

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE A PARTIR DE
SOLUÇÕES PROVENIENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RESFRIAMENTO
CONTROLADO**

Graciela de Amaral Merheb

SÃO CARLOS - SP

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE A PARTIR DE
SOLUÇÕES PROVENIENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RESFRIAMENTO
CONTROLADO**

Graciela de Amaral Merheb

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

SÃO CARLOS - SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M559ep

Merheb, Graciela de Amaral.

Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado / Graciela de Amaral Merheb. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

165 f.

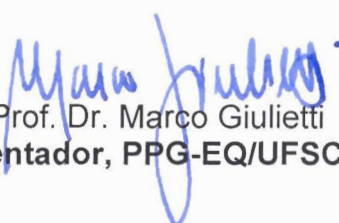
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Cristalização. 2. Sacarose. 3. Resfriamento. 4. Impurezas. 5. Cana-de-açúcar. I. Título.


CDD: 660.284298 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GRACIELA DE AMARAL MERHEB** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE JUNHO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marco Giulietti
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Wagner Aldeia
IPT



Prof Dr. Charles Dayan Farias de Jesus
DEDINI S/A Industrias de Base

DEDICATÓRIA

Ao meu querido esposo Eduardo pela paciência, compreensão e carinho para comigo durante a elaboração desta dissertação.
Às famílias Amaral e Merheb por terem me incentivado e apoiado a desenvolver o presente trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor doutor Marco Giulietti pela orientação, atenção e dedicação que tornaram possível a realização desse trabalho de mestrado.

Aos constituintes da Banca Examinadora, por terem aceitado o convite e disponibilizarem seu conhecimento para análise desta dissertação.

Ao técnico em química e colega de trabalho Nilton de Oliveira, pelas discussões técnicas, pesquisas, incentivo e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao professor Paulo Eduardo Mantelatto por ter me incentivado a estudar e a desenvolver o trabalho de mestrado em cristalização do açúcar.

À professora doutora Célia Maria Araújo Galvão pela atenção, amizade e orientação no desenvolvimento desta dissertação.

Aos colegas de trabalho do CTC: Professor Francisco Otávio Campelo Salviano, Professor Alberto Shintaku, Professor Doutor Daniel Ibraim Atala, Professor Doutor Marco Antonio de Castro e Souza, técnica em microbiologia Márcia Regina L. de Carvalho, técnico em química Dionísio Moreli Filho, técnico em elétrica Sérgio Chieranda, projetista Aldo Calligaris Neto e bibliotecária Kizzy França pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) pela oportunidade oferecida, em especial aos diretores de P&D Tadeu C. Andrade, Thomas B. Ritter e Francisco Paternostro Neto por investirem na formação de profissionais.

A todos os professores da PPGEQ-UFSCar que contribuíram com incentivos e orientações, em especial ao Prof. Dr. José Teixeira Freire, pela paciência e sabedoria.

Aos Professores doutores José Maria Correa Bueno (DEQ/UFSCAR) e Clélia Mara de Paula Marques (DQ/UFSCAR) por toda amizade, atenção e ajuda no desenvolvimento científico, e todos os colegas da PPGEQ-UFSCar pelo companheirismo e colaboração.

“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria e que adquire conhecimento. Porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata, e maior o seu lucro que o ouro mais fino.”

Paulo, v 3:13-14

RESUMO

O Brasil, hoje, é o principal produtor e exportador de açúcar do mundo. Foram produzidas na última safra 2008/2009, 31,5 milhões de toneladas de açúcar, das quais cerca de 60% foram exportadas, gerando ao país um domínio de 40% do mercado internacional. No entanto, o açúcar é um produto de relativa dificuldade para comercialização internacional, em razão de fortes restrições, como cotas, subsídios e barreiras técnicas, como a utilização do enxofre (insumo), para o branqueamento. Por isso, o desenvolvimento de uma tecnologia de produção de açúcar de melhor qualidade, com redução de custos e que não necessite de enxofre para o branqueamento seriam de grande interesse para o setor produtivo.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de açúcar e xarope de cana-de-açúcar por resfriamento controlado, através de uma planta laboratorial, com capacidade de produção de 1 kg de açúcar por batelada, instalada no laboratório de desenvolvimento industrial do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) em Piracicaba.

Os resultados quanto à redução de impurezas presentes inicialmente nos cristais de açúcar através da cristalização por resfriamento controlado foram: de 95% de cor; 85% de amido e 80% de dextrana. Para o xarope classificado como VVHP, as reduções obtidas nos cristais através da cristalização por resfriamento controlado foram: de 96% na cor do açúcar final (de 10.100 UI para 361 UI), de 98% na quantidade de cinzas condutimétricas, de 84% na quantidade de amido e de 52% na quantidade de dextrana.

A partir dos resultados obtidos, motivou-se a construção de uma unidade piloto através do scale-up do processo laboratorial, a ser implantada em uma unidade industrial.

Palavras-chave: Cristalização; sacarose; resfriamento controlado; açúcar; impurezas.

ABSTRACT

Today, Brazil is the major producer and exporter of sugar in the world. In the last harvest 2008/2009, 31.5 millions tons were produced, of which 60% were exported providing a 40% of international market share. However, sugar is a product that has commercial difficulties, due to the hard restrictions, such as rates, subsidizes and technical barriers like the use of sulfur (input) in laundering. Because of this, the development of a technology for the production of sugar with superior quality, less cost and without sulfur for the laundering would be of great interest for the productive sector.

The present work aims to study the process of crystallization of sucrose from sugar solutions of syrup and sugar cane by controlled cooling. A laboratory plant with production capacity of 1 kg of sugar per batch, installed in the laboratory of industrial development of the Sugarcane Technology Center (CTC) in Piracicaba was used for the present work.

The results regarding the reduction of impurities initially present in sugar crystals through crystallization by controlled cooling were: 95% in color, 85% in starch and 80% in dextran. For the syrup classified as VVHP, reductions obtained in crystals through crystallization by controlled cooling were: 96% of the final color of the sugar (from 10,100 IU to 361 IU), 98% in the amount of ash conductivity, 84% in the amount of starch and 52% in the amount of dextran.

Obtained the results led to the construction of a pilot plant by scaling the process that will be implemented in an industrial unit.

Keywords: Crystallization; sucrose; controlled cooling; sugar; impurities.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS	VI
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E PARCERIA UNIVERSIDADE-EMPRESA.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 PARCERIA UNIVERSIDADE - EMPRESA	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 LITERATURAS RELACIONADAS AO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇÚCAR DE CANA DE AÇÚCAR.....	5
2.1.1 <i>História do açúcar</i>	5
2.1.2 <i>Processo de produção do açúcar de cana de açúcar</i>	9
2.1.2.1 Processo de produção do açúcar cristal branco	9
2.1.2.2 Processo de produção do açúcar bruto (VHP e VVHP)	18
2.1.2.3 Processo de produção do açúcar orgânico	18
2.1.3 <i>Especificação do açúcar</i>	19
2.1.4 <i>Cristalização da sacarose</i>	23
2.1.4.1 Solubilidade, saturação e supersaturação	24
2.1.4.2 Nucleação	28
2.1.4.3 Crescimento dos cristais	35
2.1.4.4 Morfologia dos cristais de sacarose	46
2.1.4.5 Distribuição de tamanho dos cristais	52
2.1.4.6 Influência das impurezas da solução de cana de açúcar na cristalização da sacarose	60
2.1.5 <i>Técnicas de cristalização do açúcar</i>	65
2.1.5.1 Cristalização por cozimento	65
2.1.5.2 Cristalização por resfriamento	72
2.1.6 <i>Modelagem matemática de cristalizadores agitados</i>	83

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	88
3.1 MATERIAIS	88
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	92
3.2.1 <i>Preparo da suspensão alcoólica de açúcar</i>	92
3.2.2 <i>Ensaio de cristalização por resfriamento</i>	93
3.2.2.1 Condições experimentais	93
3.2.2.2 Procedimento experimental	93
3.3 METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DOS TAMANHOS MÉDIOS, MÍNIMOS E DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	96
3.3.1 <i>Determinação dos tamanhos médios (L_m) e mínimo dos cristais (L_n)</i>	96
3.3.2 <i>Determinação dos parâmetros cinéticos</i>	98
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
4.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	100
4.2 RENDIMENTOS DA CRISTALIZAÇÃO POR RESFRIAMENTO	103
4.3 TAMANHOS DOMINANTES DOS CRISTAIS NA DISTRIBUIÇÃO.....	109
4.4 VELOCIDADES DE CRESCIMENTO APARENTE, TAXAS DE NUCLEAÇÃO MÉDIA, MASSA DE CRISTAIS POR VOLUME DE SOLUÇÃO, A TAXA DE MASSA DEPOSITADA NO CRISTAL POR UNIDADE DE TEMPO E ÁREA E NÚMERO DE CRISTAIS FINAIS	124
4.5 PARÂMETROS CINÉTICOS	134
4.6 COMPARAÇÕES DOS TAMANHOS MÉDIO E MÍNIMO EXPERIMENTAIS COM OS CALCULADOS	139
4.7 TAMANHO MÉDIO DAS SEMENTES DA SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE AÇÚCAR	146
4.8 REMOÇÃO DE IMPUREZAS	147
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	154
BIBLIOGRAFIA	156
GLOSSÁRIO	167
ANEXO A: TABELAS DE FREQUÊNCIAS ACUMULADAS	171

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1:

Figura 1. 1: Centro de Tecnologia Canavieira.....	4
---	---

CAPÍTULO 2:

Figura 2. 1: Moinho de cana-de-açúcar - Minas Gerais (Rugendas) (TERRA BRASILEIRA, 2009); 2. Arroba de açúcar (pães-de-açúcar).....	7
Figura 2. 2: Principais segmentos do mercado interno brasileiro consumidores de açúcar (NEVES; CANEJERO; AMARAL, 2009).....	9
Figura 2. 3: Fluxograma ilustrativo do processo de produção do açúcar cristal branco. 1- Matéria-prima utilizada; 2-Recepção da matéria-prima; 3-Extração do caldo de cana; 4-Geração de energia; 5-Tratamento do caldo; 6-Concentração do caldo clarificado; 7-Cristalização; 8-Centrifugação do açúcar; 9-Secagem; 10-Ensaque, pesagem e armazenamento do açúcar.....	10
Figura 2. 4: Ilustração da limpeza da cana.	12
Figura 2. 5: Ilustração de um setor de moagem de cana-de-açúcar.....	13
Figura 2. 6: Bagaço produzido na extração do caldo de cana-de-açúcar	14
Figura 2. 7: Ilustração de um cozedor	16
Figura 2. 8: Representação esquemática da molécula de sacarose (POEL et al, 1998).	19
Figura 2. 9: Solubilidade da sacarose calculada pelas equações de Vavrincz (1962), Charles (1960), Benrath (1942) e Bubník et al (1995).....	25
Figura 2. 10: Curva de solubilidade da sacarose pura em água.....	27
Figura 2. 11: Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.	30
Figura 2. 12: Estrutura de superfície de crescimento do cristal (MYERSON, 2002).	36
Figura 2. 13: Velocidade de crescimento da face em função da supersaturação relativa pela teoria de BCF (MANTELATTO, 2005).	38
Figura 2. 14: Representação esquemática dos perfis de concentração durante o crescimento do cristal (MYERSON, 2002).....	39
Figura 2. 15: Interferograma holográfico de um cristal de sacarose crescendo em solução pura de sacarose. Visão da espessura da camada limite laminar, que é maior no lado direito do cristal onde a velocidade de crescimento é maior (POEL et al., 1998 apud MANTELATTO, 2005).	42

Figura 2. 16: Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (POEL et al., 1998).....	47
Figura 2. 17: Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S, baseado no modelo de crescimento de cristais – PBCs (POEL et al., 1998).....	47
Figura 2. 18: Morfologia do cristal de sacarose (MANTELATTO, 2005).	48
Figura 2. 19: Efeito da temperatura e da supersaturação na morfologia dos cristais Aquilano et al. (1990).	49
Figura 2. 20: Aglomerado de cristais de sacarose (CTC, 2006).....	49
Figura 2. 21: Cristais gêmeos tipo 1, de ocorrência mais comum na cristalização de sacarose (POEL et al., 1998).	51
Figura 2. 22: Comparação entre a taxa de nucleação de um cristal simples e cristais gêmeos.	52
Figura 2. 23: Distribuição acumulativa do tamanho dos cristais.....	55
Figura 2. 24: Distribuição diferencial de tamanho dos cristais.	55
Figura 2. 25: Densidade populacional dos cristais.	56
Figura 2. 26: Curva do coeficiente de saturação em função da quantidade de não-açúcares (POEL et al., 1998)	62
Figura 2. 27: Inclusão de licor-mãe em um cristal de sacarose de cana (MANTELATTO, 2005)	64
Figura 2. 28: Cozedor. 1 – tubo central; 2 – calandra; 3 – entrada de vapor; 4 – saída de vapor; 5 – saída de condensado; 6 – saída de massa cozida; 7 – agitador; 8 – bicos; 9 – separador de arraste; 10 – visores de vidro; 11 – quebra vácuo; 12 – alimentação de xarope (HUGOT, 1969)	66
Figura 2. 29: Conjunto de cozedores.	66
Figura 2. 30: Cristalização por evaporação à vácuo, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).....	68
Figura 2. 31: Ilustração esquemática de uma das formas de se realizar o método de esgotamento com 3 massas cozidas.	70
Figura 2. 32: Trajeto da massa dentro do vácuo contínuo.....	71
Figura 2. 33: Comparação entre os tipos de resfriamento realizados a pressão atmosférica em relação a supersaturação e a temperatura da solução (VAN ROSMALEN et al., 2004).	73
Figura 2. 34: Cristalização por resfriamento controlado, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).....	74

Figura 2. 35: Comparação das curvas de resfriamento. 1-resfriamento forçado; 2-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 3; 3-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 4.....	78
--	----

CAPÍTULO 3:

Figura 3. 1: Cristalizador de bancada utilizado.....	89
Figura 3. 2: Componentes internos do cristalizador: 1- agitador naval, 2- lâmpada para a visualização dos cristais, 3- serpentina elétrica.....	89
Figura 3. 3: Banho para resfriamento e PLC (SMAR).....	90
Figura 3. 4: Esquema do funcionamento do sistema de circulação da água e controle do resfriamento.....	91
Figura 3. 5: Centrífuga de laboratório tipo cesto.....	91
Figura 3. 6: Parte 1 - Concentração da solução; Parte 2 – Aquecimento da solução acima da temperatura de saturação; Parte 3 – Solução sem núcleos presentes.	94
Figura 3. 7: Velocidade linear de resfriamento versus velocidade cúbica de resfriamento (Açúcar VVHP, Brix = 82,1°, $V_r = 12^\circ\text{C/h}$).....	95
Figura 3. 8: Parte 1 – Início do processo (injeção dos cristais); Parte 2 – Final do processo. .	95
Figura 3. 9: Ajuste z para Distribuição Granulométrica (Açúcar orgânico XHP, Brix = 78,5°, $V_r = 6^\circ\text{C/min}$).....	98
Figura 3. 10: Ajuste linear proposto para a amostra do açúcar PP45.....	99

CAPÍTULO 4:

Figura 4. 1: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 78,5°Brix)	109
Figura 4. 2: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 80°Brix)	109
Figura 4. 3: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 82°Brix)	110
Figura 4. 4: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 78,5°Brix)...	110
Figura 4. 5: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 80°Brix).....	111
Figura 4. 6: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 82°Brix).....	111
Figura 4. 7: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 78,5°Brix).....	112
Figura 4. 8: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 80°Brix).....	112
Figura 4. 9: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 82°Brix).....	112
Figura 4. 10: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 78,5°Brix).....	113

