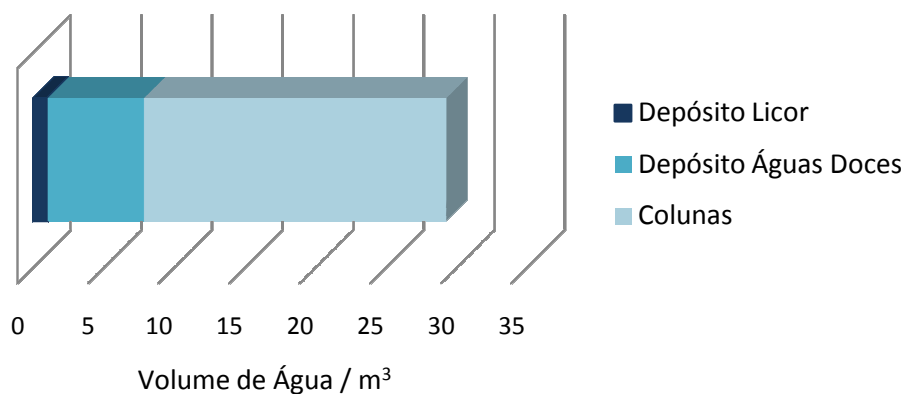


Figura 15 - Balanço material ao Desaçucaramento 2.

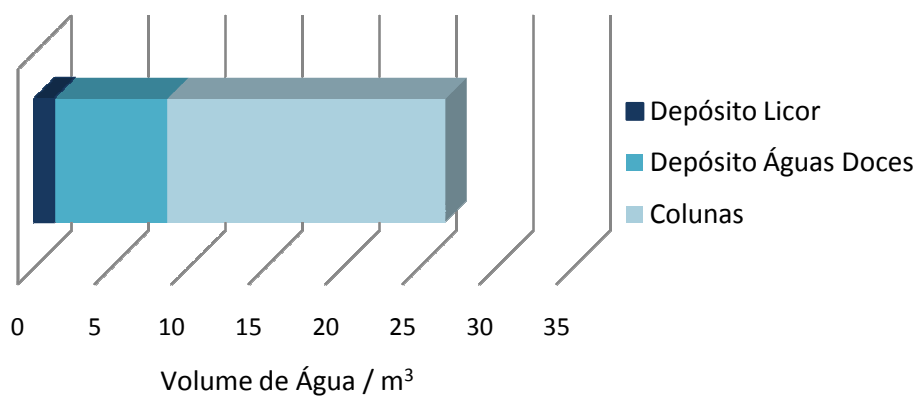


Figura 16 - Balanço material ao Desaçucaramento 3.

Da observação gráfica, podemos verificar que a maior quantidade de água utilizada no desaçucaramento fica no interior das colunas de resina, cerca de 20 m³. Essa água é expulsa das colunas durante as outras etapas da regeneração.

Uma vantagem dos sistemas de descoloração operarem com uma só coluna, em vez de duas, é a poupança de água. A partir dos resultados obtidos, pode estimar-se que por cada desaçucaramentos pelo menos 10 m³ de água sejam economizados.

No processo de descoloração, a regeneração e a lavagem da resina são efectuadas com água. Na Tabela 11 estão os consumos de água durante as etapas de regeneração e lavagem, e na Figura 17 estão esquematizados esses mesmos consumos.

Tabela 11 – Consumos de água durante as etapas de regeneração e lavagem.

Etapas	Consumo de Água (m ³)
1º Desaçucaramento	16
2º Desaçucaramento	11
Enchimento	5
1º Levantamento	5
2º Levantamento	5
Salmoura	11
Lavagem Lenta	12
Lavagem Rápida	19
Total	84

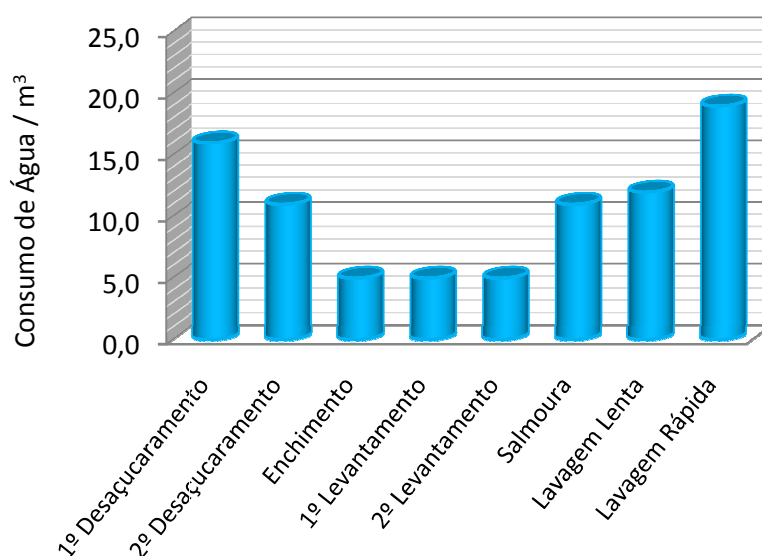


Figura 17 - Consumos de água do processo de descoloração.

Da observação gráfica, pode-se verificar que é durante os desaçucaramentos e as lavagens que é consumida a maior quantidade de água.

Pode ser feita uma estimativa sobre a quantidade de água economizada com sistemas a funcionar como só coluna.

Em média, uma coluna demora 80 minutos a desaçucarar totalmente, utilizando os resultados experimentais obtidos, pode estimar-se a quantidade de água utilizada durante um desaçucaramento a uma só coluna. Sistemas com duas colunas consomem em média 30m³ de água, para sistemas com uma só coluna seriam necessários 20 m³.

Em relação aos levantamentos, sistemas com uma só coluna apenas necessitam de um levantamento.

Em média, durante o processo de descoloração são consumidos 84 m³ de água por ciclo de descoloração.

