



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÃO PAULO
2020

Aluno: LEANDRO CARAMELLA.
N° USP: 10159980



ELSEVIER

Applied Clay Science 12 (1998) 419–429



The use of sepiolite for decolorization of sugar juice

Halil İbrahim Ünal *, Baki Erdoğan

Chemistry Department, Science and Arts Faculty, Gazi University, Teknikokullar, 06500 Ankara, Turkey

Received 20 August 1996; revised 10 September 1997; accepted 15 September 1997

Abstract

Brown, beige and dolomitic (white) sepiolites from the area around Ankara–Polatlı–Türktaciri village were tested for the decolorization of sugar solutions at different pH and temperature. The decolorizing effect of various quaternary ammonium salts in combination with the sepiolites was also investigated. The sepiolites were characterized by its zeta potential, filtration capacity, particle size and specific surface area. Before and after the treatment of sepiolite with the sugar juice, the sepiolites were investigated by DTA/TG and SEM. The brown sepiolite had a more developed fiber structure, smaller particle size when dispersed in water, a larger surface area and a greater decolorizing activity than the other samples. Addition of small quantities of quaternary ammonium salts to the brown sepiolite improved the removal of sugar juice color by up to 80%. © 1998 Elsevier Science B.V.

Keywords: sepiolite; industrial applications; decolorization of sugar juice

The use of sepiolite for decolorization of sugar juice.

Halil Ibrahim Unal , Baki Erdogan

Chemistry Department, Science and Arts Faculty,
Gazi University, Teknikokullar, 06500 Ankara, Turkey

Received: 20 August 1996; Revised: 10 September 1997; Accepted: 15 September 1997

O uso de sepiolita para descoloração de caldo de açúcar.

Halil Ibrahim Unal , Baki Erdogan

Chemistry Department, Science and Arts Faculty,
Gazi University, Teknikokullar, 06500 Ankara, Turkey

Recebido: 20 Agosto 1996; Revisado: 10 Setembro 1997; Aceito: 15 Setembro 1997

1 – OBJETIVO:

O objetivo principal deste estudo é estabelecer novas aplicações da sepiolita na indústria.

Neste estudo, buscou-se estabelecer as condições ótimas para a descoloração do caldo de açúcar por três tipos de sepiolitas (bege, Dborawnncloa (dadolomítica), marrom) e também em combinação com sais de amônio quaternário.



2 – INTRODUÇÃO: **Sepiolita.**

A Sepiolita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Quando comparada com outras argilas industriais (bentonita, caulinita etc.), apresenta propriedades físico-químicas adequadas aos vários usos industriais, tais como fluido de perfuração, descoloramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos (pet litter), purificação de águas domésticas etc.

Os principais usos da sepiolita são: fluido de perfuração; absorventes; miscelânea de usos na engenharia civil e como selantes; carreador de fertilizante; tinta; emulsão asfáltica; alimentação animal; clarificação, descoloramento e filtração de óleos minerais e graxas; e aplicações em cosmético, farmacêutica e médica etc.

A Espanha detém 70% das reservas mundiais de sepiolita, mantendo sua liderança internacional na produção. O Grupo TOLSA SA é o maior produtor de sepiolita da Espanha e a mina e planta de beneficiamento encontram-se em Vicalvaro, próximo a Madrid. Em 2005, a Espanha produziu 800 mil toneladas de sepiolita. A maioria dessa produção destina-se ao mercado europeu como absorvente de dejetos de animais domésticos (pet litter), como carreador na agricultura e como lama de perfuração (Newman, 2007).

2 – INTRODUÇÃO: **Sepiolita.**

Neste estudo, buscou-se estabelecer as condições ótimas para a descoloração do caldo de açúcar por três tipos de sepiolitas (bege, Dborawnncloa (dadolomítica), marrom) e também em combinação com sais de amônio quaternário.

A sepiolita tem atraído atenção notável por suas propriedades sorptivas, reológicas e catalíticas, e o uso de argilas sepiolíticas está se expandindo.

Na Turquia, a exploração de depósitos na área de Sivrihisar, Polatlı e Eşişehir foi iniciada.

Esses produtos foram usados por muito tempo na fabricação de camas para animais domésticos.

2 – INTRODUÇÃO: **Sepiolita.**

Durante a produção de açúcar em uma fábrica, essas substâncias são transferidas para o caldo de açúcar e afetam a produção de açúcar.

Eles aumentam especialmente a formação de melaço e dão origem a açúcar colorido. A cor é um critério muito importante na produção de açúcar.

Argilas do tipo bentonita são amplamente utilizadas para descoloração de caldo de açúcar.

A indústria açucareira é forçada a investigar outras alternativas devido às dispendiosas condições de trabalho das resinas de troca iônica.

A Sepiolita pode adsorver partículas e moléculas coloidais carregadas positivamente e polarizáveis.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.1. Materiais:

As sepiolitas utilizadas foram fornecidas pela Direção Geral de Pesquisa Mineral e Instituto de Exploração de Ancara.

As amostras tinham tamanho de partícula de 32, 60, 100 e 200 mesh.

Sais de amônio quaternário [cloreto de metiltrioctylamônio, (quartamina THL), cloreto de tributimetilamônio, cloreto de alquiltrimetilamônio e cloreto de dialquildimetilamônio] foram obtidos da Kao Corporation SA (Japão).