Figura 4. 11: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 80°Brix).....	113
Figura 4. 12: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 82°Brix).....	114
Figura 4. 13: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 80°Brix). 114	
Figura 4. 14: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 82°Brix). 115	
Figura 4. 15: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 84°Brix). 115	
Figura 4. 16: Ajuste de z (Açúcar PP45, 82°Brix).....	121
Figura 4. 17: Ajuste de z (Açúcar orgânico, 78,5°Brix)	121
Figura 4. 18: Ajuste de z (Açúcar VHP, 78,5°Brix)	122
Figura 4. 19: Ajuste de z (Açúcar VVHP, 80°Brix)	122
Figura 4. 20: Ajuste de z (Xarope de VVHP, 84°Brix)	123
Figura 4. 21: Velocidade de crescimento linear do cristal (G) versus taxa de nucleação média (dN/dt).....	128
Figura 4. 22: Número de cristais finais versus número de cristais semeados.	130
Figura 4. 23: Número de cristais finais versus número de cristais semeados na velocidade linear e na velocidade cúbica (açúcar VVHP).	131
Figura 4. 24: Número de cristais finais versus número de cristais semeados na rampa linear e na rampa cúbica (açúcar VHP).	131
Figura 4. 25: Massa de cristais por volume de solução.	132
Figura 4. 26: Taxa de sacarose depositada no cristal por unidade de tempo e área R_G	133
Figura 4. 27: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar PP45.....	134
Figura 4. 28: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar orgânico.	135
Figura 4. 29: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar VVHP.	135
Figura 4. 30: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar VHP.	136
Figura 4. 31: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o xarope de VVHP.	136
Figura 4. 32: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar PP-45.	140
Figura 4. 33: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar orgânico.	141

Figura 4. 34: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar VVHP.	141
Figura 4. 35: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar VHP.	142
Figura 4. 36: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o xarope de VVHP.	142
Figura 4. 37: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – equação proposta para o açúcar PP-45.	143
Figura 4. 38: Comparação dos tamanhos mínimos experimentais com os calculados.	144
Figura 4. 39: Comparação dos tamanhos médios experimentais com os calculados.	146
Figura 4. 40: Distribuição do tamanho de partícula na solução alcoólica de açúcar.	147
Figura 4. 41: Quantidade de dextrana removida do açúcar PP45 na cristalização com velocidade cúbica de resfriamento.	151
Figura 4. 42: Redução da quantidade de cinzas condutimétricas presentes no açúcar orgânico após cristalização por velocidade cúbica de resfriamento.	151
Figura 4. 43: Diminuição de cor do açúcar VVHP após cristalização por resfriamento.	152
Figura 4. 44: Diminuição de cor do açúcar do xarope de VVHP após cristalização por velocidade cúbica de resfriamento.	153

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2:

Tabela 2. 1: Composição (%) média da planta de cana-de-açúcar	11
Tabela 2. 2: Principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar	11
Tabela 2. 3: Especificação do açúcar para a safra 09/10 – Análises Classificatórias (COPERSUCAR, 2008).....	20
Tabela 2. 4: Valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose (R_G) encontrados na literatura (MANTELATTO, 2005).	45
Tabela 2. 5: Condições de trabalho da planta piloto (VACCARI et al., 1988).....	79
Tabela 2. 6: Polissacarídeos presentes nos processos de cana e beterraba (GODSHALL et al., 2002).	81
Tabela 2. 7: Cores dos caldos processados de cana e de beterraba (GODSHALL et al., 2002).	81
Tabela 2. 8: Resultados das soluções de caldo testadas pela técnica de cristalização por resfriamento.....	82

CAPÍTULO 3:

Tabela 3. 1: Características dos materiais utilizados nos ensaios de cristalização.....	88
Tabela 3. 2: Peneiras utilizadas na análise granulométrica (norma ABNT e correspondente abertura).....	97

CAPÍTULO 4:

Tabela 4. 1: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar PP45.	101
Tabela 4. 2: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar orgânico.....	101
Tabela 4. 3: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP.....	102
Tabela 4. 4: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VHP.....	102

Tabela 4. 5: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do xarope de VVHP.	103
Tabela 4. 6: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar PP45.	104
Tabela 4. 7: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar orgânico.	104
Tabela 4. 8: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar VVHP.	105
Tabela 4. 9: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar VHP.	105
Tabela 4. 10: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do xarope de VVHP.	106
Tabela 4. 11: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar PP45.	106
Tabela 4. 12: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar orgânico.	107
Tabela 4. 13: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP.	107
Tabela 4. 14: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar VHP.	107
Tabela 4. 15: Rendimentos da cristalização por resfriamento do xarope de VVHP.	108
Tabela 4. 16: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar PP45 para um intervalo de confiança de 99,5%.	116
Tabela 4. 17: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar orgânico para um intervalo de confiança de 99,5%.	117
Tabela 4. 18: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%.	118
Tabela 4. 19: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar VHP para um intervalo de confiança de 99,5%.	119
Tabela 4. 20: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o xarope de VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%.	120
Tabela 4. 21: Velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média e de deposição de sacarose nos cristais por unidade de tempo e área (açúcares PP45, açúcar orgânico e açúcar VVHP).	125
Tabela 4. 22: Velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média e de deposição de sacarose nos cristais por unidade de tempo e área (açúcar VHP e xarope de VVHP).	126
Tabela 4. 23: Número de cristais iniciais (semeados) e tamanhos médios iniciais dos cristais reais.	127
Tabela 4. 24: Parâmetro cinético n/g para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5 %.	137

Tabela 4. 25: Parâmetro cinético A para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%.....	137
Tabela 4. 26: Parâmetro cinético B_N para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%.....	138
Tabela 4. 27: Parâmetro cinético $k_N / k_g^{n/g}$ para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5 %.....	138
Tabela 4. 28: Parâmetros cinéticos da rampa linear em comparação com a rampa cúbica empregada.....	139
Tabela 4. 29: Remoção de impurezas do açúcar PP45 através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.....	148
Tabela 4. 30: Remoção de impurezas do açúcar orgânico através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.....	148
Tabela 4. 31: Remoção de impurezas do açúcar VVHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.....	149
Tabela 4. 32: Remoção de impurezas do açúcar VHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.....	149
Tabela 4. 33: Remoção de impurezas do xarope de VVHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.....	150

ANEXO A:

Tabela A. 1: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar PP45.....	171
Tabela A. 2: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar orgânico.....	172
Tabela A. 3: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VVHP.....	173
Tabela A. 4: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VHP.....	174
Tabela A. 5: Freqüências acumuladas dos ensaios com o xarope de VVHP.....	175

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Parâmetro cinético
A^*	Constante de Arrhenius
A_C	Área superficial do cristal
B_N	Parâmetro do cristalizador
c	Concentração da solução supersaturada
c_B	Concentração da solução <i>bulk</i>
c_i	Concentração da solução na interface
c^*	Concentração da solução saturada
C_S	Massa de cristais por volume de solução, em kg/m ³
D	Coefficiente de difusão
dL/dt	Taxa de crescimento aparente
dN/dt	Taxa de nucleação média
E_G	Energia de ativação
$f(L)$	Função normalizada no intervalo entre zero e infinito
$f(z_n)$	Função que expressa o tamanho mínimo da amostra.
G	Velocidade de crescimento aparente
g	Ordem de crescimento
J	Taxa de nucleação
j	Expoente que representa os diferentes fenômenos da cristalização
$J(t)$	Quantidade de cristais estáveis formados por unidade de volume e unidade de tempo
k	Constante de Boltzmann
K_A	Constante complexa dependente da temperatura
k_d	Constante de difusão
K_g	Constante de crescimento
k_g	Constante de crescimento aparente
k_i	Constante da incorporação das partículas no retículo cristalino
K_L	Constante da lei linear

k_N	Constante de nucleação
k'_N	Constante de nucleação que não sofre grande influência da agitação
k''_N	Constante de nucleação que pode ou não variar com a agitação
K_P	Constante da lei parabólica
l	Dimensão linear dos cristais
L_C	Tamanho do cristal
\dot{L}	Velocidade aparente de crescimento do cristal
L	Dimensão característica do cristal (tamanho)
L_m	Tamanho médio do cristal
L_n	Tamanho mínimo de cristais
$M(L)$	Distribuição cumulativa de tamanhos
$M'(L)$	Distribuição diferencial de tamanhos
m_C	Concentração da suspensão
n	Expoente cinético da nucleação
$n(L)$	Densidade populacional dos cristais de tamanho L
N_C	Número de cristais totais
n^0	Densidade populacional dos núcleos
\bar{n}	Densidade populacional em relação a todo volume
Pr	Número de Prandtl
$q_{sat,p}$	Coefficiente ou grau de solubilidade da sacarose pura
$q_{sat,i}$	Coefficiente de solubilidade de uma solução impura
$q_{NS/W}$	Quantidade de não-açúcares em água (g/g) em uma solução saturada de sacarose
R	Velocidade de crescimento da face
Re	Número de Reynolds
r_{cr}	Raio crítico
R_G	Taxa de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t_C	Tempo de residência dentro de um cristalizador contínuo

$-\dot{T}$	Velocidade de resfriamento (supersaturação) instantânea
T	Temperatura em °C
t	Tempo
t_b	Tempo de batelada
V	Volume do cristalizador
V_M	Volume de cada molécula
V_r	Velocidade de resfriamento
\dot{V}	Vazão volumétrica
W	Taxa de agitação (rpm)
w_W	Gramas de água/100 g
w_S	Massa de sacarose em gramas por 100g
$w_{S,CCST}$	Solubilidade da sacarose obtida de caldo concentrado sem tratamento
$w_{S,M}$	Solubilidade do mel efluente da primeira cristalização
y	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação
y_p	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação para solução pura
y_{NS}	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação para solução impura
y_{sat}	Coeficiente de saturação
z	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho do cristal e o tamanho médio dos cristais
z_n	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho mínimo e médio do cristal
Δc	Supersaturação absoluta
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔG_c	Energia de livre de Gibbs crítica
ΔG_{sup}	Energia necessária para criar a superfície do cristal
ΔG_v	Diminuição da mobilidade das moléculas que se agregam ao cristal.

Siglas:

A.C.	Antes de Cristo
APPCC	Análise dos perigos e pontos críticos de controle
BPF	Boas práticas de fabricação
CSD	Crystal size distribution
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
D.C.	Depois de Cristo
DTC	Distribuição de tamanhos dos cristais
ICUMSA	<i>International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis</i> (Comissão Internacional para Uniformização dos Métodos de Análise de Açúcar)
°INPM	Porcentagem de álcool em peso ou grau alcoólico
PBC	Periodic Bond Chains
PLC	Programmable logic controller
PP45	50 kg de açúcar refinado granulado com cor ≤ 45 , em saco de polipropileno com revestimento de polietileno
2G	Açúcar Tipo 2 com granulometria controlada (Tipo 2G)
VHP	Very High Polarization
VVHP	Very, Very High Polarization

Letras Gregas:

$\Delta\mu$	Energia livre da transição de uma molécula
γ	Energia de superfície específica
δ	Espessura da camada limite
α	Fator de forma volumétrico
β	Fator de forma de área
ρ	Densidade da solução
ρ_c	Densidade do cristal
σ	Supersaturação relativa
σ_1	Supersaturação relativa referente ao ponto supersaturação onde a velocidade de crescimento deixará de ser parabólica para se tornar linear.
v	Velocidade relativa entre cristal e solução
η	Viscosidade dinâmica

CAPÍTULO 1: Introdução, Objetivos e Parceria universidade-empresa

1.1 Introdução

A longa história da produção de açúcar traz memórias dos tempos em que a cristalização era exclusivamente controlada pelo “mestre cozedor”, título esse adquirido com prestígio pelos homens, que após vários anos de observação do sistema de produção de açúcar, entendiam todo o comportamento da massa cozida. Muitas décadas passaram sem que houvesse nenhuma mudança no processo da cristalização. Foi somente na metade do século passado que se observam significativos avanços tecnológicos no processo de produção de açúcar (ROZSA, 2008).

No entanto, mesmo com esses avanços tecnológicos, o processo de produção de açúcar nos dias de hoje ainda enfrenta problemas na produção, como inclusão de cor e impurezas nos cristais, resultando em custos com enzimas e outros compostos químicos de forma a manter o produto nas especificações de mercado.

Dentre todas as etapas do processo de produção de açúcar atual, a cristalização pode ser considerada a “chave” para obtenção de um açúcar de qualidade, pois sendo uma das últimas operações na produção de substâncias cristalinas, ela afeta diretamente a pureza dos produtos, além de poder evitar ou diminuir propriedades indesejáveis nesses, como: empedramento, retenção demasiada de umidade e altas perdas de material devido à formação de pó (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

O processo de cristalização se desenvolve por dois mecanismos simultâneos principais: a nucleação e o crescimento dos cristais, que juntos com fenômenos secundários vão gerar a distribuição granulométrica dos cristais, caracterizada por um tamanho médio e sua dispersão (DERENZO, 2003).

Neste sentido, muito vem se estudando a respeito do processo de cristalização do açúcar, de forma a identificar lacunas existentes na produção atual de açúcar (cristalização por evaporação a vácuo), que permitam ser preenchidas de modo a garantir um ótimo controle de produção, um menor consumo de energia e uma maior uniformidade dos cristais.

O primeiro passo no desenvolvimento deste trabalho foi comparar as operações de cristalização: evaporação a vácuo (operação atual de cristalização nas usinas sucroalcoleiras brasileiras) e resfriamento, para verificar o que cada técnica favorecia ou desfavorecia o processo de cristalização da sacarose.

A cristalização por evaporação a vácuo, empregada atualmente, tem como principal dificuldade a garantia da qualidade do produto final, sendo assim, buscou-se dentre as operações que, comparadas a etapa atual, tinha o seu diferencial na obtenção do produto final.

A literatura (VACCARI et al., 2005 e MANTELATTO, 2005) indica que o emprego da cristalização por resfriamento controlado da sacarose, resulta em cristais melhor formados e com menor quantidade de impurezas presentes.

Esses autores realizaram estudos da cinética de resfriamento da sacarose de cana de açúcar e de beterraba visando a remoção de impurezas dos cristais finais. Foram variadas as concentrações, as purezas das soluções e as rampas lineares de resfriamento. No entanto, esses estudos não foram dirigidos no sentido de se evitar o aparecimento de novos cristais na solução.

Tendo em vista o número de cristais finais o mais próximo possível do número de cristais iniciais (controle da nucleação), no caso de processos que envolvem semeadura, como forma de garantir à produção de açúcar atual um rendimento de processo previamente determinado, deve-se manter a supersaturação da solução constante. Para isso, pode-se empregar a velocidade de resfriamento cúbica (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Dessa forma, este trabalho foi direcionado para o estudo da cinética da cristalização por resfriamento da sacarose de cana-de-açúcar empregando velocidades de resfriamento cúbicas.

O método empregado foi o de NÝVLT, tanto para a previsão do tamanho médio dos cristais como para a obtenção dos parâmetros cinéticos. A opção de se trabalhar com esse método é que é robusto, simples e de fácil implementação. No entanto, esse método quando aplicado na determinação dos parâmetros cinéticos é bastante trabalhoso, necessitando de um número razoável de experimentos para se garantir a confiabilidade dos dados (MANTELATTO, 2005).

Para execução do trabalho foi realizada uma busca bibliográfica sobre os principais assuntos relativos à cristalização, apresentados no Capítulo 2. O Capítulo 3 descreve o sistema de cristalização em batelada por resfriamento com o emprego da metodologia citada. Os resultados dos ensaios são apresentados no Capítulo 4, e no capítulo 5 as conclusões e sugestões para a continuidade deste trabalho.

1.2 Objetivos

Visando contribuir para solucionar os problemas encontrados no processo de produção de açúcar atual, o objetivo do trabalho proposto foi obter um melhor controle de granulometria (coeficiente de variação em torno de 30%), cristais de açúcar com 50% a menos impurezas em sua composição em relação ao açúcar final obtido no processo tradicional, sem inclusão de mel e sem formação de caramelos, através do estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado.

1.3 Parceria Universidade - Empresa

O presente trabalho de mestrado foi realizado nos laboratórios de desenvolvimento industrial do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) em Piracicaba.

O CTC sucede ao Centro de Tecnologia Copersucar, tradicional centro de pesquisa mantido pela Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo - COPERSUCAR Ltda.