Na Tabela 12 está um resumo do balanço material à água utilizada no processo de descoloração.

Tabela 12 – Balanço material à água utilizada no processo de descoloração.

Destino	Volume (m ³)	%
Depósito Licor Final	2	2
Depósito Águas Doces	30	36
Nanofiltração	7	8
ETAR	45	54

A partir dos resultados expressos na tabela é possível verificar que a maior parte da água utilizada no processo, cerca de 54%, tem como destino a ETAR.

3.3 Descoloração

A descoloração tem como objectivo a remoção dos corantes do licor.

Os quatro sistemas contêm resina de idades diferentes, sendo que, em cada sistema a coluna de entrada de licor tem resina mais antiga do que a coluna de saída de licor.

A coluna de entrada, por já ter um maior número de ciclos efectuados tem uma capacidade de descoloração bastante inferior à coluna de saída.

De forma a conhecer a capacidade de descoloração de cada coluna, foi feito um estudo à cor do licor à entrada da primeira coluna, à saída da primeira coluna e à saída da segunda coluna.

Para o estudo da cor, é necessário tirar amostras de licor e proceder à sua análise em laboratório.

Em primeiro lugar, é necessário fazer uma diluição do licor, e depois ajustar o pH da solução. Depois de o pH estar ajustado, é efectuada uma leitura do *Brix* da solução, e num espectrofotómetro é lida a absorvância da solução a 420 nm. A partir da equação 3.5, é possível calcular a cor ICUMSA ^[2]:

$$Cor\ ICUMSA = \frac{1000 \times Abs}{b \times c} \quad (3.5)$$

em que *Abs* é a absorvância lida a 420 nm, *b* é o comprimento da célula de em cm e *c* é a concentração da célula em g/cm³.

Nas figuras 18, 19, 20 e 21 estão as representações gráficas das percentagens de descoloração dos sistemas I, II, III, e IV, respectivamente.

Os resultados apresentados nas figuras foram obtidos a partir das amostras retiradas pelos operadores durante o funcionamento de cada ciclo. Os resultados obtidos são uma média das amostras recolhidas durante a duração de um ciclo de descoloração do licor.

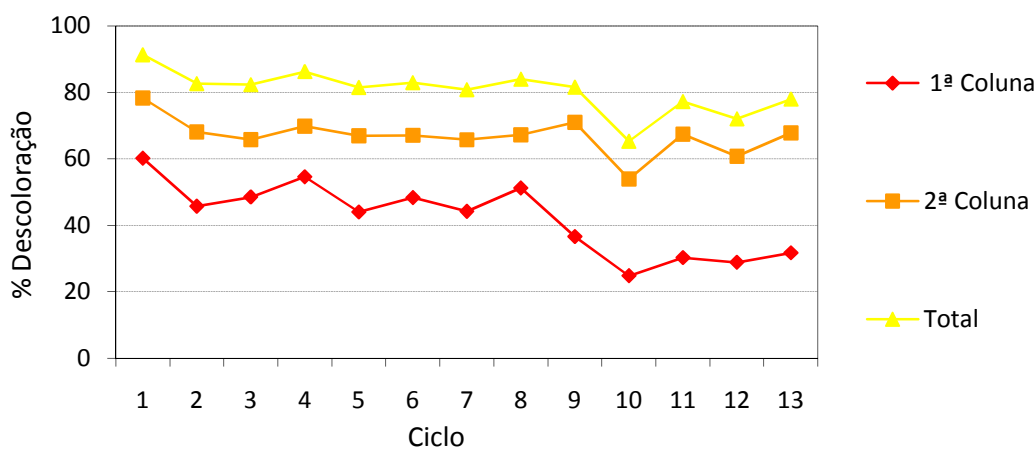


Figura 18 - Percentagens de descoloração para o sistema I.

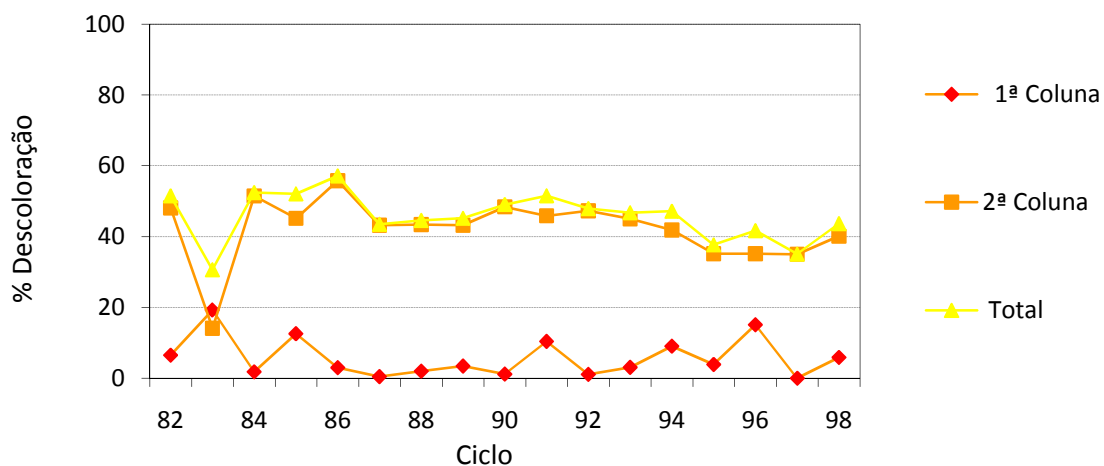


Figura 19 - Percentagens de descoloração para o sistema II.