As sepiolitas e sais de amônio quaternário foram usados em qualquer purificação adicional. As sepiolitas secas foram adicionadas diretamente ao caldo de açúcar.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.2. Caracterização das sepiolitas.

3.2.1. Medições do potencial zeta.

O sistema Zetameter 3.0 foi usado para determinar o potencial zeta das sepiolitas de 200 mesh. As medições foram baseadas na técnica de mobilidade eletroforética por microeletroforese.

Procedimento:

- Amostra com 10 g cada de sepiolita e 10 g de cloreto de sódio.
- Adicionada água destilada à amostra para dar 1 L da suspensão.
- Agitada a suspensão por uma máquina de agitação durante 1 h.
- Diluído 10 ml da suspensão em 1L de água destilada, para medir a mobilidade.
- Suspensão deixada 01 h em repouso antes de ser usada em temp.ambiente para a medição.
- 10 ml de amostra foram retirados da suspensão e colocados na célula de eletroforese.
- Colocados em cada extremidade da célula de eletroforese eletrodos (ânodo de cilindro de molibdênio e cátodo de haste de platina) e conectados à uma fonte de alimentação (20–300 V).
- A tensão de 100 V foi escolhido automaticamente pelo zetômetro durante as medições.
- Os potenciais zeta foram calculados a partir dos dados de mobilidade pela equação de Helmholtz – Smoluchowski por meio de um software de computador.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.2. Caracterização das sepiolitas.

3.2.2. Medidas de filtração.

As medições de filtração foram realizadas sob pressão de $6,89 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ por 30 min no Instituto de Padronização Turco de acordo com TSE (1992) .

3.2.3. Medições de tamanho de partícula.

- O tamanho de partícula das amostras foi determinado por espalhamento de Fraunhofer.
- As amostras foram dispersas em água destilada.
- Após foram agitadas a uma temperatura constante de 20°C .
- Os dados coletados foram avaliados pelo software Malvern de acordo com a teoria de difração de Fraunhofer.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.2. Caracterização das sepiolitas.

3.2.4. Medidas de área de superfície.

- As áreas de superfície específicas foram determinadas por adsorção de N₂, usando o método BET (Quantochrome Monosorb surface area analyser).
- A mistura gasosa usada foi 30% nitrogênio e 70% hélio.
- As amostras de sepiolita foram secas em um forno a vácuo a 105 ° C antes das medições da área de superfície.
- Uma célula contendo as amostras foi mergulhada em um recipiente de nitrogênio líquido (frasco Dewar) para fornecer a adsorção de gás nitrogênio nas sepiolitas.
- O frasco Dewar foi removido automaticamente quando a adsorção foi concluída.
- O ar quente foi soprado na célula de amostra para a dessorção do nitrogênio adsorvido.
- A área de nitrogênio dessorvido foi obtida a partir da quantidade de nitrogênio dessorvido.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas usando um Topcon abt-60.
- As amostras foram revestidas com ouro por um dispositivo de revestimento por pulverização catódica Polaron SC 502 para exame.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.2. Caracterização das sepiolitas.

3.2.6. Análise térmica.

- Um analisador térmico Rigaku Tas-100 (versão 2.22E2) foi usado para análise diferencial e termogravimétrica (DTA / TG).
- A atmosfera de trabalho era o ar e a taxa de aquecimento era de $10^{\circ} / \text{min}$.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.3. Medidas de descoloração do caldo.

Para investigar o efeito da quantidade de sepiolita na descoloração do caldo de açúcar, uma série de experimentos foi realizada com diferentes amostras de sepiolita.

Procedimento:

- Uma solução de estoque de açúcar foi preparada de fresco para cada execução.
- A quantidade de brix (teor de matéria seca do caldo de açúcar) foi determinada por um refratômetro Carl Zeiss Abbe.
- Amostras de 100 ml foram retiradas da solução estoque de açúcar e aquecidas a 80 ° C.
- Várias quantidades de sepiolita foram adicionadas.
- As dispersões foram agitadas durante 20 min e filtradas através de um papel de filtro de banda azul Millipore.
- O filtrado foi deixado resfriar a 20 ° C e sua absorvância foi medida a 420 nm com um espectrofotômetro Spectronic 2000.
- A descoloração do caldo de açúcar, com base em medidas de absorvância espectrofotométrica, são dadas como unidades ICUMSA (Comissão Internacional de Métodos Uniformes de Análise de Açúcar, ICUMSA, 1978).

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.3. Medidas de descoloração do caldo.