O Centro de Tecnologia Canavieira (Figura 1. 1) foi criado em agosto de 2004 com o objetivo de realizar pesquisa e desenvolvimento em novas tecnologias para aplicação nas atividades agrícolas, logísticas e industriais dos setores canavieiro e sucroalcooleiro e desenvolver novas variedades de cana-de-açúcar.



Figura 1. 1: Centro de Tecnologia Canavieira.

O CTC conta atualmente com 182 unidades associadas, responsáveis por 60% da cana-de-açúcar produzida no Brasil. São usinas de açúcar e álcool, destilarias, companhias energéticas e associações de fornecedores de cana-de-açúcar de diversas regiões brasileiras que confiam no trabalho desenvolvido pelo CTC e apóiam o desenvolvimento sustentável do setor.

CAPÍTULO 2: Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão abordadas as literaturas relacionadas ao processo de produção de açúcar, os princípios teóricos básicos referentes à cristalização da sacarose e os principais fatores que exercem influência no sistema sacarose-água.

2.1 Literaturas relacionadas ao processo de produção do açúcar de cana de açúcar

2.1.1 História do açúcar

Açúcar proveniente da cana de açúcar

A origem provável da cana-de-açúcar data de 6 mil anos A.C. em regiões próximas à Índia. Os persas aparecem como pioneiros no desenvolvimento das técnicas de produção de açúcar na forma cristalizada. Eles obtiveram, por muitos séculos, os cristais grandes de sacarose através de tecnologia simples que consistia em uma simples drenagem do mel, sob a ação da gravidade (MUSEU DO AÇÚCAR, 2009).

Na antiguidade o açúcar não passava de uma especiaria exótica, sendo utilizada apenas como tempero ou remédio. O preparo de alimentos adocicados era feito com mel de abelhas. O termo sânscrito *sarkara* deu origem a todas as versões da palavra açúcar nas línguas indo-européias: *sukkar* em árabe, *saccharum* em latim, *zucchero* em italiano, *seker* em turco, *zucker* em alemão, *sugar* em inglês (COPERSUCAR, 2009).

No Museu do Açúcar (2009), encontra-se registrado que em 1319 D.C. o açúcar estava disponível em Londres a “*dois xelins uma libra*”, que equivale a US\$ 100 por quilo aos preços de hoje, de modo que o açúcar era um produto de muito luxo. Com o descobrimento da América, o açúcar produzido pela rápida introdução da cana-de-açúcar

nesse novo continente, ainda sob condições pouco desenvolvidas, passou a ser uma mercadoria acessível a todas as camadas sociais.

Apesar do desenvolvimento das técnicas para produção de açúcar pelos europeus no século XVI, foi somente no século XIX, com a introdução da máquina a vapor, da evaporação a vácuo e das centrífugas, como reflexo dos avanços apresentados pela Revolução Industrial, que a produção comercial de açúcar experimentou notáveis desenvolvimentos tecnológicos.

Mas, mesmo com o desenvolvimento tecnológico desenvolvido durante o século XIX, o processo de produção de açúcar continuava a ser totalmente controlado por operadores (ROZSA, 2008). Somente na metade do século XX algumas ferramentas de controle de processo surgiram, tais como sondas de condutividade, refratômetros, entre outros.

No entanto, atualmente, mesmo com as novas ferramentas de instrumentação, o processo de fabricação de açúcar ainda é deficiente. Além do controle de processo estar ainda bastante ligado à experiência dos mestres cozedores, utiliza-se tratamentos químicos para a purificação do caldo (sulfitação, carbonatação, fosfatação, ...), o que impacta diretamente no meio ambiente e no aumento da manutenção dos equipamentos.

Muitos estudos têm sido realizados com a intenção de desenvolver outra rota de produção de açúcar, que torne o processo mais controlado, menos agressivo ao meio ambiente e com um menor consumo de energia. Podemos citar os estudos de Mantovani e Vaccari (1992), Vaccari et al. (2005) e Mantelatto (2005).

Expansão da agroindústria açucareira no Brasil

Com a introdução da cultura da cana de açúcar no Brasil, por volta de 1584 já havia cerca de 115 engenhos, funcionando graças ao esforço de 10 000 escravos, que produziam mais de 200.000 arrobas de açúcar por ano, cerca de 3000 toneladas, ou seja a cultura havia encontrado condições favoráveis ao seu desenvolvimento (GUARANI, 2009).



Figura 2. 1: Moinho de cana-de-açúcar - Minas Gerais (Rugendas) (TERRA BRASILEIRA, 2009); **2.** Arroba de açúcar (pães-de-açúcar).

No século XVII, durante o período colonial, a indústria do açúcar teve um grande desenvolvimento. Os holandeses portadores de tecnologia de ponta nessa época deram um grande impulso à fabricação do açúcar. As melhores condições de clima e solo do nordeste brasileiro e a maior proximidade com o continente europeu favoreceram o desenvolvimento do açúcar naquela região.

No século XVIII, a indústria açucareira brasileira declinou decorrente do interesse dos paulistas e mineiros pela mineração, dos problemas político-sociais causados pela invasão estrangeira e principalmente, porque os holandeses, expulsos do Brasil, imigraram para o Suriname e às Antilhas, constituindo fortes concorrentes aos produtores brasileiros.

Devido ao crescimento da indústria de açúcar de beterraba (século XIX), o interesse brasileiro pela cultura do café (século XX) e as grandes guerras mundiais (século XX) a produção de açúcar no Brasil, nestes últimos séculos, passou por diversas fases de desenvolvimento, com altos e baixos.

Na busca de novas fontes de energia como alternativa à crise do petróleo na década de 70, o governo brasileiro passou a investir grandes quantias no cultivo da cana-de-açúcar a fim de se obter o álcool a partir da fermentação da sacarose. Com isso, o setor sucroalcooleiro se viu beneficiado devido a investimentos na modernização dos engenhos, compra de novos equipamentos, melhoria do processo, etc.

Entre o final da década de 1970 e a primeira metade da década de 1990, as exportações brasileiras de açúcar representavam cerca de 8% do total mundial (STALDER, 1997). A partir de então, o país foi favorecido pelo efeito de diversas transformações em sua estrutura de mercado, entre as quais, o Proálcool, a abertura comercial, a desregulamentação estatal e as políticas cambial e antinflacionária, principalmente o Plano Real. Além disso, os preços do açúcar no mercado internacional estiveram favoráveis e houve o fim do acordo bilateral entre a antiga URSS e Cuba, que favoreceu a oferta brasileira no antigo bloco socialista. Assim, a partir de 1995, o Brasil aumentou sua participação no mercado mundial e se consolidou como o principal exportador da *commodity* (SILVEIRA, 2004).

Atualmente Brasil, Índia e Estados Unidos da América são responsáveis por 40% da produção de açúcar mundial, sendo o Brasil o maior produtor (NEVES; CANEJERO; AMARAL, 2009). A produção de açúcar brasileiro na última safra (08/09), segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2009), foi de 31.504.983 milhões de toneladas.

Hoje, 67% da produção é destinada a exportação e 33% ao mercado interno. Os principais segmentos do mercado interno brasileiro podem ser vistos na Figura 2. 2.

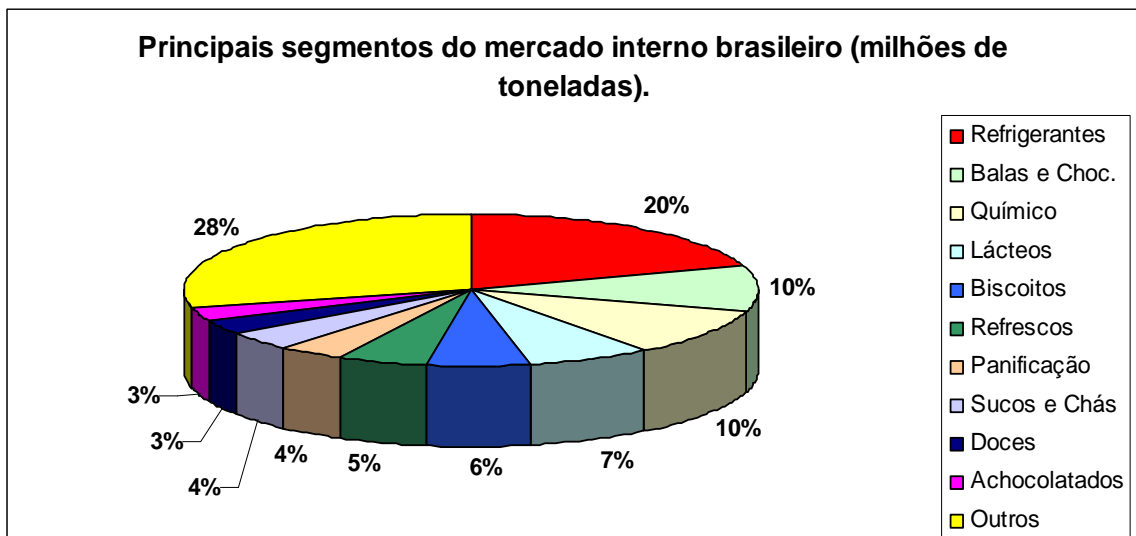


Figura 2. 2: Principais segmentos do mercado interno brasileiro consumidores de açúcar (NEVES; CANEJERO; AMARAL, 2009).

2.1.2 Processo de produção do açúcar de cana de açúcar

O processo de produção do açúcar cristal branco brasileiro (COPERSUCAR, 2009), será descrito a seguir na sua totalidade, porém de forma sucinta. Os processos de fabricação do açúcar bruto e orgânico serão comparados com o processo anteriormente citado, para que possamos identificar as diferentes etapas entre eles.

2.1.2.1 Processo de produção do açúcar cristal branco

A Figura 2. 3 mostra um fluxograma ilustrativo do processo de produção de açúcar cristal branco. As etapas citadas na Figura 2. 3 serão posteriormente descritas.

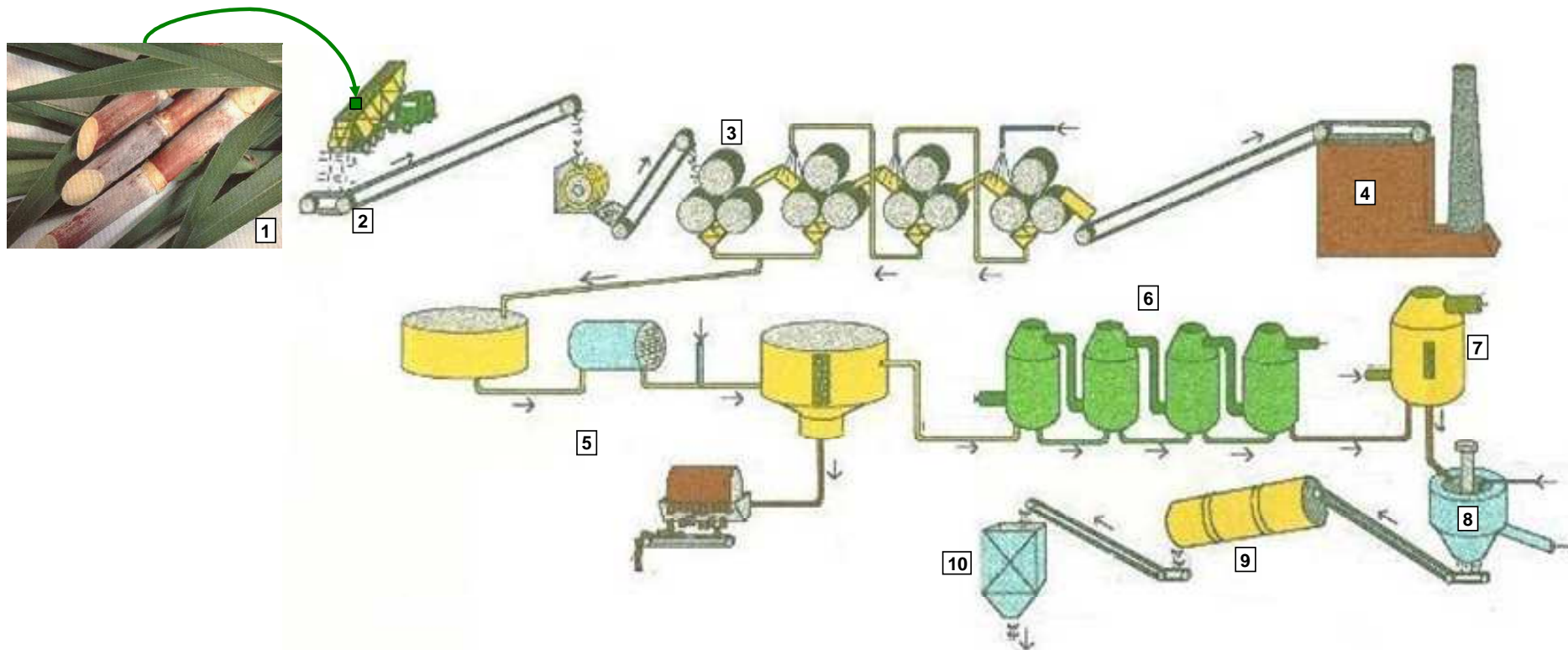


Figura 2. 3: Fluxograma ilustrativo do processo de produção do açúcar cristal branco. 1-Matéria-prima utilizada; 2-Recepção da matéria-prima; 3-Extração do caldo de cana; 4-Geração de energia; 5-Tratamento do caldo; 6-Concentração do caldo clarificado; 7-Cristalização; 8-Centrifugação do açúcar; 9-Secagem; 10-Ensaque, pesagem e armazenamento do açúcar.

a) Matéria-prima utilizada

No Brasil o açúcar é produzido a partir da cana-de-açúcar. Ele é produzido e armazenado pela própria planta, cabendo à indústria realizar sua extração e purificação.

A cana pertence à família das gramíneas, gênero *saccharum*. A composição média da cana pode ser encontrada na Tabela 2.1 e na Tabela 2.2 a distribuição dos vários constituintes dessa matéria-prima (COPERSUCAR, 2009).

Tabela 2. 1: Composição (%) média da planta de cana-de-açúcar

COMPOSIÇÃO	TEOR
Água	65 - 75
Açúcares	11 - 18
Fibras	8 - 14
Sólidos solúveis	12 - 23

Tabela 2. 2: Principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar

CONSTITUINTES	SÓLIDOS SOLÚVEIS (%)
Açúcares	75 a 93
Sacarose	70 a 91
Glicose	2 a 4
Frutose	2 a 4
Sais	3,0 a 5,0
de ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
de ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,6
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes	3 a 5

b) Recepção da matéria-prima

O transporte da cana até a usina, no Brasil, é predominantemente do tipo rodoviário, com o emprego de caminhões que carregam cana inteira (colheita manual) ou picada em toletes de 20 cm a 25 cm (colheita mecânica). Os caminhões são pesados antes e após o descarregamento, obtendo-se o peso real da cana pela diferença entre as duas medidas. Algumas cargas são aleatoriamente selecionadas e amostradas, para posterior determinação, em laboratório, do teor de sacarose na matéria-prima. O objetivo da pesagem é possibilitar o controle agrícola, o pagamento do transporte, o controle de moagem, o cálculo do rendimento industrial e, juntamente com o teor de sacarose na cana, efetuar o pagamento da mesma.

O primeiro equipamento que recebe as cargas de cana trazidas pelos caminhões é chamado de mesa alimentadora. Esse equipamento recebe, limpa (Figura 2. 4), prepara e transfere a cana a uma ou mais esteiras metálicas que conduzem essa matéria-prima até as moendas.



Figura 2. 4: Ilustração da limpeza da cana.

c) Extração do caldo de cana

Em escala industrial existem dois processos de extração: a moagem e a difusão.

A moagem (Figura 2. 5) é um processo estritamente volumétrico e consiste em deslocar o caldo contido na cana. Esse deslocamento é conseguido fazendo a cana passar entre três rolos, submetidos a determinada pressão e rotação. Assim, extraem-se cerca de 93% do caldo de cana, que será utilizado para produzir açúcar. O bagaço produzido nessa etapa é usado como combustível nas caldeiras (JESUS, 2004).