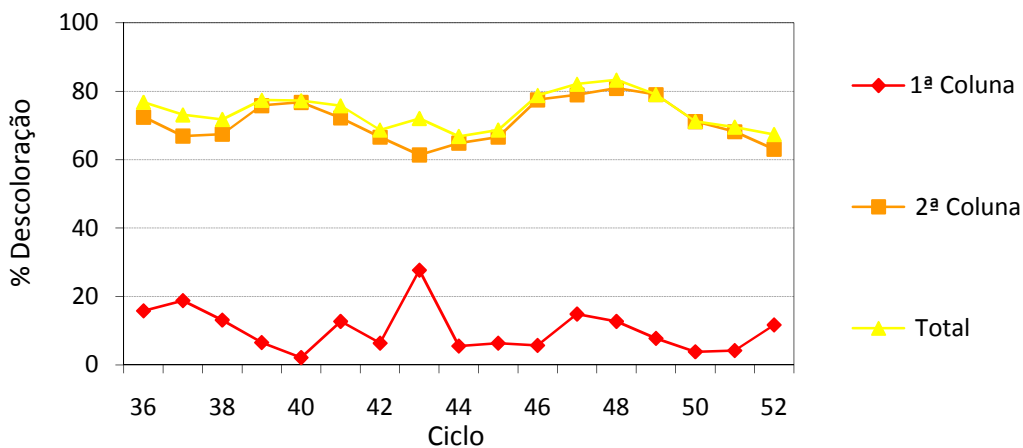


Figura 20 - Percentagens de descoloração para o sistema III.

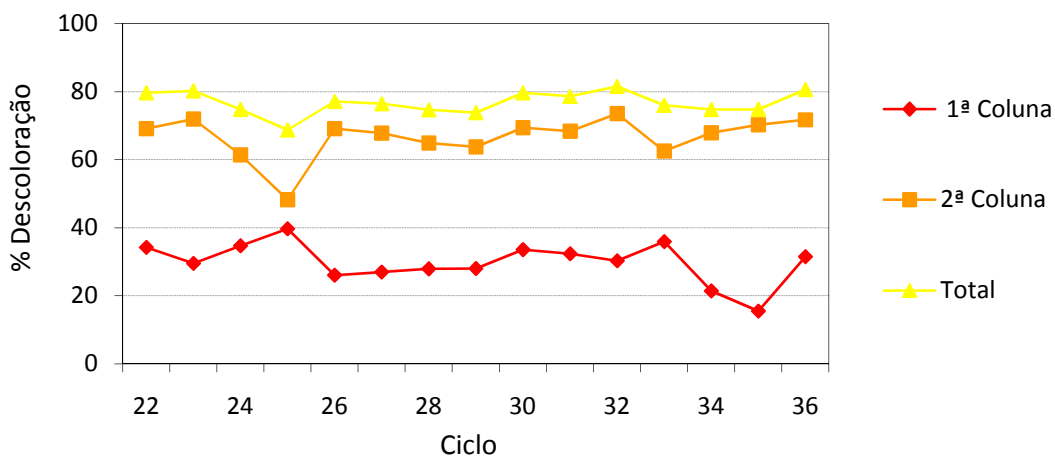


Figura 21 - Percentagens de descoloração para o sistema IV.

Dos quatro sistemas, o sistema I é o que apresenta a maior percentagem de descoloração, uma vez que é o sistema que tem o menor número de ciclos efectuados após mudança de resina.

A partir da observação gráfica, é possível verificar que a percentagem de descoloração da 1ª coluna diminui à medida que o número de ciclos aumenta. Inicialmente a percentagem de descoloração está entre os 45 e os 50%, e a partir do nono ciclo diminuiu para cerca de 30%. A diminuição da percentagem de descoloração pode dever-se aos corantes que ficam retidos na resina e que não são removidos durante a etapa de regeneração. Em relação à percentagem de descoloração da resina da segunda coluna, pode verificar-se que se mantém praticamente constante, entre os 75 e os 80%. Quanto maior for a cor à entrada do sistema, maior vai ser a percentagem de descoloração dos sistemas, porém, mais depressa a resina fica saturada.

Em relação ao sistema IV, é de verificar que ao longo dos ciclos acompanhados a percentagem de descoloração média está entre os 25 e os 30% para a primeira coluna, e 75 a 80% na segunda.

O sistema II é o sistema em que a percentagem de descoloração total é mais baixa. A primeira coluna praticamente não faz a retenção de corantes e a resina da segunda coluna tem uma percentagem de descoloração média entre 45 a 50%.

Em relação ao sistema III, a resina da primeira coluna praticamente não faz a retenção de corantes, no entanto a segunda coluna tem uma percentagem de descoloração elevada, entre 70 a 80%.

Como é possível verificar a partir do sistema III, por volta do quadragésimo ciclo a resina da coluna de entrada já está praticamente saturada e a capacidade de remoção de cor não é significativa, cerca de 9%. Se considerarmos que em média cada sistema faz três ciclos por semana, a resina da primeira coluna tem em média três a quatro meses de actividade, a partir dessa altura deixa praticamente de ter capacidade de remoção de corantes.

A remoção de cor do licor pode ser quantificada a partir da carga de cor. A carga de cor pode ser obtida a partir da equação 3.6:

$$Carga\ de\ Cor = \frac{Número\ de\ horas\ de\ trabalho \times Caudal\ de\ Massa\ seca}{V_{resina}} \times (Cor_{entrada} - Cor_{saída}) \quad (3.6)$$

Qualquer uma das variáveis depende de vários factores. O número de horas de trabalho depende da cor do licor carbonatado, quanto mais alta a cor do licor, menor o número de horas de trabalho. O caudal de massa seca depende do Brix do licor e do caudal volumétrico do licor.

O volume de resina presente em cada coluna é de 6000 L.

Na Tabela 13 estão os resultados obtidos para a carga de cor total de cada sistema para os mesmos ciclos das figuras 18, 19, 20 e 21. Por carga de cor total entende-se o somatório da carga de cor da primeira coluna e da carga de cor da segunda coluna.

Tabela 13 - Carga de cor total de cada sistema.