- Para a tecnologia do açúcar, o comprimento de onda ideal de 420 nm é recomendado pela ICUMSA.
- Os estudos sobre esse comprimento de onda são chamados de método ICUMSA 4, que é usado na maioria dos países para a medição da cor do melaço de açúcar bruto, açúcar branco, caldo de açúcar e todas as outras soluções de açúcar relacionadas à indústria açucareira.
- A cor ICUMSA foi calculada usando a seguinte equação:

$$\text{ICUMSA4} = 1000(A/bC) \text{ or } 1000(-\log T)/bC,$$

Onde:

- A = absorvância.
- T = transmitância.
- C = conteúdo sólido (ou substância seca) em g / ml.
- b = o comprimento do caminho da luz em cm.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

3.3. Medidas de descoloração do caldo.

- O grau de descoloração foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Decolorization}(\%) = 100 - 100(\text{ICUMSA}_{\text{filtrate}}) / (\text{ICUMSA}_{\text{sugarjuice}})$$

- Uma quantidade de 2,0 g de cada sal de amônio quaternário foi dissolvido em 100 ml de água destilada. O efeito de descoloração foi medido após a adição de sais de amônio quaternário em certas concentrações (ppm) ao caldo de açúcar.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- A composição química das amostras de sepiolita bruta foi determinada na Direção Geral do Centro de Pesquisa e Exploração Mineral de Ancara (Tabela 1).
- A sepiolita branca é muito rica em CaO, pobre em SiO₂ e contém 75% em peso de dolomita.
- Sepiolita marrom contém menos de 10% em peso de dolomita.
- A sepiolita bege consiste em 30% em peso de dolomita e aproximadamente 70% em peso de sepiolita (determinado a partir de padrões de XRD).

Tabela 1 . Composições químicas e minerais de sepiolitas marrons, bege e brancas (em % peso).

Chemical and mineral compositions of brown, beige and white sepiolites (in wt%)			
	Brown	Beige	White
SiO ₂	50.05	40.80	15.10
Al ₂ O ₃	1.17	2.34	1.25
Fe ₂ O ₃	0.49	0.79	0.31
TiO ₂	0.12	0.12	0.12
CaO	6.00	10.00	22.70
MgO	25.50	25.00	23.00
Na ₂ O	0.05	< 0.01	0.08
K ₂ O	0.17	0.31	0.11
Loss on ignition	16.86	21.36	37.65
Dolomite	< 10.00	< 30.00	75.00
Sepiolite	90.00	70.00	25.00

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- O potencial zeta das três sepiolitas é muito pequeno e insuficiente para que as partículas permaneçam suspensas por muito tempo (Tabela 2).
- Isso se deve à quantidade considerável de íons cálcio e magnésio fornecidos pela dolomita misturada.

Tabela 2 . Potencial zeta de sepiolitas.

Sepiolite	Number of measurements	Average zeta measurements potentials (mV)
Beige	20	-3.59 ± 0.34
White	20	-3.45 ± 0.25
Brown	20	-3.30 ± 0.21

- Os tamanhos de partícula obtidos a partir do espalhamento Fraunhofer concordam, dentro do erro experimental, com os tamanhos de malha correspondentes.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- Como pode ser visto na Tabela 3, as partículas mais finas das partículas de sepiolita bege e branca eram maiores do que os tamanhos de malha correspondentes, devido à aglomeração de partículas quando dispersas em água.
- Os tamanhos das partículas maiores de sepiolita marrom foram menores do que o esperado. Isso pode ser atribuído à desagregação na água devido o menor teor de dolomita.
- SEM também mostrou que a sepiolita marrom tem uma estrutura de fibra mais desenvolvida.

Tabela 3 . Distribuição de tamanho de partícula de sepiolitas.

Type of sepiolite	Particle size (mesh)	Particle size (μm)	Measured particle size (μm)* (diameter)
Brown	32	500	354
	60	250	241
	100	150	124
	200	74	74
Beige	32	500	508
	60	250	387
	100	150	207
	200	74	83
White	32	500	514
	60	250	347
	100	150	155
	200	74	61

* Diâmetros de 90% das partículas de sepiolita dispersas em água.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- As áreas de superfície específicas da sepiolita marrom são maiores do que as da sepiolita bege, o que está de acordo com os resultados de descoloração e SEM (Tabela 4).

Tabela 4. Medições de área de superfície de sepiolitas.

Type of sepiolite	Particle size (mesh)	Surface area (m ² /g)
Beige	32	163
	60	168
	100	174
	200	187
Brown	32	269
	60	271
	100	272
	200	275

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- Para aplicação industrial, as sepiolites devem apresentar uma capacidade de filtração muito boa.
- A capacidade de filtração de sepiolitas variando em tamanho de partícula é fornecida na Tabela 5 . Em contraste, as argilas do tipo bentonita formam um gel e sua capacidade de filtração é de cerca de 15–20 ml. As sepiolitas brancas e castanhas apresentam a maior capacidade de filtração e, portanto, são adequadas para uso industrial.

Tabela 5. Valores de filtração de sepiolitas.

Sepiolite	Particle size (mesh)	Filtration (ml)
Beige	32	75
	60	71
	100	68
	200	68
White	32	190
	60	187
	100	180
	200	150
Brown	32	175
	60	172
	100	170
	200	168

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a sepiolita marrom tem uma estrutura de fibra (Fig. 1 a).
- A estrutura é regular e maciça e o comprimento das fibras é de aproximadamente 6–7 μm .
- A micrografia SEM de sepiolita marrom tratada com suco de açúcar (Fig. 1 b) mostrou que a estrutura fibrosa não estava distorcida.
- As massas brancas que aparecem entre as fibras de sepiolita eram partículas de glicose e impurezas.