O outro processo de extração da sacarose da cana é por difusão, processo ainda pouco utilizado no Brasil. A diferença básica entre os dois processos reside na maneira de separar o caldo da fibra. Nesta separação, o difusor realiza duas operações:

- Difusão: separação por osmose, relativa apenas às células não rompidas da cana, aproximadamente 3%;
- Lixiviação: arraste sucessivo da sacarose e das impurezas contidas nas células abertas pela água.



Figura 2. 5: Ilustração de um setor de moagem de cana-de-açúcar.

d) Geração de energia

Após a extração do caldo, obtém-se o material denominado bagaço (Figura 2. 6), constituído de fibra (46%), água (50%) e sólidos dissolvidos (4%). A quantidade de bagaço obtida varia de 240 kg a 280 kg de bagaço por tonelada de cana, e o açúcar nele contido representa uma das perdas do processo.

O bagaço alimentará as caldeiras, onde é queimado, e a energia liberada transforma água em vapor. O vapor gerado nesses equipamentos, com pressão média de 18-21kgf/cm² (caldeiras modernas já operam com pressões entre 40 e 100 kgf/cm²), é utilizado no acionamento das turbinas a vapor onde ocorrerá a transformação da energia térmica em energia mecânica. Estas turbinas são responsáveis pelo acionamento dos picadores, desfibradores, moendas e etc., bem como pelo acionamento dos geradores para a produção da energia elétrica necessária nos vários setores da indústria.

O vapor liberado por estas turbinas é de baixa pressão (1,3 - 1,7 kgf/cm²), denominado de vapor de escape, que é reaproveitado como a energia básica necessária no processo de fabricação de açúcar e de álcool.



Figura 2. 6: Bagaço produzido na extração do caldo de cana-de-açúcar

e) Tratamento do caldo

O caldo de cana obtido no processo de extração apresenta quantidade e qualidade variáveis de impurezas, que podem ser solúveis ou insolúveis. Para que o caldo seja utilizado na produção de açúcar ele deve passar por algumas etapas de tratamento. Na primeira etapa o caldo é peneirado, para a remoção de impurezas grossas. Para a remoção das impurezas menores que podem ser solúveis, coloidais ou insolúveis, o caldo passará pelos tratamentos químicos de sulfitação e calagem que visam principalmente a coagulação, a floculação e a precipitação dessas impurezas, que serão eliminadas por sedimentação. Ao final do tratamento, o caldo clarificado é enviado para o setor de evaporação.

f) Concentração do caldo clarificado

O caldo clarificado obtido nos decantadores é submetido a um processo de concentração através da eliminação da água presente. Essa evaporação é feita em evaporadores em múltiplo efeito concorrente, isto é, o vapor gerado na caixa de evaporação precedente é utilizado como fonte de aquecimento para a caixa posterior (JESUS, 2004).

O caldo clarificado apresenta, inicialmente, uma concentração de 14 - 16° Brix chegando, no final da concentração nos evaporadores, a 55° - 65° Brix, quando recebe a denominação de xarope.

g) Cristalização

O xarope produzido na etapa de evaporação é concentrado em equipamentos denominados cozedores (Figura 2. 7), os quais são semelhantes aos evaporadores, mas se diferem por trabalharem individualmente sob vácuo e de forma descontínua. Nesse processo, o xarope é concentrado sob vácuo até atingir um certo grau de supersaturação. Logo após, a solução supersaturada é semeada com núcleos cristalinos. A batelada é mantida alimentada

com xarope até que os cristais de açúcar atinjam o tamanho desejado. A mistura de xarope e cristais no final do cozimento é chamada de massa cozida.

A massa cozida é descarregada dos cozedores nos chamados cristalizadores - tanques em forma de U, dotados de agitadores - onde irá ocorrer o resfriamento lento, geralmente com auxílio de água ou ar. Esta operação visa recuperar parte da sacarose ainda dissolvida no mel, pois pelo resfriamento haverá deposição da sacarose nos cristais existentes, aumentando o tamanho dos mesmos.



Figura 2. 7: Ilustração de um cozedor

h) Centrifugação do açúcar

Dos cristalizadores, a massa cozida resfriada segue para o setor de centrifugação e é descarregada nas centrífugas. Essas são constituídas por um cesto perfurado, fixado a um eixo e acionado por um motor que o gira a alta velocidade. A ação da força centrífuga faz com que o mel atravesse as perfurações da tela do cesto, ficando retidos, em seu interior, somente os cristais de sacarose. O processo se completa pela lavagem do açúcar com água e vapor, ainda no interior do cesto.

O mel removido é coletado em um tanque e retorna aos cozedores para recuperação do açúcar dissolvido ainda presente, até que se atinja um maior esgotamento do mesmo. A partir desse ponto, o mel passa a ser denominado mel final ou melaço e é enviado para a fabricação de álcool.

O açúcar descarregado das centrífugas apresenta alto teor de umidade (0,5% a 2%), bem como temperatura elevada (65-95°C), devido à lavagem com vapor.

i) Secagem

O resfriamento e a secagem do açúcar são realizados em um secador, um tambor metálico através do qual passa, em contracorrente, um fluxo de ar succionado por um exaustor. Ao deixar o secador, com uma temperatura entre 35° e 40°C e umidade na faixa de 0,03% a 0,04%, o açúcar está pronto para ser enviado ao ensaque. O ar que passa pelo secador arrasta consigo uma pequena quantidade de pó de açúcar, sendo, portanto necessária a lavagem desse ar para recuperação do açúcar arrastado, retornando-o posteriormente ao processo.

j) Ensaque, pesagem e armazenamento do açúcar

Do secador, o açúcar é recolhido a uma moega com fundo afunilado, que o despeja de forma descontínua, diretamente no saco localizado em cima de uma balança, realizando, portanto, a operação de ensaque e pesagem. Máquinas de costura industriais realizam o fechamento do saco, que está pronto para a armazenagem. O açúcar é armazenado em sacos de 50 kg ou em bags de 1000 kg e em locais previamente determinados, facilitando o controle de qualidade.

2.1.2.2 Processo de produção do açúcar bruto (VHP e VVHP)

O processo de produção do açúcar VHP (Very High Polarization) é praticamente o mesmo utilizado na produção do açúcar convencional, com a diferença que na produção de VHP, não é utilizada a etapa de sulfitação.

No processo de produção de VVHP (Very, Very High Polarization), além de não ser utilizada a sulfitação, eventualmente há correção dos níveis de fosfato do caldo, e o xarope recebe a adição de α -amilase e dextranase para hidrólise do amido e da dextrana, quando necessário.

2.1.2.3 Processo de produção do açúcar orgânico

As etapas de produção são semelhantes ao do açúcar cristal branco, porém sem os tratamentos químicos citados. O açúcar orgânico é um produto produzido sem nenhum aditivo químico tanto na fase agrícola como na industrial, e pode ser encontrado nas versões claro e dourado.

Seu processamento segue princípios internacionais da agricultura orgânica e é anualmente certificado pelos órgãos competentes. Na produção do açúcar orgânico, todos os fertilizantes químicos são substituídos por um sistema integrado de nutrição orgânica para proteger o solo e melhorar suas características físicas e químicas. Evitam-se doenças com o uso de variedades mais resistentes, e combatem-se pragas, como a broca da cana, com seus inimigos naturais – vespas, por exemplo (UNICA, 2008).

2.1.3 Especificação do açúcar

O nome científico do açúcar de cana ou de beterraba é sacarose, que é um di-holosídeo $C_{12}H_{22}O_{11}$ constituído por uma molécula de α -D-glicose e uma de β -D-frutose. A estrutura molecular da sacarose em água pode ser representada de acordo com a Figura 2. 8.

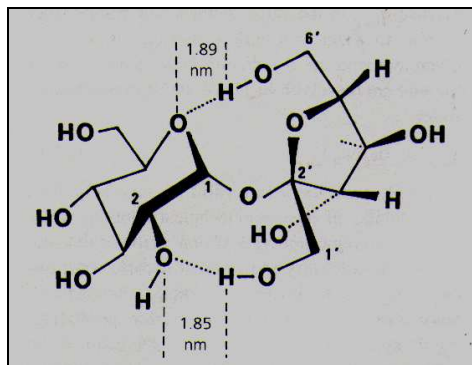


Figura 2. 8: Representação esquemática da molécula de sacarose (POEL et al, 1998).

A molécula de sacarose contém oito grupos hidroxilas: dos quais três deles (MATHLOUTHI, 1984) podem formar pontes de hidrogênio intramolecular, os cinco grupos hidroxilas restantes podem formar pontes de hidrogênio intermolecular (ALLEN et al., 1974; AQUILANO et al. 1983; MANTOVANI et al., 1983), sendo esses últimos os responsáveis pela formação dos “clusters” que darão origem aos cristais no processo de cristalização ou pela solvatação no processo de dissolução (MANTELATTO, 2005).

Na Tabela 2. 3 encontram-se alguns dos diferentes tipos e nomes comerciais de açúcares produzidos e ofertados no mercado, bem como os itens de qualidade do produto.

Tabela 2. 3: Especificação do açúcar para a safra 09/10 – Análises Classificatórias (COPERSUCAR, 2008)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES		TIPOS DE AÇUCAR											
			Tipo E	Tipo 1	Tipo 2A	Tipo 2B	Tipo 2C	Tipo 2D	Tipo 2G	Tipo 3A	Tipo 3B	Tipo 4	WHP	VHP
Cor ICUMSA	UI	Max.	60	100	150	150	150	180	190	250	250	600	450	1200
Resíduos Insolúveis (Comparativo)	1 a 10	Max.	4	5	5	9	5	-	4	9	-	-	-	-
Pontos Pretos		Max.	5	7	7	15	12	-	7	15	30	-	-	-
Partículas Magnetizáveis	mg/kg	Max.	1	2	1	3	5	-	1	5	10	-	-	-
Polarização		-	≥99,80	≥99,80	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,70	≥99,50	≥99,50	≥99,50	99,00 a 99,49
Umidade	%	Max.	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,04	0,04	0,10	0,10	0,10	0,15
Cinzas	%	Max.	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,07	0,10	0,10	0,12	0,15
Sulfito	mg/kg	Max.	6	10	10	10	10	-	10	15	20	20	<1*	-
Dextrana	mg/kg	Max.	50	100	100	-	-	-	100	150	-	-	80	-
Amido	mg/kg	Max.	60	180	190	-	-	-	190	180	-	-	90	-
Turbidez	NTU	Max.	5	20	20	-	20	-	20	20	-	-	-	-
Floco Alcoólico	Abs. 420	-	Ausente	-	-	-	≤0,120	-	-	-	-	-	-	-
Granulometria	AM em mm		0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	0,5 a 0,8	-	-	<0,6	0,5 a 0,8	-	-	-	-
	CV em %	Max.	-	-	-	-	-	-	37	-	-	-	-	-
		Max.	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-
Arsênico	mg/kg	Max.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Chumbo	mg/kg	Max.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Coliformes	UFC/g	Max.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Salmonella sp	UFC/25 g	-	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Resíduos Insolúveis (gravimétrico)	mg/kg	Max.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-
Aparência	-	Cristal Branco sem empedramento											-	-
Sabor	-	Doce Característico											-	-
Odor	-	Característico sem odor desagradável											-	-

(1) Abaixo do limite de detecção do método

Dentre os itens de qualidade (características) citados na Tabela 2. 3, os mais relevantes citados por Oliveira, Esquiaveto e Silva Júnior (2007) são:

Polararização ou pol (°Z): Expressa em graus Zucker, a polarização define a porcentagem de sacarose no açúcar.

Cor (UI): Medido em unidades ICUMSA, em escala ascendente indica visualmente o amarelecimento do cristal.

Resíduo insolúvel (mg/kg): Caracteriza as partículas insolúveis presentes no açúcar. São identificadas como: partículas minúsculas de bagaço, sílica, sais minerais, gomas, partículas magnetizáveis, açúcar carbonizado, etc.

Partículas magnetizáveis (mg/kg): Identifica as partículas provenientes das partes metálicas dos equipamentos de processo.

Dióxido de enxofre (mg/kg): Por ser um dos agentes de branqueamento do açúcar, podemos identificar sua presença no produto final. O *Codex Alimentarius*, citado por Oliveira, Esquiaveto e Silva Júnior (2007), estabelece um limite de 15 mg/kg em açúcar branco para consumo direto, no entanto existem movimentos internacionais na direção de reduzir este teor a 10 mg/kg.

Amido (mg/kg): O amido produzido pela cana é somente parcialmente removido no processo de fabricação do açúcar. Seu maior impacto está associado com a maior dificuldade de filtração das soluções de açúcar.

Dextrana (mg/kg): É um produto de deterioração da sacarose pela ação do microorganismo *Leuconostoc mesenteroides*, e não exatamente originária da cana de açúcar. Na indústria, este polissacarídeo contribui para aumentar a viscosidade das soluções açucaradas, ou ainda pela alteração da viscosidade impede o endurecimento de balas dificultando a sua embalagem, aumenta do efeito “puxa-puxa” em barras de cereais.

Granulometria (AM = 0,5-0,8 mm) e (CV = 24-35%): O controle da cristalização do açúcar define o tamanho médio do cristal (AM) e a sua uniformidade (CV), e pode-se dizer que poucos tipos de açúcar são produzidos com granulometria controlada para atender a segmentos especiais do mercado.

Metais: Cu⁺⁺, Fe⁺⁺, Pb⁺⁺⁺, As⁺⁺ (mg/kg): Estes são os principais metais analisados no açúcar. Cu⁺⁺, Pb⁺⁺⁺ e As⁺⁺ pela toxidez e o ferro pela participação em reações secundárias de amarelecimento do produto.

Floco ácido e floco alcoólico: Estes flocos são originados pela presença de polissacarídeos da cana. Em nada afetam o produto acabado além do aspecto visual, são facilmente dissolvidos mediante ligeira agitação, no entanto a presença deles, principalmente em refrigerantes transparentes, causa a falsa impressão de produto deteriorado ou contaminado.

Resíduos de agrotóxicos (mg/kg): Nas plantações de cana de açúcar são utilizados pesticidas, herbicidas maturadores, entre outros agrotóxicos. Atualmente, mais de 40 princípios ativos dos produtos químicos aplicados na cana de açúcar são analisados no produto acabado.

2.1.4 Cristalização da sacarose

A cristalização é uma operação de separação onde, partindo de um vapor, de um sólido fundido ou de solução, obtêm-se cristais de um dos componentes da mistura.

O seu uso generalizado se deve provavelmente à forma pura e atrativa de uma substância química sólida que pode ser obtida, a partir de soluções relativamente impuras, numa única etapa de processo (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). Em termos de exigências energéticas, a cristalização requer muito menos energia para a separação que a destilação ou outros métodos de purificação comumente usados (PERRY, 1980).

A cristalização a ser abordada neste trabalho de mestrado é a cristalização em solução. Durante essa operação criam-se condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais. Por vezes, as condições operacionais não permitem obter cristais 100% puros verificando-se a existência, nos cristais, de inclusões (impurezas) de moléculas que também têm grande afinidade para o soluto (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2009). Portanto, a etapa de cristalização deve ser muito bem controlada para que essas inclusões não ocorram.

A seguir, uma breve revisão dos aspectos básicos que envolvem a cristalização a partir de soluções.

2.1.4.1 Solubilidade, saturação e supersaturação

Solubilidade é a propriedade de certas substâncias dissolverem-se quando combinadas com outras, formando uma solução. Quanto maior a solubilidade, maior o grau com que uma substância se dissolve em outra. A condição de solubilidade ou saturação pode ser experimentalmente determinada aquecendo uma suspensão e observando a temperatura (temperatura de saturação) em que os sólidos são completamente dissolvidos (SILVA, 2006).

A solubilidade da sacarose em água é extremamente dependente da temperatura (CLUGSTON, 1998; RODITI, 2005).

As equações abaixo, são citadas por Poel et al. (1998), como as mais indicadas para o cálculo da solubilidade da sacarose pura em água. Onde T é a temperatura e w_s é a massa de sacarose em gramas dissolvidas em 100g de água.