Carga de Cor			
Sistema I	Sistema II	Sistema III	Sistema IV
17,4	23,2	32,7	30,2
23,5	8,0	27,6	31,8
20,4	24,2	34,2	36,7
23,5	19,6	49,2	44,1
25,2	22,2	32,3	35,1
28,2	17,1	33,7	32,0
32,1	18,5	27,7	28,4
40,2	18,7	28,5	27,0
32,9	19,5	29,0	36,0
29,1	24,3	25,3	31,4
29,6	15,1	31,1	25,9
36,2	16,2	36,1	27,5
35,3	15,5	28,9	32,4
37,8	15,1	25,9	25,4
	16,4	27,6	40,3
	13,2	22,9	
	18,1	36,5	

A carga de cor média para os sistemas I, III e IV é de 30, e para o sistema II é de 18.

O principal objectivo do projecto é determinar se é possível operar com quatro colunas em vez de oito. É de todo o interesse manter as percentagens de descoloração idênticas às obtidas para sistemas com duas colunas e manter a carga média de cor.

Como já foi referido anteriormente, a primeira coluna tinha como objectivo principal não a descoloração, porque a resina já estava saturada, mas sim a filtração do licor uma vez que podia ainda

vir algum precipitado da carbonatação. Com os novos filtros de prensa e com os filtros rotativos de segurança o licor chega às colunas com uma turbidez inferior e com menos sólidos suspensos do que em antes da instalação dos filtros prensa.

Foi elaborado um estudo para verificar a presença de partículas insolúveis no licor à entrada dos sistemas e à saída da primeira coluna. O estudo consistiu em retirar algumas amostras de licor carbonatado e intermédio e posteriormente analisa-las em laboratório. As amostras foram inicialmente diluídas e depois filtradas. Em nenhum dos ensaios foram detectados vestígios de substâncias insolúveis, o que confirma que a etapa de filtração é eficiente na remoção de partículas em suspensão que podem tapar os poros da resina.

Em relação à carga de cor, a quantidade de resina que se deve adicionar à coluna para que a remoção total de cor seja a mesma da obtida com os sistemas a funcionar com duas colunas pode ser estimada. Na Tabela 14 estão as cargas de cor obtidas para a primeira coluna.

Tabela 14 – Cargas de Cor para a 1ª Coluna de cada sistema.

Carga de Cor 1ª Coluna			
Sistema I	Sistema II	Sistema II	Sistema IV
15,5	2,9	6,8	13,0
11,3	5,1	7,2	12,1
13,7	0,9	6,3	16,9
15,8	4,7	4,2	25,2
15,2	1,2	0,9	11,8
18,7	0,2	5,6	11,3
22,1	0,8	2,6	10,6
20,2	1,4	10,8	10,3
13,1	0,5	2,4	15,2
11,3	4,9	2,3	12,9
14,3	0,3	2,3	9,7
14,3	1,1	6,5	13,2
15,4	3,0	4,4	9,4
	1,6	2,6	5,3
	6,0	1,5	15,8
	0,0	1,4	
	2,4	6,3	

Os sistemas I e IV são os que têm uma carga de cor superior, isto porque a resina ainda não está saturada e ainda remove cor ao licor. A diferença de cor entre o licor de entrada e saída nos sistemas I e IV é superior à dos sistemas II e III, o que implica que a carga de cor na primeira coluna seja superior. Em relação à segunda coluna, a diferença entre a cor do licor à entrada e à saída é superior para o sistema III, o que implica que a carga neste sistema seja superior aos resultados obtidos para os outros sistemas. É possível estimar a quantidade de resina a adicionar a uma coluna de modo a que a carga total seja a mesma que a obtida com sistemas de duas colunas.

O factor de maior preponderância no cálculo da carga de cor é a diferença entre a cor de entrada das colunas e a cor de saída. Em média, a diferença entre a cor de entrada e saída da segunda coluna para o sistema I é de cerca de 300, para o sistema III de 500 e para o sistema IV de 400.

Quanto maior o número de ciclos efectuados maior vai ser a diferença entre a cor de saída e entrada da segunda coluna, o que significa que essa diferença vai sendo cada vez menor para a primeira coluna.

Para sistemas a funcionar com uma só coluna espera-se que inicialmente a diferença entre a cor de entrada e saída da coluna seja em média de 600, estimativa feita a partir da média dos resultados obtidos para o sistema I nos primeiros 15 ciclos.

Para estimar o volume de resina assumiu-se que o número de horas de trabalho é de 27 h, que o caudal de massa seca a atravessar a coluna é de 12,4 ton/h, que a diferença entre a cor de entrada e de saída é de 600 e que a carga de cor é igual a 30. Com os valores arbitrados, com base nos valores médios obtidos para os sistemas I, II e III, obteve-se um volume de resina próximo de 6700 L.

Para se adicionar os 700 L de resina na coluna é necessário diminuir a quantidade de areia existente no fundo da coluna.

4 Conclusões

Em relação ao balanço material à água utilizada no processo de descoloração, em média são gastos cerca de 30 m³ de água durante o desaçucaramento. Dos 30 m³ de água gastos, aproximadamente 1 m³ segue com a solução de licor para os depósitos de licor final, 10 m³ para o depósito de águas doces e os restantes 20 m³ ficam no interior das colunas. No total, para o depósito de águas doces seguem 2 m³ de água.

O depósito de águas doces recebe em média durante os açucaramentos e desaçucaramentos 30 m³ de água e o Brix médio das águas doces é de cerca de 10.

Uma grande vantagem de operar com sistemas com uma só coluna é a economia de água e consequentemente de energia uma vez que a maior parte da água utilizada no processo de descoloração tem que ser aquecida.

Com a realização do estudo efectuado, ao licor carbonatado e ao licor à saída da primeira coluna dos sistemas de descoloração, para verificar a existência de partículas sólidas, conclui-se que os filtros removem eficazmente o precipitado formado durante a etapa da carbonatação. O principal objectivo da resina da primeira coluna era o de fazer a retenção das partículas sólidas que podiam vir da etapa de carbonatação. Como o licor vem com uma menor quantidade de sólidos suspensos, conclui-se que para efeitos de filtração, a primeira coluna deixa de ser necessária.