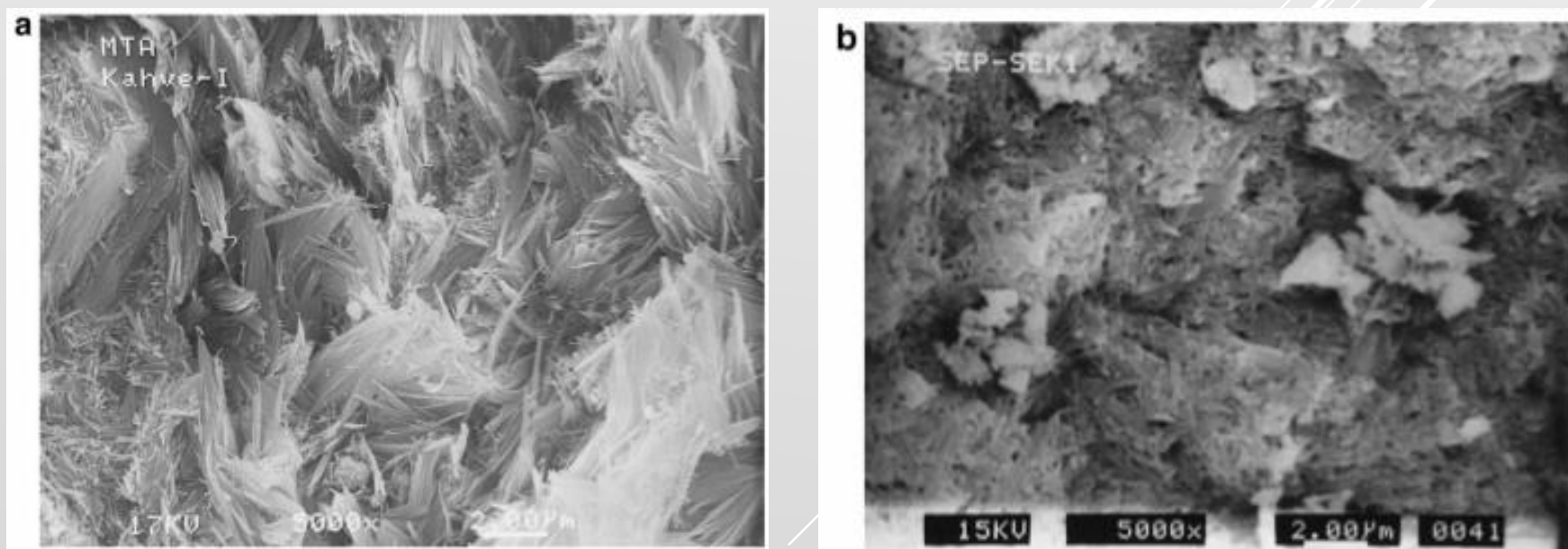


Fig. 1. Micrografias eletrônicas de varredura de (a) sepiolita marrom (malha 200); (b) sepiolita castanha tratada com sumo de açúcar.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- A atividade descolorante da sepiolita marrom e bege aumentou com a quantidade utilizada (Fig. 2).
- Sepiolitas são melhores agentes descolorantes do que bentonitas. Se sepiolitas fossem usadas sozinhas, sem adição de sais de amônio quaternário, a descoloração era de 38% (Fig. 2), o que é insuficiente para uso industrial. A adição de sais de amônio quaternário, aumenta a atividade descolorante.

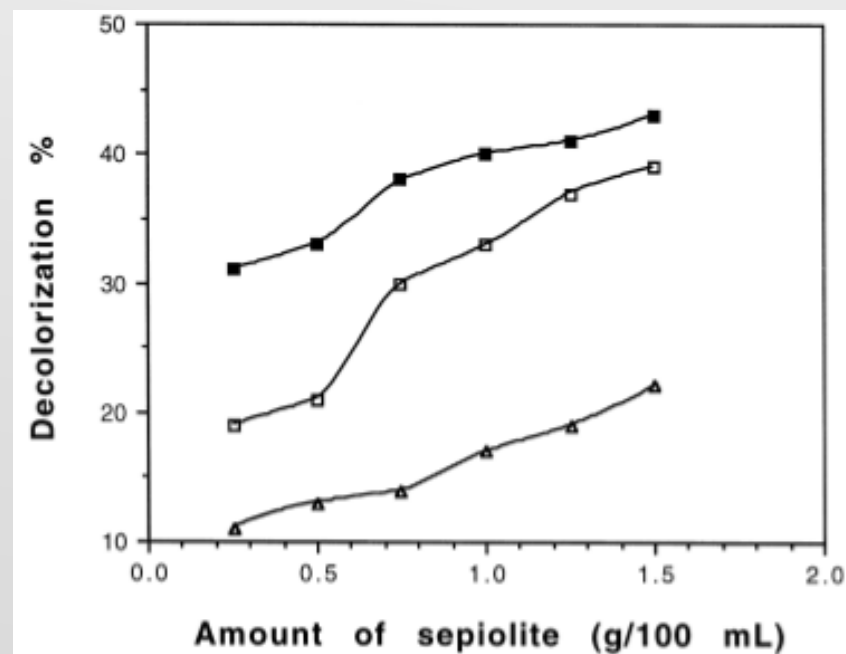


Fig. 2 . Atividade de descoloração de amostras de sepiolite. Tamanho de partícula: malha 200, temperatura: 80 ° C.
(■) marrom, (□) bege e (△) sepiolita branca.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- Entre os sais de amônio quaternário examinados, o THL de quartamina foi o mais eficaz (Fig. 3).
- Com 800 ppm de quartamina THL descoloração de 80% foi obtida. Este é um resultado razoável para uso prático.