Vavrinecz (1962): $-13^{\circ}C < T < 100^{\circ}C$

$$w_s = 64,447 + 0,08222 \cdot T + 1,6169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.1)$$

Charles (1960): $0^{\circ}C < T < 90^{\circ}C$

$$w_s = 64,397 + 0,07251 \cdot T + 0,0020569 \cdot T^2 - 9,035 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (2.2)$$

Benrath (1942): $100^{\circ}C < T < 144^{\circ}C$

$$w_s = 94 - 0,27 \cdot (144 - T) \quad (2.3)$$

Bubník et al. (1995): $100^{\circ}C < T < 144^{\circ}C$

$$w_s = 71,0615 + 0,053625 \cdot T + 0,000655303 \cdot T^2 \quad (2.4)$$

Na Figura 2. 9 pode-se observar a aproximação entre as solubilidades calculadas pelas equações (2. 2), (2. 3) e (2. 4).

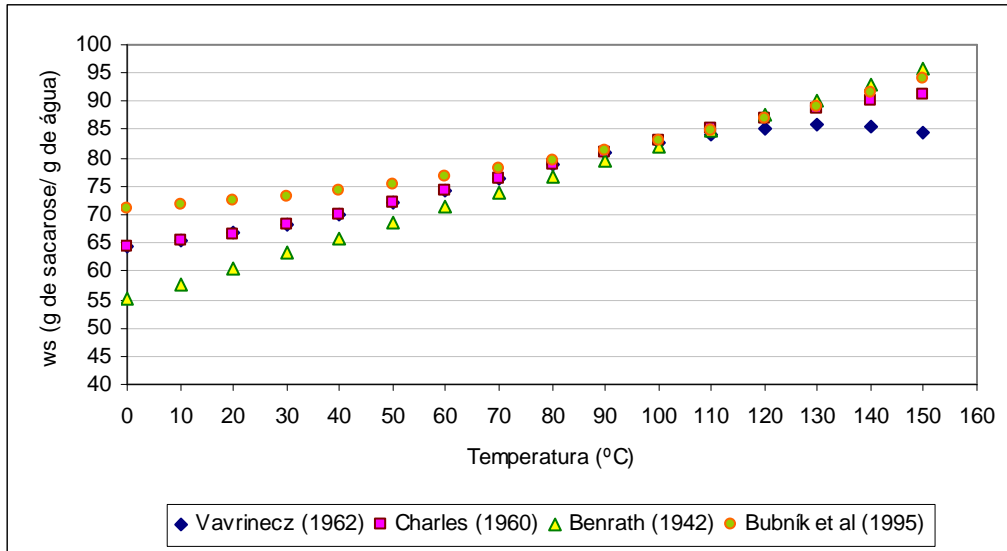


Figura 2. 9: Solubilidade da sacarose calculada pelas equações de Vavrinecz (1962), Charles (1960), Benrath (1942) e Bubník et al (1995).

Poel et al. (1998) define o coeficiente ou grau de solubilidade ($q_{sat,p}$) da sacarose como uma relação entre a massa de sacarose e a massa de água pura, saturada a uma determinada temperatura.

$$q_{sat,p} = \left(\frac{w_S}{w_W} \right)_{sat,p} \quad (2.5)$$

Onde:

w_W : gramas de água

Para ocorrer a cristalização é necessário criar condições no seio da mistura para as moléculas se aproximarem e darem origem ao cristal. Deve-se ter a concentração de soluto na solução superior à concentração de saturação, ou seja, a solução deverá estar supersaturada.

A diferença (Δc) entre a concentração da solução supersaturada (c) e a concentração da solução saturada (c^*) é chamada supersaturação absoluta, que é a força motriz do processo de cristalização:

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.6)$$

Outras definições importantes são a taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação (y) e a supersaturação relativa (σ). O coeficiente de supersaturação representa quanto uma solução está distante da saturação. Ele é a relação entre a razão de massa de sacarose em uma quantidade de água, pela razão de massa de sacarose por uma quantidade de água em estado saturado de solução (POEL et al., 1998).

$$y = \frac{w_s / w_w}{\left(w_s / w_w \right)_{sat}} \quad (2.7)$$

Ou

$$y = \frac{c}{c^*}$$

E a supersaturação relativa:

$$\sigma = y - 1$$

Soluções com coeficiente de supersaturação menores que 1 não estão saturadas. Soluções cujo coeficiente de supersaturação é unitário encontram-se no estado de saturação. Soluções cujo coeficiente de supersaturação é maior que a unidade, encontram-se supersaturadas.

No entanto, não existem somente soluções puras e a presença de impurezas afeta diretamente os pontos de supersaturação. Podemos diferenciar as nomenclaturas das

supersaturações utilizando, segundo Poel et al. (1998), para soluções puras y_p e para soluções impuras y_{NS} .

Curvas de saturação e supersaturação

Na Figura 2. 10 são definidas duas zonas importantes, a zona insaturada que se encontra na parte abaixo da curva de saturação ($y \leq 1$), que representa as soluções que não estão suscetíveis a cristalizar, e a zona supersaturada acima da curva de saturação que, por sua vez, se divide em três partes: uma zona metaestável em que $1 < y \leq 1,2$, indicando pouca probabilidade de se formarem núcleos na solução, uma zona intermediária em que $1,2 < y \leq 1,3$, a qual indica alta probabilidade de nucleação e uma zona lábil em que $y > 1,3$, onde a probabilidade de formarem-se cristais é maior em relação as outras zonas de supersaturação (POEL et al., 1998).

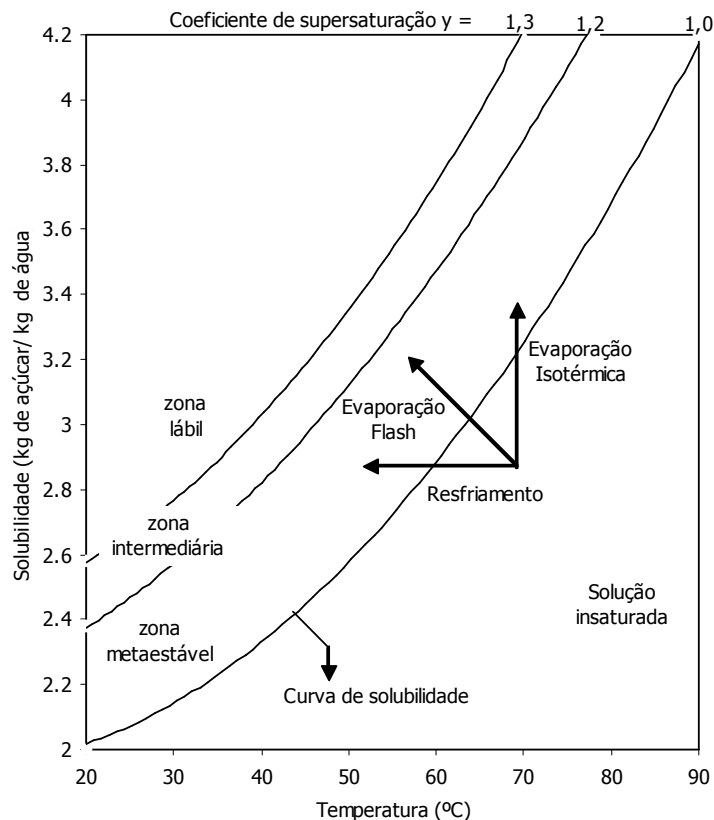


Figura 2. 10: Curva de solubilidade da sacarose pura em água.

Partindo-se de uma solução insaturada, pode-se atingir a supersaturação de três maneiras distintas: por resfriamento, por evaporação flash ou por evaporação isotérmica. Poel et al. (1998) destacam que dentro da zona metaestável uma eventual semeadura de cristais irá crescer e provavelmente haverá uma fraca nucleação, por outro lado dentro da zona lábil provavelmente haveria uma forte nucleação.

Portanto o conhecimento das zonas onde a nucleação ou crescimento dos cristais ocorre com maior ou menor intensidade serão de fundamental importância na condução e otimização dos processos de cristalização (MANTELATTO, 2005). Os mecanismos de nucleação e crescimento serão descritos nos itens a seguir.

2.4.1.2 Nucleação

O termo nucleação se refere segundo Poel et al. (1998), como sendo uma particular fase de transição em que certa quantidade de moléculas de soluto, neste caso a sacarose, podem se agregar, de acordo com uma regra cristalográfica, para formar uma estrutura estável e ordenada, onde será necessário o agrupamento de cerca de 80 moléculas de sacarose, corresponde a um raio crítico de 190 nm, para que o núcleo se forme e sobreviva (HOOK, 1959).

Nývlt et al. (2001) classifica a nucleação em primária e secundária. A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência destes. Se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre pelo mecanismo da nucleação primária homogênea, enquanto que na presença de partículas estranhas ao meio (pó, colóides e paredes do cristalizador) a nucleação ocorre de forma heterogênea. No entanto, se a nucleação ocorrer em uma suspensão cristalina, esta é dita nucleação secundária.

É provável que todas as nucleações ocorram simultaneamente, no entanto a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores industriais, sendo que a nucleação primária é importante em elevadas supersaturações, como é o caso das precipitações, e em soluções muito puras.

Nucleação primária

Poel et al. (1998) citam que a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) envolvida nesse processo é função de duas contribuições, a contribuição de superfície (ΔG_{Su}), que representa a energia necessária para criar a superfície do cristal e a contribuição de volume (ΔG_v), que representa a diminuição da mobilidade das moléculas que se agregam ao cristal.

$$\Delta G = \Delta G_{Su} + \Delta G_v \quad (2.8)$$

A cristalização é um processo exotérmico, o que implica em $\Delta G_{Su} > 0$ e $\Delta G_v < 0$. Assim, considerando esférico um núcleo formado por N moléculas, ΔG_{Su} pode ser representado pela energia de superfície específica (por unidade de área), γ , multiplicada pela área ($4\pi r^2$) e ΔG_v pode ser representado pela diferença de energia livre da transição de uma molécula, $-\Delta\mu$, multiplicada pelas N moléculas. Tem-se, assim:

$$\Delta G = 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma - N \cdot \Delta\mu \quad (2.9)$$

Sendo o volume do cristal esférico, $(4\pi r^3/3)$, igual ao número de moléculas vezes o volume de cada molécula, V_M , pode-se escrever:

$$N = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_M}$$

$$\Delta G = 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma - \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot \Delta\mu}{3 \cdot V_M} \quad (2.10)$$

Conforme se pode observar ΔG , ΔG_{Su} e ΔG_V são funções do raio do núcleo cristal. Na Figura 2. 11 pode-se observar que ΔG passa por um máximo (ΔG_{cr} , crítico) de acordo com um valor do raio r_{cr} , o qual é chamado de raio crítico.

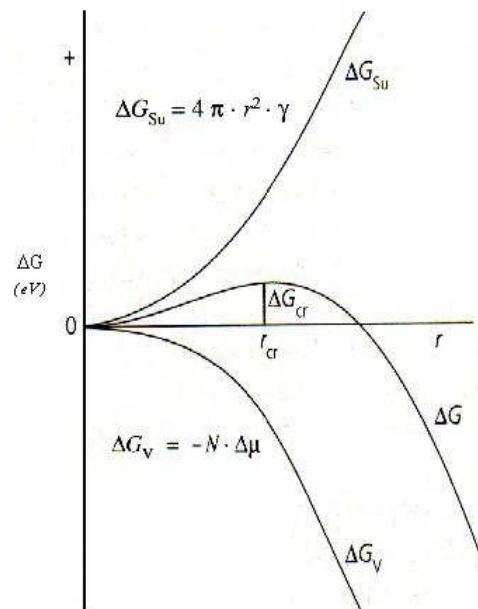


Figura 2. 11: Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.

Como um processo espontâneo sempre tende a uma diminuição da energia livre, caso o núcleo recém-formado possua moléculas o suficiente para apresentar um raio maior que o raio crítico, ele se desenvolverá e formará um cristal. Caso ele não atinja o raio crítico, ele se dissolverá novamente na solução. O valor do raio crítico pode ser obtido derivando a função (2. 10) em função do raio e igualando a derivada à zero:

$$\frac{dG}{dr} = \frac{-4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta\mu}{V_M} + 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma = 0$$

$$r_{cr} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{\Delta\mu} \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.11) na equação (2.10):

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (2.12)$$

Stranski e Kaischew (1934) citam que $\Delta\mu = k \cdot T \cdot \ln y_p$, onde k é a constante de Boltzmann que tem o valor de $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \frac{\gamma^3}{(k \cdot T)^2 \cdot (\ln y_p)^2} \quad (2.13)$$

Através da equação (2.13), pode-se concluir que o aumento da temperatura e da supersaturação leva a uma diminuição da barreira de formação de um núcleo estável.

Para que se possa dimensionar a quantidade de cristais estáveis formados por unidade de volume e unidade de tempo, $J(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt}$, a taxa de formação de núcleos (J) assemelha-se a equação de Arrhenius (MYERSON, 2002):

$$J = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_{cr}}{k \cdot T}\right)} \quad (2.14)$$

Onde A é fator pré-exponencial e seu fator teórico é 10^{30} núcleos/cm³s.

Nucleação secundária

Quando a formação de um núcleo em uma solução supersaturada ocorre por ação de forças externas, a nucleação é dita secundária. Dependendo da natureza dessas forças (hidrodinâmicas ou mecânicas) e da supersaturação da solução a nucleação secundária pode ocorrer por (VAN ROSMALEN e VAN DER HEIJDEN, 1995):

- Multiplicação inicial: Ocorre quando pequenos fragmentos aderidos à superfície dos cristais se soltam por meio de lavagem quando estão sendo alimentados à solução.
- Multiplicação de dendritos: Ocorre ao redor das bordas da solução supersaturada por forças de cisalhamento.
- Nucleação de contato ou multiplicação por atrito: Quebra de cristais por contato com outros cristais, com a parede e com o impelidor. Essas quebras geram lascas de cristais que formarão outros cristais.
- Dinâmica do fluido: A movimentação do fluido pode causar o surgimento de lascas de cristais.

As ações descritas podem ser classificadas basicamente por três mecanismos distintos: pela nucleação secundária aparente, pela nucleação por contato (devido ao atrito) e pela nucleação na camada intermediária (interface cristal solução).

A nucleação secundária aparente ocorre principalmente devido ao desprendimento de microcristais da superfície de um cristal maior, que servirão de novos núcleos. Esse tipo de nucleação pode ocorrer em cristalização de batelada semeada. Esse tipo de nucleação pode também ser consequência da desintegração de aglomerados de cristais formados em condição de supersaturação elevada.

A nucleação por contato decorre, normalmente, de micro-atrios entre cristais que acabam por gerar novos núcleos e também decorrem do desprendimento por desgaste de dendritos eventualmente formados em altos níveis de supersaturação. Nessa modalidade se enquadram ainda os novos núcleos decorrentes de blocos que se soltam da superfície do cristal pelo efeito de mecanismos de cisalhamento pelo fluido envolvente e a nucleação por contato devido ao impacto de cristais na superfície rugosa de outros cristais causando o desprendimento de novos núcleos cristalinos.

A nucleação na camada intermediária decorre da ação de núcleos que se formam na camada líquida aderida à superfície do cristal. Nessa categoria se enquadra a nucleação vegetativa que diz respeito ao “cluster” ou blocos formados proximamente à superfície do cristal, porém fracamente ligados e que podem facilmente ser carregados para o seio da solução, pode ser ainda devida à força apresentada pela superfície do cristal que causa mudança na estrutura da solução aderida, por exemplo, a estrutura das moléculas de água pode mudar, levando a uma diminuição da solubilidade do soluto e uma supersaturação local maior nas vizinhanças do cristal, o que explica o efeito da fase sólida na nucleação e finalmente o mecanismo do gradiente de impurezas.

Indução da nucleação

A indução da nucleação pode ocorrer de três maneiras: por espera (“waiting”), por choque (“shock seeding”), ou semeadura (“full seeding”) (HONIG, 1963).

Na indução por espera, a solução de sacarose é gradativamente concentrada até atingir a zona lábil (normalmente uma supersaturação da ordem de 1,3), aguardando-se nesse ponto o aparecimento espontâneo dos núcleos.