A partir do estudo efectuado à cor do licor e à evolução da percentagem de descoloração, pode concluir-se que nos primeiros ciclos, após mudança de resina, a primeira coluna tem uma percentagem de descoloração de cerca de 40%, no entanto esta desce gradualmente e ao fim de três a quatro meses de operação perde quase totalmente a capacidade de remoção de cor.

A carga de cor quantifica a remoção de cor em cada coluna. A partir da carga de cor é possível fazer uma estimativa da quantidade de resina a utilizar num sistema a operar com uma só coluna. Considerando-se que os ciclos duram em média 27 h, que o caudal de massa seca é de 12,4 ton/h, que a diferença entre a cor de entrada e de saída da coluna é de 600 e que carga de cor é de 30, o volume de resina necessário para cada coluna é de cerca de 6700 L.

5 Avaliação do Trabalho Realizado

5.1 Objectivos Realizados

Um dos objectivos do trabalho consistiu na realização de um balanço material à água utilizada no processo de descoloração. O estudo consistiu em: determinar o volume de água que se mistura com o licor durante as etapas de açucaramento e desaçucaramento e segue com este para o depósito de licor final, e conhecer o Brix médio do depósito de águas doces.

Outro objectivo do trabalho foi estudar a possibilidade de trabalhar com sistemas com uma só coluna em vez de duas. A partir dos estudos desenvolvidos foi possível fazer a caracterização dos sistemas de descoloração, nomeadamente a evolução da percentagem de descoloração e da carga de cor.

Foi também feita uma previsão do volume de resina a colocar numa coluna de forma à carga de cor removida ao licor ser a mesma de sistemas com duas colunas.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

O trabalho futuro consiste em fazer as alterações necessárias às tubagens de um dos sistemas de forma que as colunas fiquem independentes uma da outra.

A segunda etapa consiste no estudo da evolução da capacidade de descoloração da resina.

Uma desvantagem dos sistemas operarem com uma só coluna pode ser uma saturação mais rápida da resina. Nos sistemas de duas colunas, apesar de a resina ir perdendo gradualmente a capacidade de remoção de corantes, quando a cor do licor carbonatado era elevada, acima de 800, a primeira coluna removia em média cerca de 10% da cor. Com sistemas a operar com uma só coluna pode haver uma saturação mais rápida da resina. Como a maioria dos corantes são reversivelmente removidos durante a etapa de regeneração, e ainda mais durante as regenerações especiais, a comprovar a saturação mais rápida da resina, podem ser efectuadas regenerações especiais com uma frequência maior para remover mais eficazmente os corantes adsorvidos pela resina.

5.3 Apreciação Final

Os meses em que estive na RAR foram muito enriquecedores a nível profissional e pessoal.

A nível profissional, o contacto com o processo de refinação de açúcar e com as peças de equipamento utilizadas na refinação foi uma experiência única, e do ponto de vista da engenharia química uma experiência muito enriquecedora.

A nível pessoal, o contacto com as pessoas foi importante na minha preparação para a vida profissional.

Em relação ao trabalho, considero que o estudo desenvolvido tem uma importância significativa para a empresa., nomeadamente na poupança de recursos, como água e energia.

Referências

- [1] - Chen, J.C.P., Chou, C.C., Cane Sugar Handbook a Manual of Cane Sugar Manufacturers and their Chemists , John Wailey, 1993.
- [2]- Rein, Peter, Cane Sugar Engineering, Bartens, 2007.
- [3] - Chou, Chung Chi, Handbook of Sugar Refining A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities, John Wiley, 2000.
- [4] - Mendes, Adélio, Laboratórios de Engenharia Química, FEUP edições, 2002.
- [5] - Gula, Francias, Paillat, Dominique, Decolorization of Refinery Liquors, International Sugar Journal (2005).

Anexo 1

Durante os desaçucaramentos e açucaramentos foram retiradas amostras de licor à saída da segunda coluna que foram posteriormente analisadas em laboratório. Nas tabelas seguintes estão os resultados experimentais obtidos.

Tabela 15 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 1.

Desaçucaramento			Açucaramento		
t (min)	Q (m ³ /h)	Brix	t (min)	Q (m ³ /h)	Brix
0	14,3	65,2	0	13	0
5	15,6	65,5	5	13	0
10	15,4	65,5	10	13	0
15	16,4	65,2	15	13	0
20	16,8	65,3	20	13	0
25	16,8	64,9	25	13	0
30	12,9	64,9	30	12	0,3
35	12,5	64,6	35	14	1,4
40	13,0	65,0	40	14	6,7
45	13,2	62,6	45	14	11,2
50	13,3	60,1	50	14	17,3
55	13,5	54,3	55	14	22,2
60	13,6	45,8	60	14	27,5
65	13,9	40,4	65	14	34,8
70	19,9	20,5	70	13	41,0
75	19,9	8,8	75	13	43,4
80	19,9	3,7	80	14	48,2
85	16,9	2,3	85	14	50,4
90	16,8	1,4	90	14	54,4
95	16,8	1,1	95	14	55,6
100	17,0	0,8	100	14	57,6
105	17,0	0,6	105	13	58,8
110	17,0	0,6	110	13	60,2
115	17,5	0	115	13	61,3
			120	13	61,5
			125	13	61,7
			130	13	62,5

O preenchimento a amarelo significa o ponto de viragem, no caso do desaçucaramento do depósito de licor final para o depósito de águas doces, e no açucaramento do depósito de águas doces para o depósito de licor final.

Tabela 16 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 2.