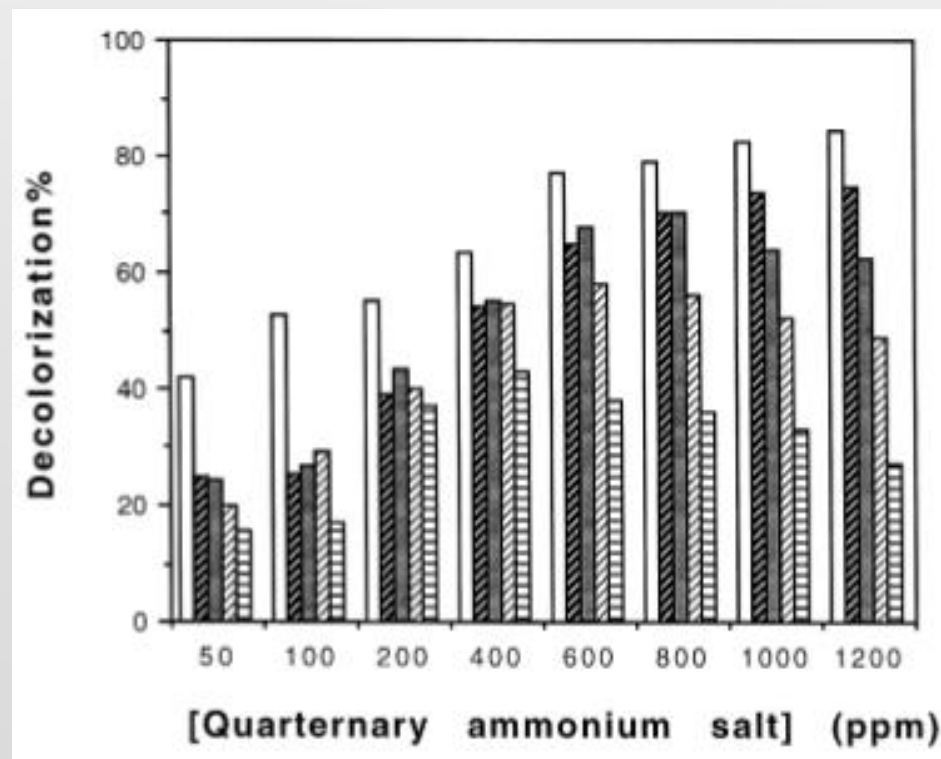


Fig. 3 . Descoloração por sepiolita na presença de quartamina THL. Quantidade de sepiolita marrom (malha 200) em 100 ml de suco de açúcar: 0,75 g (□), 0,50 g (listras diagonais escuras), 0,30 g (tracejadas), 0,20 g (listras diagonais claras) e 0,10 g (listras horizontais claras).

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- Os íons de amônio quaternário são adsorvidos pela superfície negativa da sepiolita e formam-se bandos que removem as moléculas de pigmento do suco de açúcar. Com o aumento da temperatura, a descoloração do caldo de açúcar é ligeiramente reduzida (Fig. 4).