Na indução por choque a solução é concentrada até a zona metaestável ser atingida, para uma supersaturação de cerca de 1,2, provocando-se um abaixamento de temperatura mediante um aumento da intensidade de vácuo, ou a introdução de pequena quantidade de água ou xarope mais frio que a solução, aguardando-se o aparecimento de cristais.

O processo de indução por semeadura é efetuado concentrando-se a solução de sacarose até ser obtido um coeficiente de supersaturação da ordem de 1,10 a 1,15, e introduzindo-se uma suspensão de cristais em etanol.

Cinética da nucleação

O requisito fundamental para a operação de um processo de cristalização é o controle da taxa de nucleação, para isso é necessário relacionarmos o número de cristais gerados com as condições da solução.

Muitas correlações baseadas na supersaturação das soluções podem explicar satisfatoriamente a nucleação. Assim, utiliza-se para modelar a taxa de nucleação uma correlação derivada da equação de Becker-Döring, na forma de lei de potência:

$$J = k_N \cdot \Delta c^n \quad (2.15)$$

Onde k_N é a constante de nucleação e n o expoente cinético da nucleação. A taxa de nucleação (J) é normalmente obtida nas unidades $\#/m^3 \cdot s$.

Em um cristalizador industrial, muitos núcleos são gerados do contato do cristalizador com o meio ambiente, além do atrito entre os cristais e dos cristais com o cristalizador. Nesse caso, a taxa de nucleação estará em função da agitação, da densidade da suspensão e da supersaturação.

$$J = k'_N \cdot W^i \cdot C_S^j \cdot \Delta c^n \quad (2.16)$$

Onde,

W : taxa de agitação (rpm)

C_S : massa de cristais por volume de solução, em kg/m^3

O expoente j representa os diferentes fenômenos da cristalização. Se $j = 0$, a nucleação é primária (verdadeira) e independe da concentração dos cristais. Se $j = 1$, a nucleação é originada de pequenos núcleos (*clusters*) que escapam dos cristais já formados, assim a nucleação depende diretamente da concentração de cristais. Se $j = 2$, a nucleação é

originada do choque entre cristais, dependendo assim quadraticamente da concentração de cristais (NÝVLT et al, 1991 apud MANTELATTO, 2005).

A equação (2. 15) é utilizada quando a nucleação secundária é importante e k_N varia com as condições do cristalizador (densidade da suspensão e a taxa de agitação). Já na equação (2. 16), a constante k_N' não sofre grande influência das condições do cristalizador.

Em algumas situações, a taxa de nucleação não inclui o efeito da agitação, podendo ser escrita como:

$$J = k_N'' \cdot C_S^j \cdot \Delta c^n \quad (2. 17)$$

Nesse caso, k_N'' pode ou não variar com a taxa de agitação.

2.1.4.3 Crescimento dos cristais

No item anterior, vimos que o núcleo cristalino formado (raio \geq raio crítico) sobreviverá na solução e passará para a próxima etapa, chamada de crescimento.

O crescimento de cristais é um assunto bastante complexo, uma vez que o processo ocorre na superfície de diferentes faces cristalinas e na interface cristal-solução (MANTELATTO, 2005). A velocidade de crescimento das faces de um cristal, junto com seus mecanismos, determinarão a forma, a estrutura da superfície e a pureza dos cristais finais.

Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) classificam as teorias de crescimento dos cristais em:

1. Teorias que se ocupam da forma final dos cristais: não contém em suas premissas fundamentais o fator tempo, e tentam resolver a forma final dos cristais em função de parâmetros energéticos do sistema cristal-solução.

2. Teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino: tentam expressar o efeito de parâmetros auxiliares, como concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais.

No item 1 podemos incluir as teorias das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff, e a teoria atomística de Kossel e Stranski. A primeira é baseada na condição termodinâmica formal de minimização da energia de superfície do cristal no volume dado, onde as faces cristalinas de crescimento rápido desaparecem gradualmente na forma final. A segunda permite calcular a forma cristalina de equilíbrio a partir das forças interatômicas conhecidas e da estrutura cristalina.

Dentro das teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) citam: o modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank (teoria BCF), o modelo de difusão no volume, BCF e sua modificação por Chernov, a teoria da camada de difusão, a teoria da nucleação bidimensional na superfície cristalina, os modelos da mecânica estatística e a teoria cinemática.

Do ponto de vista da engenharia química, o modelo de difusão na superfície BCF e, em particular, a teoria da camada de difusão são os mais importantes.

Pode-se representar os conceitos básicos da teoria da difusão na superfície BCF a partir da Figura 2. 12, onde a molécula do soluto, esquematicamente mostrada como um cubo se move na superfície do cristal em direção a um sítio estável de crescimento.

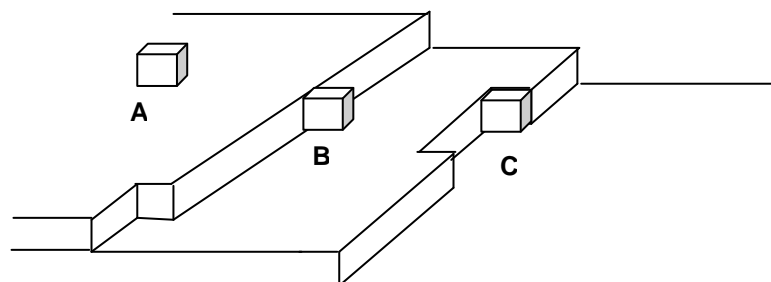


Figura 2. 12: Estrutura de superfície de crescimento do cristal (MYERSON, 2002).

Pode-se observar na Figura 2. 12 três sítios de crescimento (A, B e C). No sítio A, a molécula é atraída por apenas uma face, enquanto que no sítio B, duas faces a atraem, já no sítio C, a molécula é atraída por três faces. Do ponto de vista energético, a atração será maior em C, pois a incorporação da partícula ao degrau é mais provável que à superfície plana da face (MYERSON, 2002).

Nývlt, Hostomský e Giuliatti (2001) descrevem o processo de crescimento descrito acima pelas seguintes etapas:

- 1) Difusão da partícula do seio da solução à superfície do cristal;
- 2) Difusão superficial da partícula, da posição inicial na superfície em direção ao degrau;
- 3) Incorporação da partícula ao degrau.

Supondo que a 1ª etapa não seja determinante, caso tenhamos um degrau na superfície disponível, o processo de crescimento poderá ser descrito de forma relativamente simples, no entanto se precisarmos de um degrau na superfície plana do cristal, o processo de crescimento se tornará mais complexo.

Frank (1949) apud Myerson (2002) postulou que novos degraus na superfície são criados por deslocamentos. Esses são criados por uma mudança mútua dos planos das unidades construtivas fundamentais, representando um tipo de irregularidade no retículo cristalino. Pode-se mencionar também o deslocamento em espiral, o qual surge em algum local da face, pela formação de um degrau ao qual se ligam as partículas, formando uma espiral que gira em torno de seu centro.

Na teoria de BCF a velocidade de crescimento da face (R) depende da supersaturação relativa (σ), da seguinte forma:

$$R = K_A \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \cdot \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (2.18)$$

Onde,

σ_1 : referente ao ponto supersaturação onde a velocidade de crescimento deixará de ser parabólica para se tornar linear.

K_A : constante complexa dependente da temperatura

Para supersaturações muito baixas ($\sigma \ll \sigma_1$), a velocidade de crescimento da face é governada pela lei parabólica, portanto a equação 2.18 se reduz a:

$$R = K_p \cdot \sigma^2 \quad (2.19)$$

Quando as supersaturações são muito altas ($\sigma \gg \sigma_1$), a velocidade de crescimento da face é governada por uma relação linear:

$$R = K_L \cdot \sigma \quad (2.20)$$

Onde K_p e K_L são as constantes das leis parabólica e linear.

Pode-se visualizar a dependência da velocidade de crescimento da face com a supersaturação relativa pela Figura 2. 13:

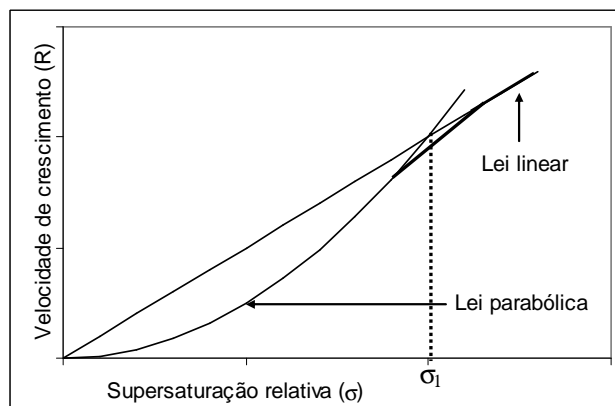


Figura 2. 13: Velocidade de crescimento da face em função da supersaturação relativa pela teoria de BCF (MANTELATTO, 2005).

A teoria da difusão do crescimento de cristais considera que a taxa de cristalização é controlada pelo processo de difusão das moléculas através da camada de difusão adsorvida, que é a camada estacionária da solução na interface em que ocorre o gradiente de concentração do componente que irá difundir. Sendo assim, o processo de cristalização pode ser dividido nas seguintes etapas (Figura 2. 14):

- a) Transporte de soluto à camada difusiva;
- b) Difusão da substância, pela camada difusiva;
- c) Incorporação das partículas no retículo cristalino;
- d) Transferência do calor liberado pelo crescimento cristalino ao seio da solução

Myerson (2002) descreve a seguinte equação de crescimento para as fases descritas acima:

$$\frac{dm_c}{dt} = D \cdot A_c \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2. 21)$$

Onde A_c é a área da superfície do cristal, $\frac{dm_c}{dt}$ é a massa de soluto transportada em uma unidade de tempo ao longo da área A_c e D é o coeficiente de difusão.

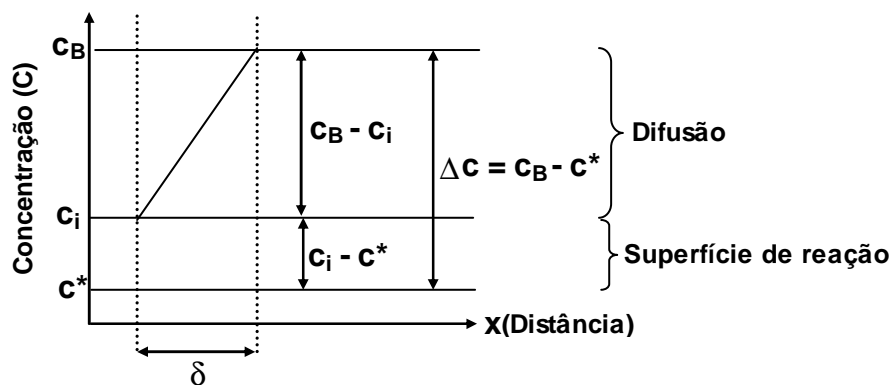


Figura 2. 14: Representação esquemática dos perfis de concentração durante o crescimento do cristal (MYERSON, 2002).

A concentração versus a posição no limite da camada pode ser escrita como:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_B - c_i}{\delta} \quad (2.22)$$

Onde,

c_B : concentração da solução “bulk”

c_i : concentração da solução na interface

δ : espessura da camada limite

Substituindo a equação (2.22) na equação (2.21):

$$\frac{dm_c}{dt} = k_d \cdot A_c \cdot (c_B - c_i) \quad (2.23)$$

Onde k_d é a constante de difusão:

$$k_d = \frac{D}{\delta} \quad (2.24)$$

A incorporação das partículas no retículo cristalino pode ser representada pela relação:

$$\frac{dm_c}{dt} = k_i \cdot A_c \cdot (c_i - c^*)^i \quad (2.25)$$

Onde i pode estar entre 1 e 2 e k_i é constante na incorporação das partículas no retículo cristalino. Se $i = 1$, as equações 2.25 e 2.23 poderão ser combinadas para eliminar a concentração da solução na interface:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot \Delta c \quad (2.26)$$

Onde,

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_i} \quad (2.27)$$

Quando $k_d \ll k_i$, o crescimento do cristal é controlado pela difusão e $K_G = k_d$, no entanto quando $k_i \ll k_d$, o crescimento do cristal é controlado pela incorporação das partículas no retículo cristalino.

Se $i = 2$, a combinação das equações 2.25 e 2.23 resultam segundo Nývlt et al (1985):

$$\frac{dm_c}{dt} = A_c \cdot \frac{1}{2 \cdot \frac{k_i}{k_d^2}} \cdot \left[1 + \frac{2 \cdot k_i}{k_d} \cdot \Delta c - \left(\frac{4 \cdot k_i}{k_d} \cdot \Delta c + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.28)$$

Pode-se aproximar a equação (2.28) pela relação:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot \Delta c^g \quad (2.29)$$

Onde g é a ordem de crescimento (valor entre 1 e 2)

Poel et al (1998) citam que para soluções de sacarose pura, $i = 1$, k_i e k_d variam dependendo das condições de cristalização, em especial da temperatura, agitação e da presença de não-açúcares.

Mullin (1972^b) determinou que para temperaturas abaixo de 40°C, o processo de cristalização é basicamente controlado pela reação de superfície e para temperaturas maiores, normalmente acima de 50°C, é a difusão que controla o processo.

Com respeito a agitação do sistema, quanto maior ela for, maior será a movimentação do fluido ao redor dos cristais e menor será a espessura da camada limite laminar. Poel et al., (1998) calculam a espessura da camada limite laminar pela equação:

$$\delta = \frac{3}{2} \cdot l \cdot \left(\frac{v \cdot l \cdot \rho}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho \cdot D} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

Onde,

$$Sh = \frac{1}{\delta}$$

Sendo que:

Sh: Número de Sherwood $\rightarrow Sh = (2/3) \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$

Re: Número de Reynolds $\rightarrow Re = (v \cdot l \cdot \rho) / \eta$

Sc: Número de Schmidt $\rightarrow Sc = \eta / (\rho \cdot D)$

l : dimensão linear dos cristais

ρ : densidade da solução

v : velocidade relativa entre cristal e solução

η : viscosidade dinâmica

D : coeficiente de difusão

Através de um interferograma holográfico (Figura 2. 15) pode-se observar o crescimento de um cristal de sacarose ligado a espessura da camada limite laminar.



Figura 2. 15: Interferograma holográfico de um cristal de sacarose crescendo em solução pura de sacarose. Visão da espessura da camada limite laminar, que é maior no lado direito do cristal onde a velocidade de crescimento é maior (POEL et al., 1998 apud MANTELATTO, 2005).

Cinética do crescimento dos cristais

O desenvolvimento de um processo de cristalização e conseqüentemente sua operação podem se tornar de mais fácil controle se forem conhecidos os parâmetros cinéticos (MYERSON, 2002). Ao incorporar esses parâmetros em modelos matemáticos de processo pode-se prever o comportamento do sistema, e atuar para que seu funcionamento seja adequado.

Para determinar os parâmetros cinéticos do crescimento existem dois métodos de medida da velocidade de crescimento: os métodos diretos e indiretos (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

- 1) Métodos diretos de medidas da velocidade de crescimento dos cristais: são métodos experimentais baseados nas medidas de observação e nas medidas realizadas em microscópio ótico de apenas um cristal, geralmente.
- 2) Métodos indiretos de medidas da velocidade de crescimento dos cristais: são métodos que utilizam medidas dos dados experimentais em relação a uma população de cristais. Podem ser obtidos pela distribuição de tamanho dos cristais.

Segundo Nývlt, Hostomský e Giulettil (2001), a velocidade de crescimento dos cristais pode ser determinada indiretamente relacionando-a com a supersaturação.