Desaçucaramento			Açucaramento		
t (min)	Q (m ³ /h)	Brix	t (min)	Q (m ³ /h)	Brix
0	16,1	65,1	0	13,3	0,0
5	16,1	65,1	5	13,3	0,0
10	15,9	65,1	10	13,2	0,0
15	16,6	65,5	15	13,0	0,0
20	16,1	64,7	20	12,9	0,0
25	16,1	65,0	25	12,8	0,0
30	16,0	65,2	30	12,6	0,0
35	16,4	64,9	35	12,3	0,0
40	16,5	65,2	40	12,5	1,3
45	16,8	64,5	45	12,2	4,5
50	16,9	56,1	50	12,8	12,0
55	16,9	46,8	55	12,6	19,7
60	16,9	33,5	60	12,5	29,3
65	19,4	19,4	65	12,5	35,6
70	19,6	9,8	70	11,6	42,6
75	19,5	2,3	75	12,0	49,8
80	19,5	1,6	80	11,9	51,8
85	19,5	0,6	85	11,8	54,4
90	19,6	0,4	90	11,7	55,8
95	19,4	0,2	95	11,6	57,9
100	19,4	0,1	100	11,6	58,8
105	19,5	0	105	11,4	59,6
			110	14,3	60,6
			115	14,2	60,8
			120	14,2	61,7
			125	14,2	63
			130	14,16	63

Tabela 17 - Resultados experimentais para o desaçucaramento e açucaramento – 3.

Desaçucaramento			Açucaramento		
t (min)	Q (m ³ /h)	Brix	t (min)	Q (m ³ /h)	Brix
0	13,7	65,9	0	13,0	0,0
5	13,4	65,8	5	12,0	0,0
10	13,2	65,9	10	12,0	0,0
15	13,3	65,0	15	12,0	0,0
20	3,7	66,1	20	12,0	0,0
25	13,8	65,9	25	12,0	0,0
30	14,3	66,2	30	12,0	0,2
35	14,4	67,2	35	12,0	0,6
40	14,4	66,6	40	12,0	3,0
45	14,4	66,0	45	12,0	7,5
50	14,6	66,6	50	12,0	12,4
55	15,7	64,8	55	12,0	18,2
60	15,4	61,5	60	12,0	23,0
65	16,7	44,6	65	12,0	28,9
70	16,9	32,5	70	12,0	33,9
75	21,5	13,3	75	12,0	37,8
80	21,9	6,7	80	12,0	41,4
85	21,9	2,0	85	12,0	46,0
90	21,9	0,5	90	12,0	48,6
95	21,8	0,1	95	12,0	51,6
100	21,6	0,0	100	12,0	52,7
			105	11,0	55,2
			110	11,0	56,2
			115	11,0	57,3
			120	11,0	58,3
			125	11,0	59
			130	11,0	59,8
			135	11,0	60,1
			140	11,0	60,8
			145	11,0	61,3
			150	11,0	61,6
			155	11,0	62,1

Seguidamente apresenta-se um exemplo de cálculo para a determinação do volume de água que se mistura com o licor e vai para o depósito de águas doces, e o valor obtido para o Brix médio no depósito de águas doces.

Em primeiro lugar calculam-se os valores médios do Brix e do caudal:

$$Bx_m = \frac{65,2 + 65,5}{2} = 65,4$$

$$Q_m = \frac{14,3 + 15,6}{2} = 15,0$$

$$\begin{aligned} \rho &= 1 + \frac{Bx(Bx + 200)}{54000} \times \left(1 - 0,036 \frac{(T - 20)}{(160 - T)}\right) \\ &= \left(1 + \frac{65,4 \times (65,4 + 200)}{54000}\right) \times \left(1 - 0,036 \times \frac{(80 - 20)}{(160 - 80)}\right) = 1,285 \text{ ton/m}^3 \end{aligned}$$

Com a massa volúmica e o caudal volumétrico é possível determinar o caudal mássico de licor:

$$\bar{Q}_{\text{mássico total}} \left(\frac{\text{ton}}{h}\right) = \bar{\rho} \left(\frac{\text{ton}}{m^3}\right) \times \bar{Q} \left(\frac{m^3}{h}\right) = 1,285 \times 15,0 = 19,2 \text{ ton/h}$$

O caudal de massa seca presente em cada amostra de licor é determinado a partir do Brix e do caudal mássico:

$$\bar{Q}_{MS} \left(\frac{\text{ton}}{h}\right) = \bar{Q}_{\text{mássico}} \left(\frac{\text{ton}}{h}\right) \times \bar{Bx} = 19,2 \times \frac{65,2}{100} = 12,6 \text{ ton/h}$$

O caudal de massa de água é determinado a partir da diferença entre o caudal mássico total e o caudal de matéria seca:

$$Q_{MA} = Q_{MT} - Q_{MS} = 19,2 - 12,6 = 6,7 \text{ ton/h}$$

Finalmente, a massa de água é determinada a partir do caudal de massa de água e o Δt :

$$m_{\text{água}} = Q_{MA} \times \frac{\Delta t}{60} = 6,7 \times \frac{5}{60} = 0,58 \text{ ton}$$

Para calcular a massa total de água que vai para o depósito de licor faz-se o somatório da diferença entre a massa de água obtida de 5 em 5 minutos e o valor de massa de água obtido para Brix igual a 65,1 (valor médio do Brix nos primeiros minutos de operação).

O somatório da diferença de massa é igual a 0,58 ton, o que equivale a 0,59 m³.

Para determinar o volume de água para o depósito de águas doces faz-se o mesmo cálculo mas a partir do momento em que a saída da segunda é direccionada para o depósito de águas doces.

Em relação ao açucaramento, o cálculo é feito da mesma forma.

Durante o açucaramento e o desaçucaramento são enviados para o depósito de águas doces licor e água. Para calcular o Brix médio do depósito de águas doces é necessário fazer um balanço material ao depósito de águas doces.

Na Tabela 18 estão os valores obtidos do balanço ao desaçucaramento e ao açucaramento para o depósito de águas doces.

Tabela 18 – Resultados obtidos realizados ao balanço material ao depósito de águas doces.