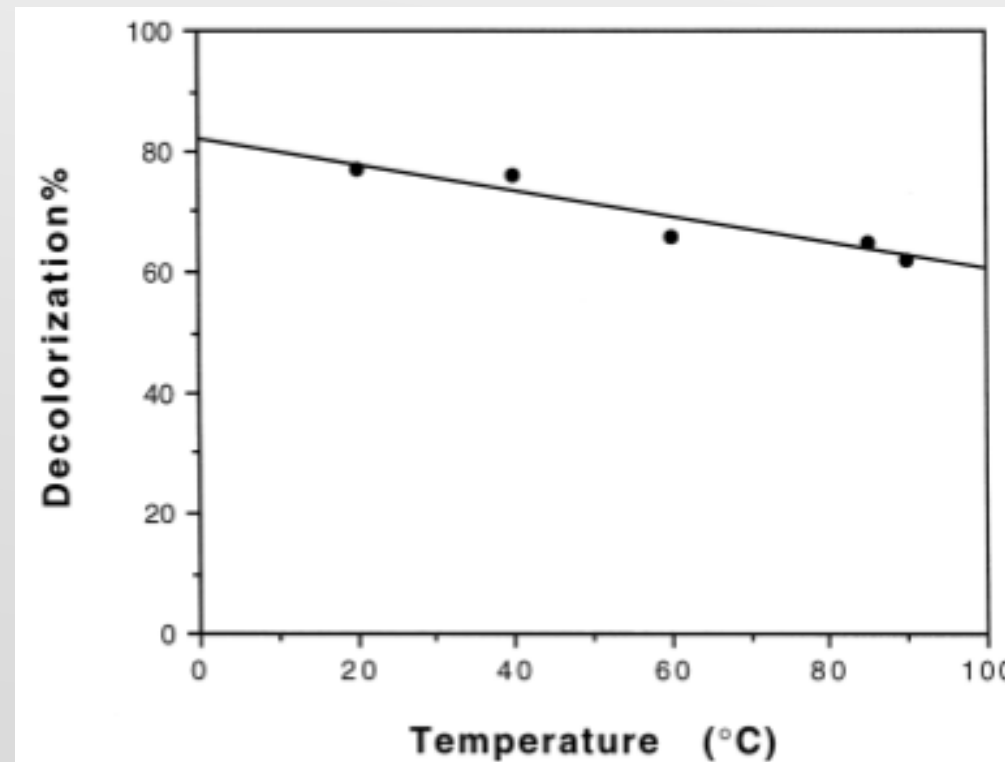


Fig. 4 . A mudança de descoloração com a temperatura. Sepiolita castanha, malha 200; 800 ppm de quartamina THL; pH = 7,21.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- A descoloração também é influenciada pela acidez do meio (Fig. 5).
- Com a diminuição do pH, a atividade de descoloração é aumentada.

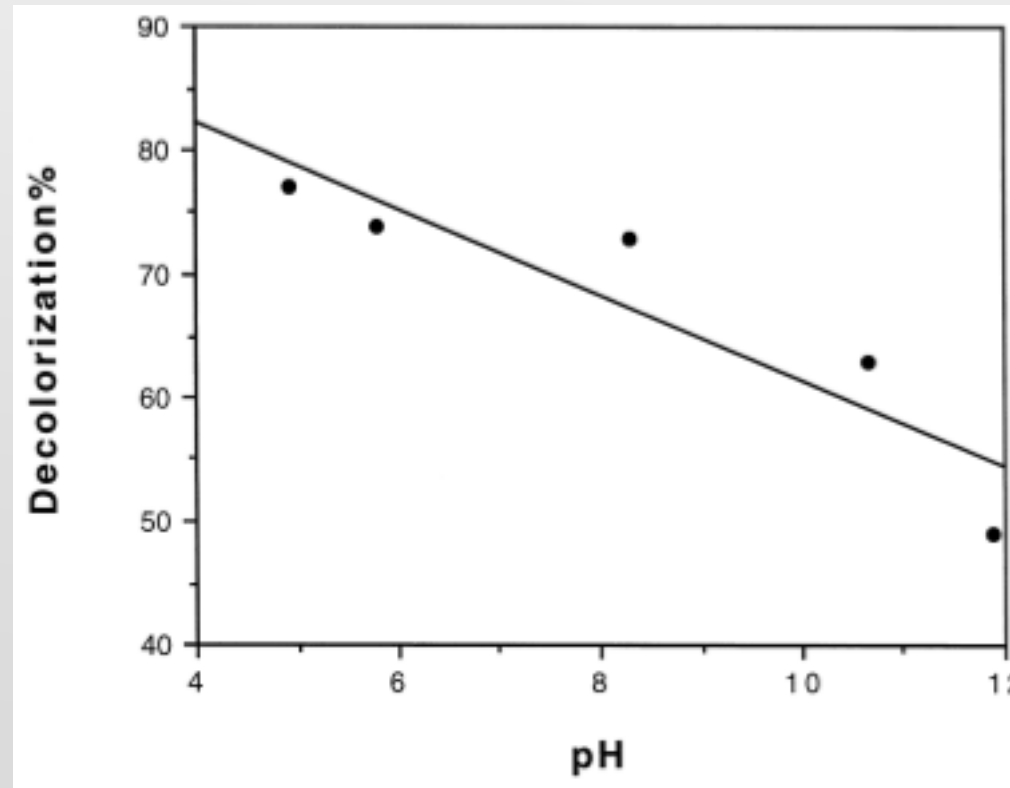


Fig. 5 . Efeito do pH na descoloração a 80 ° C; 800 ppm de quartamina THL; malha 200 de sepiolita castanha.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- Os termogramas DTA / TG para a sepiolita marrom são dados na Fig. 6 .
- O pico endotérmico a 30-140 ° C corresponde a 9% de perda de peso; dois picos endotérmicos a 230–360 ° C são devidos à perda zeolítica de água;
- Dois outros picos endotérmicos a 700-800 ° C resultam da dessorção de água dos grupos OH.