Duas equações podem ser utilizadas para relacionar a supersaturação com o crescimento Myerson (2002):

$$G = k_g \cdot \Delta c^s \quad (2.31)$$

e

$$R_G = K_g \cdot \Delta c^s \quad (2.32)$$

A equação (2. 31) representa a velocidade de crescimento aparente do cristal (comprimento/tempo) e a equação (2. 32) representa a taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área. Elas se relacionam pela equação abaixo (MYERSON, 2002):

$$R_G = \frac{1}{A_c} \cdot \frac{dm}{dt} = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho_c \cdot G = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho \cdot \frac{dL}{dt} \quad (2. 33)$$

Onde,

α : fator de forma de volume

β : fator de forma de área

ρ_c : densidade do cristal

L : dimensão característica

Portanto, as constantes nas equações (2. 31), (2. 32) e (2. 33) podem se relacionar:

$$K_g = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho_c \cdot k_g \quad (2. 34)$$

As unidades típicas para essas constantes são:

$$k_g \rightarrow \frac{m}{s \cdot \left[\frac{kg_solute}{kg_solvente} \right]^g}$$

$$K_g \rightarrow \frac{kg}{s \cdot m^2 \cdot \left[\frac{kg_solute}{kg_solvente} \right]^g}$$

As constantes k_g e K_g são dependentes da temperatura e podem ser obtidas da equação de Arrhenius:

$$k_g = A^* \cdot \exp\left(\frac{-E_G}{R \cdot T}\right) \quad (2. 35)$$

Onde,

A^* : é a constante de Arrhenius;

E_G : energia de ativação

A expressão completa que inclui o efeito da supersaturação e a temperatura no crescimento pode ser representada pela equação:

$$G = A^* \cdot \exp\left(\frac{-E_G}{R \cdot T}\right) \cdot \Delta c^g \quad (2.36)$$

Alguns valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose encontrados na literatura estão na Tabela 2. 4.

Tabela 2. 4: Valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose (R_G) encontrados na literatura (MANTELATTO, 2005).

AUTOR(ES)	VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS $R_G(\text{kg/m}^2.\text{s})$		
	Mínimo	Máximo	Médio
LIONNET (1998)	6,010E-06	5,000E-05	2,000E-05
GUIMARÃES et al. (1994)	1,000E-06	2,000E-05	
GRIMSEY e HERRINGTON (1994)	2,000E-06	1,300E-04	
KRAUS E NÝVLT (1994)	2,000E-07	4,000E-06	
LIONNET (1998)	1,000E-05	6,000E-05	3,000E-05
MAURANDI et al. (1984)	2,000E-06	2,000E-05	1,000E-04
BENNETT E FENTIMAN (1969)	2,000E-05	2,000E-04	

Mais dados referentes à velocidade de crescimento de cristais de sacarose para diferentes temperaturas, purezas e grau de supersaturação podem ser encontrados em Hook et al. (1997), Poel et al.(1998), Grüt (1953), Zaorska (1967), Maurandi e Mantovani (1979, 1982), Shliephake e Ekelhof (1983), Bubnik e Kadelec (1992) e Ekelhof e Shliephake (1995).

2.1.4.4 Morfologia dos cristais de sacarose

A forma final do cristal dependerá da velocidade de crescimento das diferentes faces cristalográficas, as quais crescerão coordenadas por sua cinética em função da estrutura de superfície (POEL et al., 1998). Miller (1983) representa a relação de cada face com seu eixo cristalográfico por h-k-l.

Hartman e Perdock (1955) basearam-se nos estudos das PBCs, “Periodic Bond Chains”. Essa teoria assume que a energia de superfície está diretamente relacionada com a energia das ligações químicas, identificadas através de cadeias ininterruptas de intersecções intermoleculares fortes (PBC). Uma ligação forte é definida como aquela presente na primeira esfera de coordenação da partícula. Um cristal bidimensional está ligado por cantos retos, que são paralelos a cadeias ininterruptas de ligações fortes (PBCs). Uma superfície pode ser plana se contiver ao menos duas PBCs espaçadas pela distância interplanar, conter degraus se for formada apenas por uma PBC. A energia de formação da superfície é maior no primeiro caso e menor no último. Assim as faces planas são as que menos crescem e, portanto as que mais se desenvolvem nos cristais.

Com base nessa teoria, as faces cristalinas classificam-se em três tipos, dependendo do lugar ou da “fatia” da superfície (d_{h-k-l}) onde ocorrerá o crescimento (Figura 2. 16). Nesse ponto poderão ser encontradas duas ou mais PBCs, somente uma ou nenhuma.

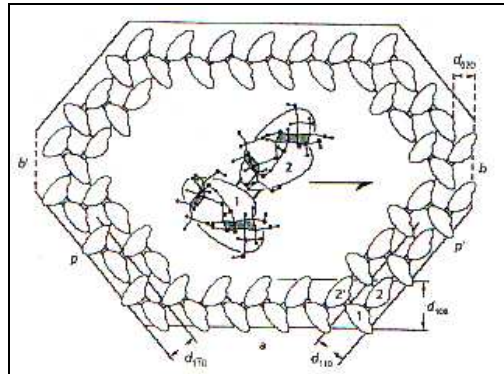


Figura 2. 16: Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (POEL et al., 1998).

Essas faces são classificadas como: face-F (“Flat”, lisa) com 2 ou mais PBCs, face-S (“Stepped”, em forma de degrau) com 1 PBC e a face-K (“Kinked”, sítio de crescimento), onde não há PBC.

As três faces têm diferentes comportamentos no crescimento, dependendo da densidade de sítios de crescimentos – “kinks”. A taxa de crescimento da face-K é maior que a face-S que por sua vez é maior que a faces F. Dessa forma, a face-K tende a se tornar S rapidamente e a face-S por sua vez a se tornar F, sendo a morfologia final constituída somente de face-F. Uma situação particular ocorre quando há presença de solventes ou impurezas, como os não-açúcares.

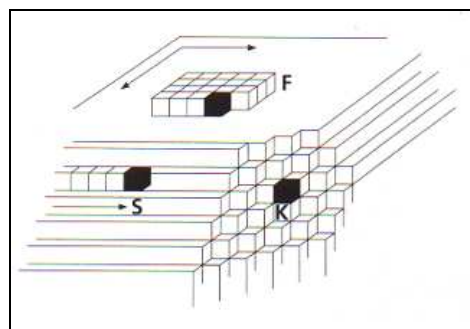


Figura 2. 17: Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S, baseado no modelo de crescimento de cristais – PBCs (POEL et al., 1998).

O cristal de sacarose pertence à classe esfenoidal de um sistema monoclinico (espaço $P2_1$), que é caracterizado por duas dobras axiais de única simetria (POEL et al., 1998). Esse eixo coincide com o eixo-B, é polar, sendo que a extremidade definida pelo pólo esquerdo tem diferentes propriedades físicas do pólo direito (Figura 2. 18, lado esquerdo). No lado direito da Figura 2. 18 também é possível identificar as diferentes faces do cristal.

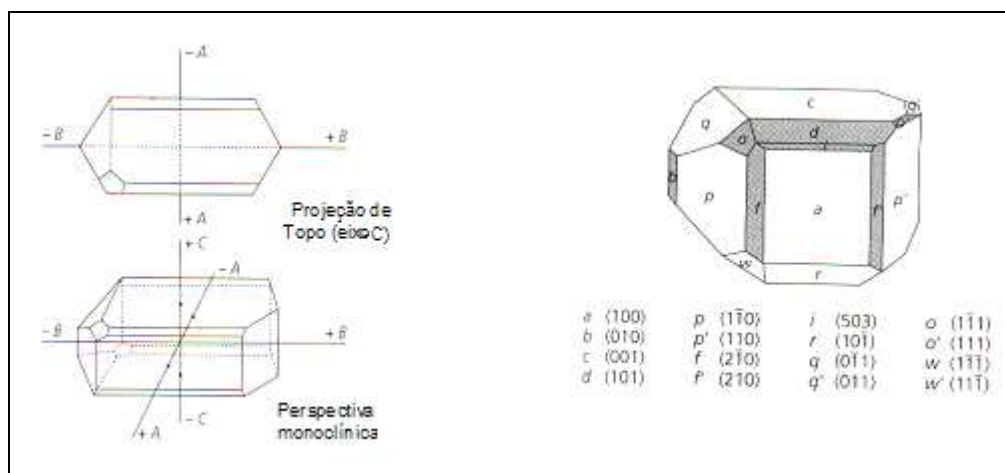


Figura 2. 18: Morfologia do cristal de sacarose (MANTELATTO, 2005).

Os efeitos da variação da temperatura e supersaturação na cinética de crescimento são diferentes para cada face (SMYTHE, 1971; AQUILANO et al., 1990) como consequência, até mesmo em soluções muito puras é possível observar mudanças no hábito cristalino. Os efeitos da temperatura e supersaturação na morfologia dos cristais ao longo do eixo B são reportados em Aquilano et al. (1990), e ilustrados na Figura 2. 19.

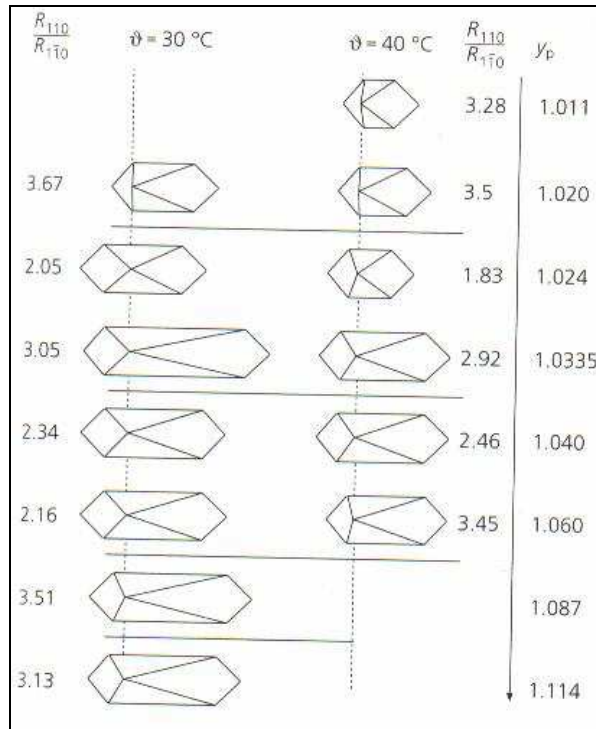


Figura 2. 19: Efeito da temperatura e da supersaturação na morfologia dos cristais Aquilano et al. (1990).

Na medida em que os cristais são formados podemos distingui-los em monocristais, aglomerados e gêmeos.

Os monocristais são os cristais que crescem sozinhos, apenas através dos mecanismos descritos.

Os aglomerados (Figura 2. 20) constituem-se de dois ou mais cristais crescendo juntos, obedecendo a uma orientação randômica. Dependem de fatores como agitação, tipo de sementeira, tamanho de cristais, taxa de crescimento, nucleação e supersaturação.



Figura 2. 20: Aglomerado de cristais de sacarose (CTC, 2006).

Segundo Derenzo (1994), a aglomeração é um processo inverso ao da quebra, o número de partículas presentes diminui e o tamanho médio aumenta. A partir de estudos de precipitação de substâncias pouco solúveis, Mullin (1971) apud Nývlt et al. (1985) concluíram ser a aglomeração uma etapa importante no processo se houver uma alta concentração de pequenas partículas, acima de 10^7 cristais por centímetro cúbico, em altas supersaturações.

A aglomeração foi classificada por Söhnel e Garside (1992) apud Derenzo (1994) como:

- Pericínética: ocorre em partículas muito pequenas, sendo importante para partículas menores que $0,2 \mu\text{m}$, como resultado de forças elétricas de atração e repulsão sobre a superfície dos cristais.
- Ortocinética: ocorre em partículas maiores como resultado de colisões entre as partículas devido à energia mecânica de agitação do fluido. Se a probabilidade de colisão entre os cristais não decrescesse para partículas maiores, seria teoricamente possível obter uma fase sólida de aglomerados numa faixa estreita de tamanhos (Akers et al., 1987 apud Söhnel e Garside, 1992).

Os cristais gêmeos são compostos de dois cristais individuais mutuamente relacionados através de uma lei de simetria. Há dois tipos: os gêmeos planos e gêmeos axiais.

De acordo com Vavrincz (1965), dois indivíduos constituintes dos cristais gêmeos de sacarose estão relacionados através de uma rotação de 180° ao longo do eixo perpendicular à face \underline{a} (100). Vavrincz (1965) classifica-os em três tipos: o primeiro em que os dois indivíduos estão agrupados através do pólo esquerdo, no segundo tipo a junção ocorre ao longo da face \underline{a} (100) e o terceiro tipo em que a junção se dá pelo pólo direito.

Mantovani et al. (1983), demonstraram que para solução de sacarose pura, somente os gêmeos do tipo 1 (mais comuns) são obtidos (Figura 2. 21), no entanto gêmeos do tipo 2 e tipo 3 (muito raros) podem ser originados dos gêmeos do tipo 1, como resultado da presença de não-açúcares.

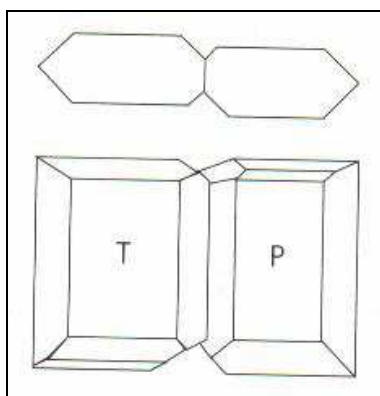


Figura 2. 21: Cristais gêmeos tipo 1, de ocorrência mais comum na cristalização de sacarose (POEL et al., 1998).

No processo de formação de cristais gêmeos uma molécula de sacarose se junta a outra através do pólo esquerdo num caminho reverso, sendo que esse processo se dá através do grupo hidroxila ligado ao carbono quatro na molécula de açúcar (MANTELATTO, 2005). Como consequência os níveis de supersaturação requeridos para formação de cristais gêmeos são relativamente elevados, pois o nível de energia de ativação para adicionar uma molécula de sacarose através do grupo hidroxila ligado ao carbono quatro na molécula de sacarose, de forma reversa é maior que pelo caminho normal (Figura 2. 23). Alta ocorrência de cristais gêmeos, portanto, só ocorrem em soluções relativamente puras e em altos níveis de supersaturação (POEL et al., 1998).

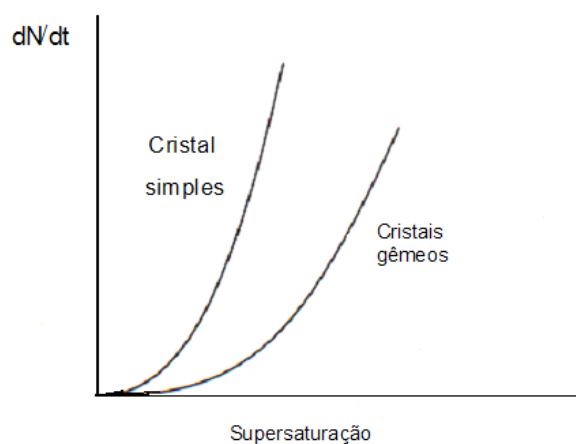


Figura 2. 22: Comparação entre a taxa de nucleação de um cristal simples e cristais gêmeos.

2.1.4.5 Distribuição de tamanho dos cristais

A distribuição de tamanhos dos cristais – DTC (crystal size distribution – CSD) – de um produto é extremamente importante para os estudos de cristalização. Essa distribuição nos permite caracterizar o produto final, bem como estudar melhor a cinética da nucleação e do crescimento (DERENZO, 1994).

Pode-se distinguir a DTC, segundo Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) em distribuição do número de cristais (por exemplo, obtida pela medida de um grande número de cristais sob o microscópio) e em distribuição da massa dos cristais (por exemplo, obtida pela pesagem das frações do produto retidas em peneiras de tamanhos determinados).

Essas DTCs podem ser representadas como distribuições cumulativas, $M(L)$, que são caracterizadas pelo tamanho do cristal (ou malha da peneira) L . Para que se possa caracterizar os tamanhos vizinhos dos cristais (L_1 e L_2) é necessário o conhecimento da distribuição diferencial, a qual é facilmente obtida pela derivação da acumulativa, $M'(L) = dM(L)/dL$.

Para a medida da DTC, Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) citam os métodos: de análise granulométrica em peneiras, os sedimentométricos (Sedigraph), os de microscopia, os

turbidimétricos (Mettler), os condutimétricos, que medem a variação da resistência elétrica quando uma partícula passa por uma abertura definida (Coulter Counter), e os baseados na difração de raio laser (Malvern, Beckman Coulter).