	Água (m ³)	Brix
Desaçucaramento	8,4	6,4
Açucaramento	10,6	13,4

A partir dos dados obtidos é possível calcular o volume de massa seca presente que vai para o depósito de águas doces durante o açucaramento e o desaçucaramento.

$$0,064 = \frac{x}{x + 8,4} \Leftrightarrow x = 0,6$$

$$0,134 = \frac{x}{x + 10,6} \Leftrightarrow x = 1,6$$

$$Brix = \frac{(1,6 + 0,9)}{(1,6 + 0,9) + (8,4 + 10,6)} = 10,4$$

As figuras seguintes representam os valores obtidos à entrada do depósito de licor final durante os açucaramentos e os desaçucaramentos. A figura da esquerda foi obtida a partir dos valores registados no programa de aquisição de dados, e representa a concentração do *Brix* à entrada do depósito de licor final durante uma etapa de açucaramento e desaçucaramento. A figura da direita é retirada do programa de aquisição de dados e representa a concentração de *Brix* à entrada do depósito de licor final durante um dado período de tempo.

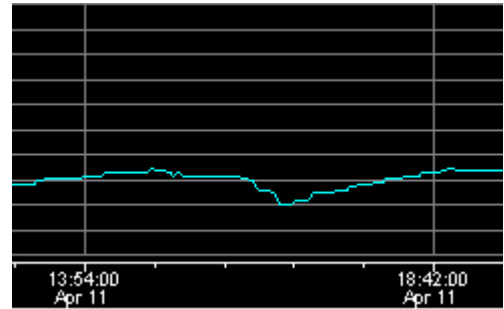
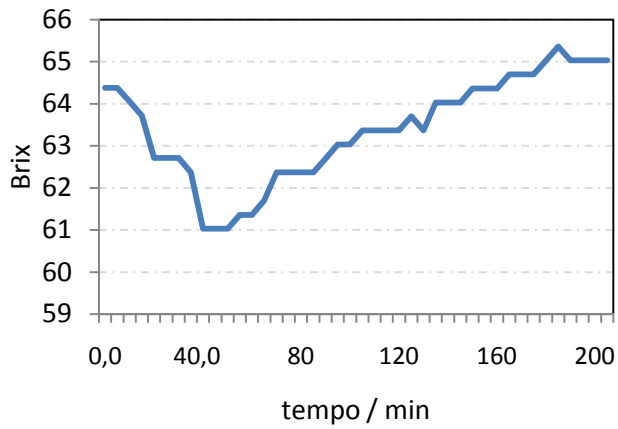


Figura 22 – Representação gráfica da leitura do Brix à entrada do depósito de licor final.

A diminuição da concentração do Brix é devida à água que se mistura com o licor durante os açucaramentos e desaçucaramentos.

Anexo 2

Nas tabelas seguintes estão os valores das cores médias obtidas ao longo dos ciclos para o sistema I, II III e IV para o licor carbonatado, licor intermédio (à saída da primeira coluna) e licor final.

Tabela 19- Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema I.

Sistema I			
Ciclo	Licor Carbonatado	Licor Intermédio	Licor Final
1	767	305	66
2	777	421	134
3	873	450	154
4	804	365	110
5	763	427	141
6	765	395	130
7	873	487	167
8	683	333	109
9	620	393	114
10	799	601	277
11	823	574	187
12	860	612	240
13	855	584	188
14	767	590	186
15	652	486	209

Tabela 20 - Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema II.

Sistema II			
Ciclo	Licor Carbonatado	Licor Intermédio	Licor Final
82	753	704	366
83	519	419	360
84	746	732	355
85	767	670	368
86	839	814	360
87	790	787	447
88	830	813	460
89	815	787	447
90	741	733	378
91	894	801	433
92	721	713	376
93	770	746	410
94	717	652	379
95	759	730	473
96	861	731	502
97	725	725	471
98	903	850	509
99	849	844	477
100	777	738	372

Tabela 21 - Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema III.

Sistema IV			
Ciclo	Licor Carbonatado	Licor Intermédio	Licor Final
22	778	512	158
23	748	527	148
24	730	477	184
25	851	513	266
26	856	633	195
27	803	586	189
28	724	522	183
29	743	535	194
30	896	595	182
31	797	539	170
32	688	479	127
33	671	430	161
34	857	673	216
35	711	601	179
36	1079	739	209
37	832	688	204
38	756	556	162

Tabela 22 – Cor do licor carbonatado, licor intermédio e licor à saída do licor final ao longo dos ciclos de no sistema IV.

Ciclo	Sistema III		
	Licor Carbonatado	Licor Intermédio	Licor Final
36	792	667	184
37	770	625	207
38	751	653	212
39	769	718	174
40	752	736	171
41	855	746	207
42	775	726	243
43	766	554	214
44	792	748	263
45	775	726	243
46	750	707	159
47	842	717	151
48	714	623	119
49	645	595	135
50	846	813	244
51	709	679	216
52	1092	964	356
53	872	772	270
54	792	754	213

Nas figuras seguintes estão os resultados obtidos para a carga de cor. Na Figura 23 está representada a evolução da carga de cor na primeira coluna à medida que o número de ciclos aumenta. Na Figura 24 está a representação da evolução da carga de cor na segunda coluna à medida que o número de ciclos aumenta.