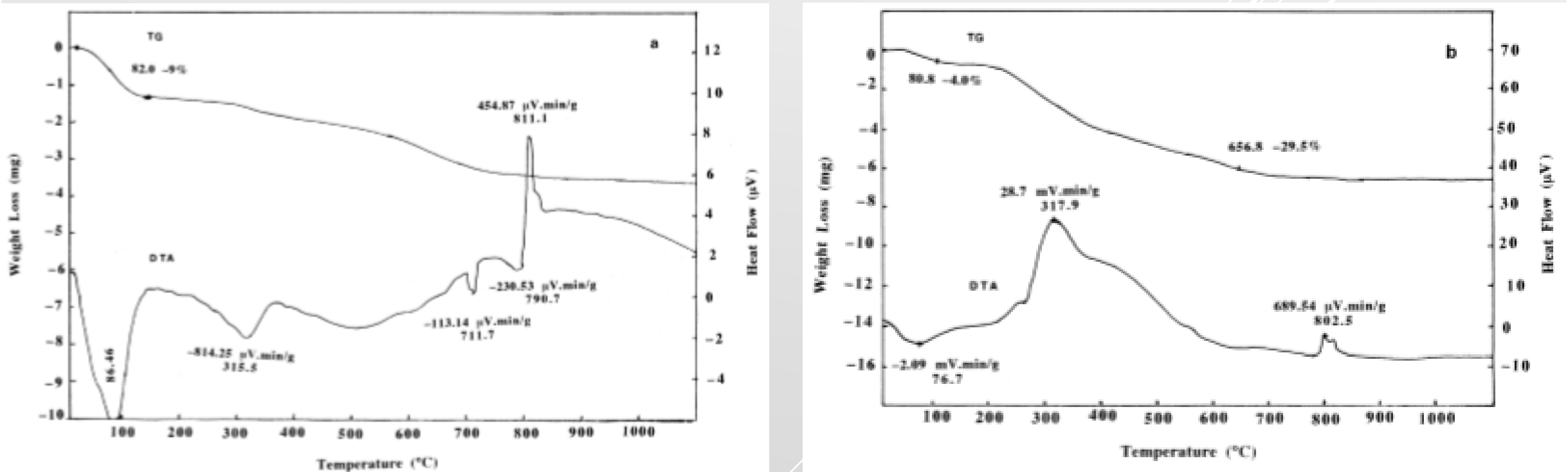


Fig. 6. Termogramas DTA / TG de (a) sepiolita castanha (malha 200); (b) sepiolita marrom tratada com suco de açúcar.

4 – RESULTADOS e DISCUSSÃO:

- A recristalização exotérmica da sepiolite ocorre a 811 ° C.
- A curva DTA para a sepiolita marrom após o tratamento com o caldo de açúcar mostrou um pico exotérmico adicional a 200-600 ° C (Fig. 6 b), que é devido à degradação térmica da própria glicose.

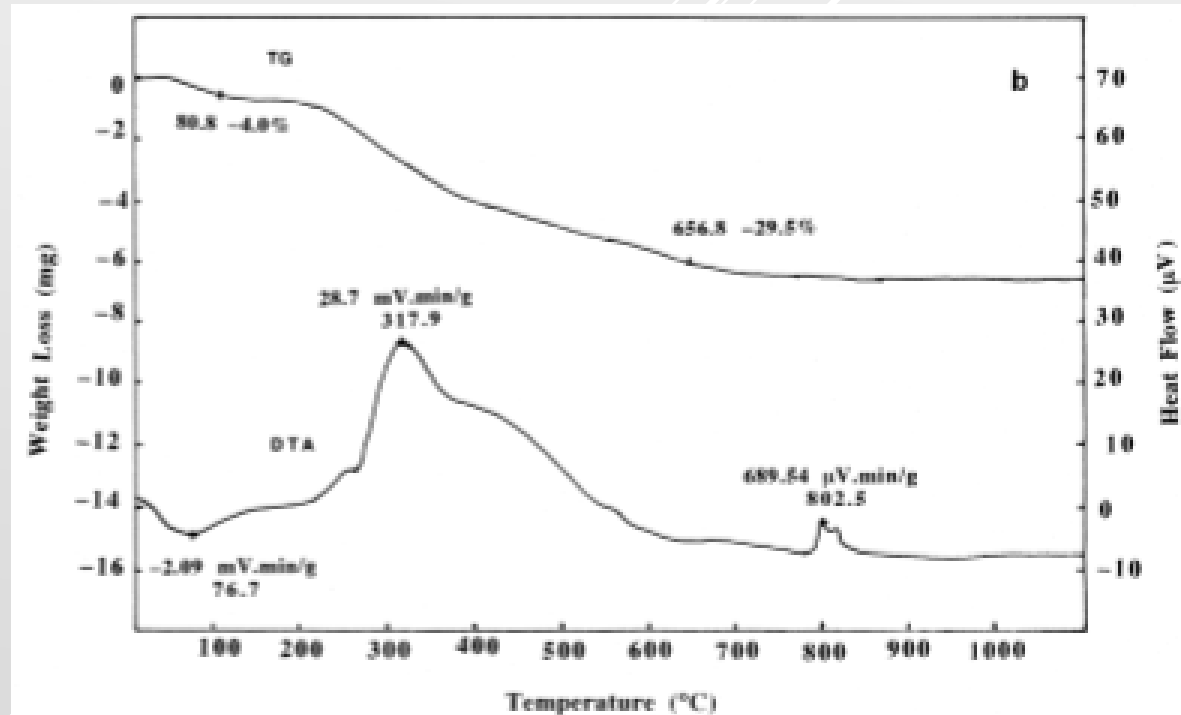
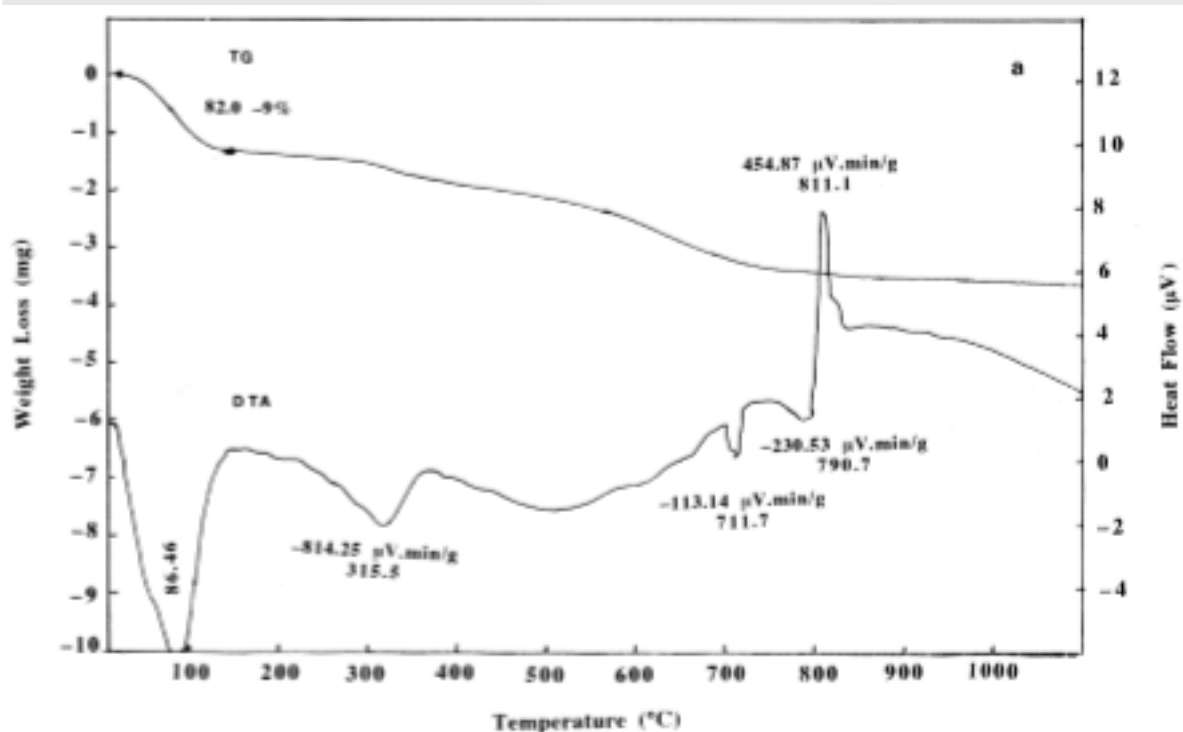