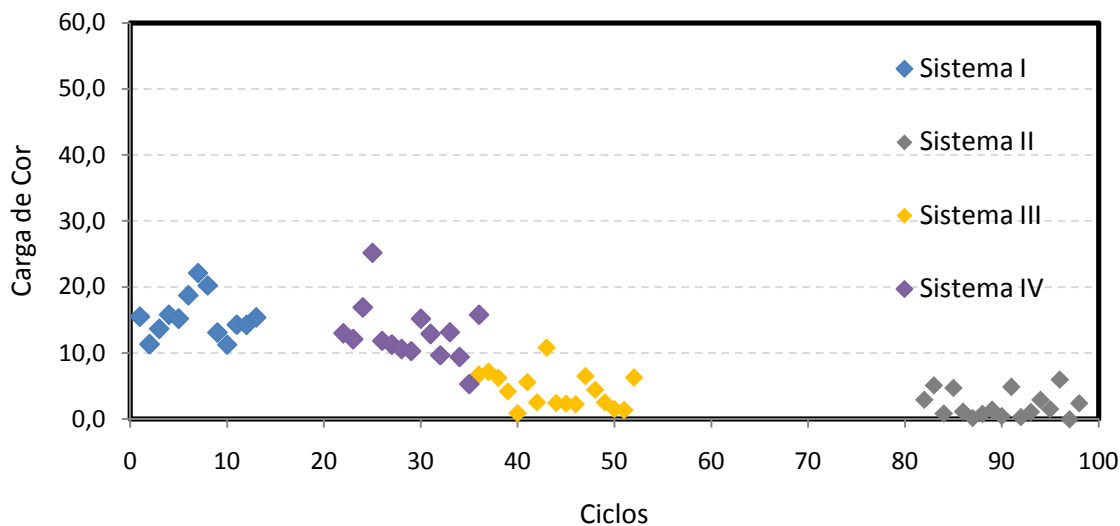


Figura 23 – Evolução da carga de cor para a primeira coluna ao longo dos ciclos.

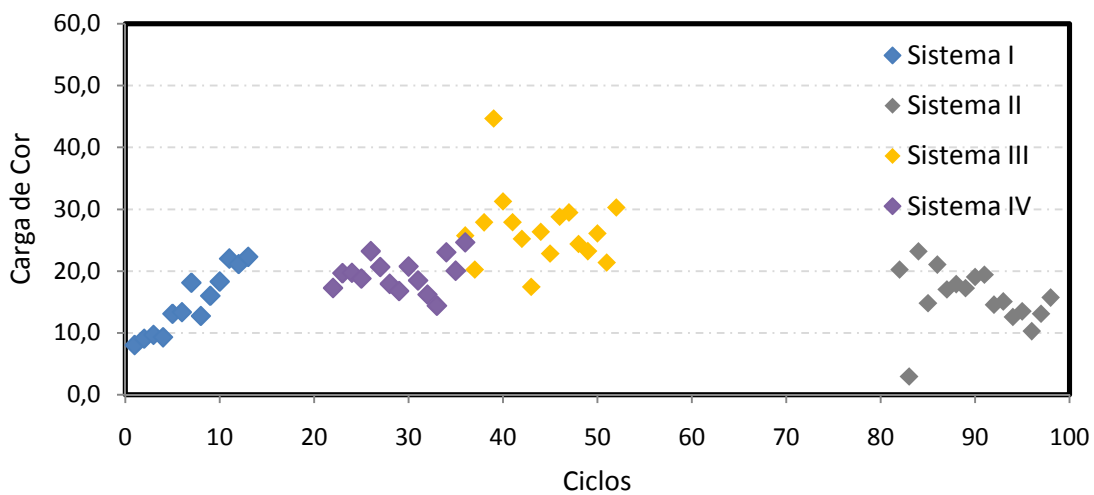


Figura 24 - Evolução da carga de cor para a segunda coluna ao longo dos ciclos.

Na Figura 25 está representada a evolução da carga de cor total ao longo dos ciclos.

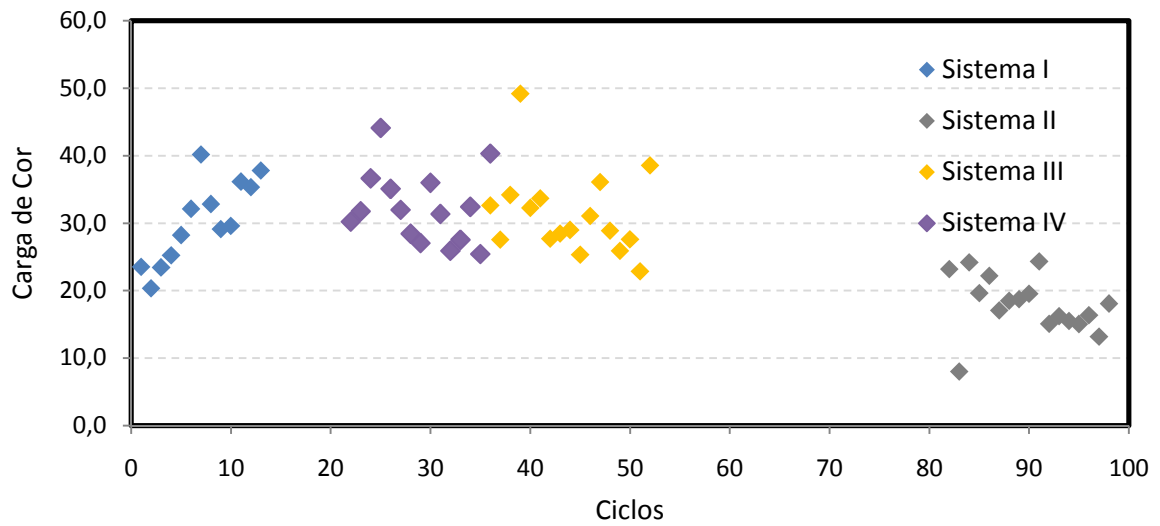


Figura 25 - Evolução da carga de cor total ao longo dos ciclos.

Nas figuras 26, 27, 28 e 29 estão fotografias tiradas ao licor dos sistemas I, II III e IV, respectivamente, à entrada dos sistemas, à saída da primeira coluna e à saída da segunda coluna.



Figura 26 - Licor à entrada, intermédio e final - sistema I.



Figura 27 - Licor à entrada, intermédio e final - sistema II.



Figura 28 - Licor à entrada, intermédio e final – Sistema III.



Figura 29 - Licor à entrada, intermédio e final – sistema IV.