Fig. 6. Termogramas DTA / TG de (a) sepiolita castanha (malha 200); (b) sepiolita marrom tratada com suco de açúcar.

5 – CONCLUSÃO:

- Sepiolita é um agente descolorante e clarificante eficaz, principalmente quando comparado à Bentonita.
- A atividade descolorante da sepiolita marrom e bege aumentou conforme se aumentava a quantidade utilizada.
- Agora a sepiolita branca mostrou baixo efeito de descoloração devido ao alto conteúdo de dolomita.
- A sepiolita marrom apresentou a maior atividade com descoloração de 80% quando usada junto com sais de amônio quaternário.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Akay, Y., 1994. Removal of turbidity and color of sugar containing liquids by flocculation and filtration. M.Sc. thesis, Gazi University, Ankara.
- Bennet, M.C., 1982. The taloflockrtaloflate process for simultaneous decolorization and clarificač. tion of refinery liquor. In: Baikow, Y.E. Ed , Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 339–342.
- Daza, L., Mendioroz, S., Pajares, J.A., 1991. Mercury adsorption by sulfurized fibrous silicates. Ź. Clays Clay Miner. 39 1 , 14–21.
- Fukushima, Y., Shimosaka, K., 1987. Sepiolite deposit in central Anatolia. Summaries Proc. 6th Meeting of the European Clay Groups, Sevilla, pp. 226–228. Ź.
- ICUMSA, 1978. Method 4 official for the determination of color of sugar in solution. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, pp. 343–344.
- Inagahi, S., Fukushima, Y., Doi, H., Kamigaito, O., 1990. Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite. Clay Miner. 25, 99–105.
- Inukai, K., Miyawaki, R., Tomura, S., Shimosaka, K., Irkec , T., 1994. Purification of Turkish sepiolite through hydrochloric acid treatment. Appl. Clay Sci. 9, 11–29.
- Irkec , A.T., 1988. General geological setting and character of Turkish sepiolite deposits. Acta Miner. Petrogr. Szeged 29, 95–106. Ź.
- Novontony, C.S., 1985. Ion exchange. In: Chen, J.C.P. Ed , Cane Sugar Handbook. Wiley Interscience Publication, New York, pp. 591–598.
- Sarıkaya, Y., Bic ,er, N., Bic ,er, C., Ceylan, H., Bozdogan, I., 1987. Effect of heat activation on the ~ adsorptive properties of sepiolite having dolomite, 3rd National Clay Symp., 21–27 September, Ankara, pp. 221–227.
- Sugiura, M., Hayashi, H., Suzuki, T., 1991. Adsorption of ammonia by sepiolite in ambient air. Clay Sci. 8, 87–100. Ź.
- TSE, 1992. Bentonite as drilling fluid material TS 977 , Turkish Standardization Institute, Ankara.