Distribuição granulométrica

Para descrever as distribuições granulométricas em processos de cristalização, deve-se identificar uma função cujos coeficientes podem ser correlacionados com as variáveis do processo, de forma a se aproximar mais dos mecanismos de nucleação e crescimento.

Randolph e Larson, 1971 apud Nývlt et al. (1985) identificaram a função gama abaixo:

$$f(L) = L^a \exp\left[\frac{-aL/b}{\Gamma(a+1) \cdot (b/a)^{a+1}}\right] \quad (2.37)$$

Onde,

a e b : são os parâmetros ajustáveis,

$f(L)$: função normalizada no intervalo entre zero e infinito.

O parâmetro b é uma medida do tamanho da distribuição, enquanto o parâmetro a , alonga a distribuição na direção dos tamanhos maiores e estreita a distribuição relativamente à média.

Para um cristalizador contínuo ideal sem sementeira, segundo Nývlt et al. (1985), $a = 3$ e b é igual a três vezes o produto entre o tempo de residência (t_c) e a velocidade de crescimento (G).

A curva de distribuição normal, também designada por Gaussiana é descrita em termos de momentos em estatística. Os momentos estatísticos são definidos por analogia aos utilizados em Mecânica, na qual o momento de uma força é determinado multiplicando a intensidade da força pelo braço, isto é, a distância entre os pontos de aplicação e de rotação.

Na curva normal aplicada à granulometria, a força é substituída pela frequência de determinada classe, o ponto de aplicação é o ponto médio dessa classe e o ponto de rotação é um ponto arbitrário (normalmente a origem da curva) (DIAS, 2009).

A massa de todos os cristais pode ser calculada a partir do terceiro momento da distribuição (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001), da mesma forma que a massa dos cristais maiores que qualquer tamanho L , a equação (2. 37) conduz a função da distribuição acumulada abaixo Nývlt et al. (1985):

$$M(L) = \left[100 \cdot \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \cdot \frac{1}{f(z_n)} \right] \cdot \exp(-(z - z_n)) \quad (2. 38)$$

Onde,

z : é uma grandeza com dimensão de tamanho, a qual expressa a relação entre o tamanho do cristal (L), o tamanho mínimo (L_n) e o seu tamanho médio (L_m).

$$z = \frac{3(L - L_n)}{(L_m - L_n)} \quad (2. 39)$$

z_n : também é uma grandeza com dimensão de tamanho. Ela expressa a relação entre o tamanho mínimo (L_n) e médio do cristal (L_m).

$$z_n = \frac{L_n}{3 \cdot L_m} \quad (2. 40)$$

$f(z_n)$: é uma função que expressa o tamanho mínimo da amostra. Quanto menores forem esses tamanhos dos cristais, essa função se aproximará de 1, como pode ser visto na equação abaixo:

$$f(z_n) = \left(1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \right) \quad (2. 41)$$

A distribuição de $M(L)$ em função de z (Figura 2. 23) apresenta um ponto de inflexão, que corresponde a um ponto de máximo numa curva diferencial de distribuição (Figura 2. 24).

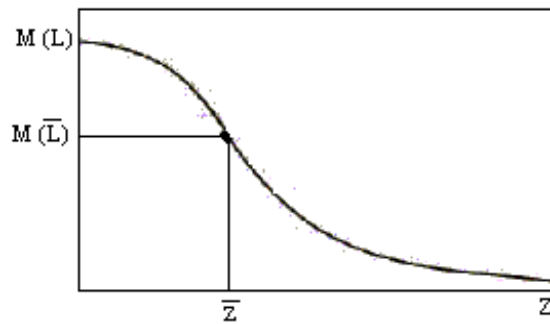


Figura 2. 23: Distribuição acumulativa do tamanho dos cristais.

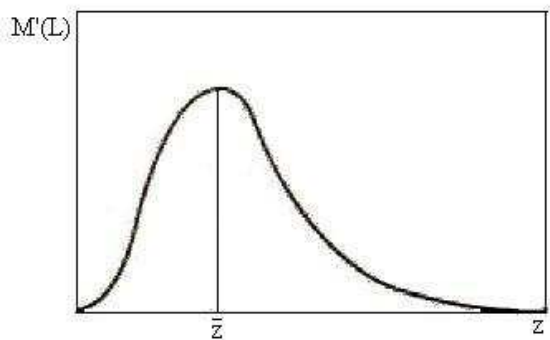


Figura 2. 24: Distribuição diferencial de tamanho dos cristais.

A curva diferencial da Figura 2. 24 tem a seguinte forma:

$$M'(L) = \frac{100}{6} \cdot z^3 \cdot \exp(-z) \quad (2. 42)$$

O ponto de inflexão da curva diferencial pode ser calculado a partir da derivada (NÝVLT et al., 1985):

$$\frac{\partial M'(L)}{\partial L} = \frac{\partial^2 M(L)}{\partial L^2} = 0 \quad (2.43)$$

Dessa forma, no ponto de inflexão temos que:

$$\bar{z} = 3 \quad (2.44)$$

Ao substituir o valor de z encontrado na equação (2.44) na equação (2.38), considerando que $L_n \cong 0$, $f(z_n)$ será $\cong 1$ e $M(L)$ será igual a 64,7% (NÝVLT et al., 1985).

Densidade populacional

A densidade populacional de cristais é definida como sendo o número de cristais na faixa $L + \Delta L$, por unidade de volume da suspensão. A Figura 2.25 representa a definição descrita.

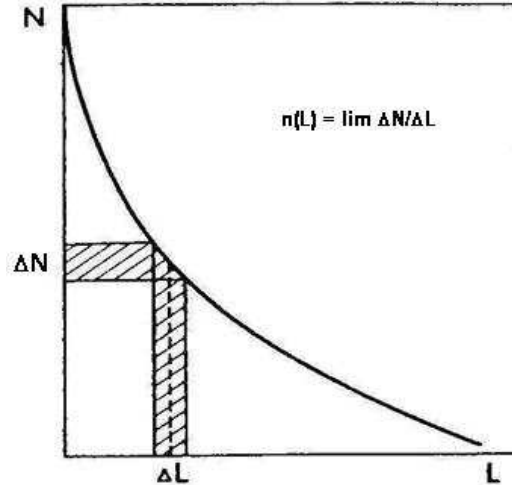


Figura 2.25: Densidade populacional dos cristais.

O intervalo ΔL contém ΔN cristais, portanto se esse intervalo for suficientemente próximo, teremos:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = n(L) \quad (2.45)$$

Onde $n(L)$ é a densidade populacional dos cristais de tamanho L . A densidade populacional corresponde à diferencial da curva de distribuição apresentada na Figura 2. 25.

Segundo Nývlt et al (1985), se a densidade populacional pode ser expressa em função do tamanho do cristal, então a completa descrição da distribuição do tamanho do cristal pode ser obtida pelas relações abaixo:

$$N_C = \int_0^{\infty} n(L) \cdot dL \quad (2.46)$$

$$L_C = \int_0^{\infty} n(L) \cdot L \cdot dL \quad (2.47)$$

$$A_C = \beta \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^2 \cdot dL \quad (2.48)$$

$$m_C = \alpha \cdot \rho_C \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 \cdot dL \quad (2.49)$$

Onde,

N_C : número total de cristais;

L_C : comprimento total dos cristais;

A_C : área total da superfície dos cristais;

m_C : concentração mássica de cristais da suspensão.

As integrais nas equações de (2. 46) a (2. 49) representam do zero ao terceiro momento da distribuição (NÝVLT et al, 1985). Para descrever a função de distribuição $n(L)$ em uma modelagem de cristalização, é necessário o balanço populacional nos cristalizadores.

Balanço populacional

O balanço do número de partículas do sistema geralmente tem a seguinte forma:

$$Acúmulo = Entrada - Saída \quad (2.50)$$

Considerando um cristalizador ideal, o qual tem sua alimentação contínua de solução e com uma retirada contínua de suspensão, MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal), o balanço de massa, após considerações poderá ser escrito de acordo com a equação 2.51 (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Considerações:

- a) Regime permanente;
- b) Suspensão perfeitamente agitada;
- c) Retirada de suspensão representativa;
- d) Não há cristais na alimentação do cristalizador;
- e) Todos os cristais crescem com velocidade de crescimento constante G , que é independente do tamanho dos cristais;
- f) Não ocorre aglomeração e nem quebra
- g) Os fatores de forma α e β são constantes e idênticos para todos os cristais.

Balanço no cristalizador contínuo:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L} \left(n \cdot \dot{L} \right) + \frac{n \cdot \dot{V}}{V} \quad (2.51)$$

Onde,

$$\dot{L} = G = \frac{dL}{dt} \quad (2.52)$$

Portanto,

\dot{L} : velocidade aparente de crescimento do cristal;

\dot{V} : vazão volumétrica;

V : volume do cristalizador

O tempo de residência dentro do cristalizador contínuo será a relação do volume do cristalizador com a vazão volumétrica:

$$\frac{V}{\dot{V}} = t_c \quad (2.53)$$

Considerando a hipótese (e), $\dot{L} \neq \dot{L}(L)$, e a hipótese (a), $\partial n / \partial t = 0$, a equação (2.51) combinada com a equação (2.53), pode ser escrita:

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{\dot{L} \cdot t_c} = 0 \quad (2.54)$$

Também se pode escrever a densidade populacional de cristais $n(L)$ em relação à densidade populacional dos núcleos n^0 em um cristalizador contínuo, de acordo com Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001):

$$n(L) = n^0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot t_c}\right) \quad (2.55)$$

Em um cristalizador em batelada não alimentada (RANDOLPH; LARSON, 1971) apud NÝVLT et al., 1985), o balanço populacional será:

$$\frac{\partial(n \cdot V)}{\partial t} + \frac{\partial(n \cdot \dot{L} \cdot V)}{\partial L} = 0 \quad (2.56)$$

Para obter a densidade populacional em relação a todo volume $\left(\bar{n} = n \cdot V\right)$, pode-se substituir esse termo na equação (2. 56):

$$\frac{\partial\left(\bar{n}\right)}{\partial t} + \frac{\partial\left(\dot{L} \cdot \bar{n}\right)}{\partial L} = 0 \quad (2. 57)$$

Da mesma forma que em um cristalizador contínuo, a densidade populacional de cristais $n(L)$, em relação à densidade populacional dos núcleos n^0 em um cristalizador em batelada não alimentada, pode ser escrita (NÝVLT et al., 2001):

$$n(L) = n^0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot t_b / 3}\right) \quad (2. 58)$$

2.1.4.6 Influência das impurezas da solução de cana de açúcar na cristalização da sacarose

As impurezas das soluções de cana ou beterraba podem ser chamadas de não-açúcares, que significam todos os componentes orgânicos e inorgânicos do caldo que não são a sacarose (POEL et al., 1998).

Como a composição do caldo de cana difere de acordo com a região, clima e solo (NETO et al., 2006), a quantidade desses não-açúcares varia, não sendo, portanto previstas as concentrações que poderão interferir no processo de cristalização.

Portanto, quando se tem algum desses componentes no sistema sacarose-água, dependendo da concentração, essas impurezas podem causar modificações nas características

da solução, tal como interferir na solubilidade, e conseqüentemente na cinética de crescimento dos cristais (MYERSON, 2002).

Para que se possa saber o quanto o coeficiente de solubilidade de uma solução impura $q_{sat,i}$ é maior ou menor que o coeficiente de solubilidade de uma solução pura $q_{sat,p}$ na mesma temperatura, relacionam-se esses coeficientes da seguinte forma:

$$y_{sat} = \frac{(w_S/w_W)_{sat,i}}{(w_S/w_W)_{sat,p}} = \frac{q_{sat,i}}{q_{sat,p}} \quad (2.59)$$

Onde, y_{sat} é chamado de coeficiente de saturação (POEL et al., 1998).

A quantidade de não-açúcares em água (g/g) em uma solução saturada ($q_{NS/W}$) pode ser empiricamente relacionada com o coeficiente de saturação de acordo com a equação:

$$y_{sat} = a \cdot q_{NS/W} + b + (1 - b) \cdot \exp(-c \cdot q_{NS/W}) \quad (2.60)$$

Onde a , b e c são coeficientes que dependem dos componentes dos não-açúcares.

Os valores dos coeficientes variam de acordo com diferentes autores na faixa de: a , entre 0,15 e 0,43, b , entre 0,43 e 0,83 e c , entre 1,36 e 2,85. Os valores mais genericamente válidos são os reportados por McGinnis (1978) e referem-se aos dados apresentados por Grüt (1936, 1937) e Bubník et al. (1992), que são: $a = 0,178$, $b = 0,82$ e $c = 2,1$.

$$y_{sat} = 0,178 \cdot q_{NS/W} + 0,820 + (1 - 0,820) \cdot \exp(-2,1 \cdot q_{NS/W}) \quad (2.61)$$

Essa dependência pode ser observada pela Figura 2. 26:



Figura 2. 26: Curva do coeficiente de saturação em função da quantidade de não-açúcares (POEL et al., 1998)

Pode-se encontrar uma revisão e análise mais detalhada referente à influência dos não-açúcares, inclusive das contribuições individuais dos cátions K, Na, Li, Ca e Mg e também dos açúcares invertidos no coeficiente de saturação em Vavrinez (1978, 1979) e Bubník et al. (1995).

A solubilidade da sacarose em xaropes obtidos de caldo de beterraba na ausência do tratamento químico foi estudada por Vaccari et al. (1993). Eles avaliaram a influência das impurezas no coeficiente de saturação para diversas temperaturas. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos por Vavrinez (1962, 1965) e apresentaram algumas diferenças. As equações propostas foram:

- Solubilidade da sacarose obtida de caldo concentrado sem tratamento ($w_{S,CCST}$):

$$w_{S,CCST} = 63,268 + 0,0795 \cdot T + 1,67569 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,058 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2. 62)$$

- Solubilidade do mel efluente da primeira cristalização ($w_{S,M}$):

$$w_{S,M} = 62,75 + 0,081 \cdot T + 1,63169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,169 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,58 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.63)$$

Além de modificarem a solubilidade das soluções de sacarose, os não-açúcares podem interagir diretamente com as faces dos cristais. Podem ser adsorvidos na estrutura cristalina e co-precipitados com a sacarose nos sítios de crescimento (DOHERTY et al., 2001; WIN et al., 2000).

Zagrodzki (1967) e Kelly (1982) apud Mantelatto (2005) observaram alterações na taxa de crescimento e morfologia dos cristais de sacarose devido à presença de impurezas. A presença de impurezas pode afetar de maneira distinta as diferentes faces do cristal, alterando toda a cinética e a taxa de crescimento de cada face de maneira diferenciada.

O efeito dessas interações com as faces cristalinas pode aumentar ou diminuir a velocidade de crescimento. Isso dependerá não somente da concentração de uma determinada impureza, mas do conjunto de impurezas presentes, isto é, pode advir de um efeito sinérgico (MANTELATTO, 2005). Poel et al. (1998) destacaram que a ordem global de reação aumenta com o aumento da concentração de não-açúcares.

Algumas impurezas podem ser aprisionadas dentro dos cristais de sacarose. Esse mecanismo de oclusão e de deposição de não-açúcares, segundo Hook (1981) ocorre por três caminhos:

- 1) Pelo licor-mãe, que não foi completamente removido da superfície do cristal durante a centrifugação. Isso fica evidente quando se promove a afinação da massa de cristais com solução saturada de sacarose e novamente a centrifugação, os cristais ficam praticamente isentos de licor-mãe;
- 2) Ligado à superfície do cristal, ou até mesmo por todo o cristal, por forças de adsorção, como exemplo, dextrana, caramelos etc;

- 3) Inclusão no interior devido à velocidade de crescimento do cristal. Se a velocidade de crescimento do cristal for muito rápida, o licor-mãe ou até mesmo sólidos em suspensão podem ficar mecanicamente aprisionados dentro do cristal.

Na Figura 2. 27 é ilustrado o aspecto de um cristal de sacarose, em que houve a inclusão de cor proveniente do licor-mãe (xarope).



Figura 2. 27: Inclusão de licor-mãe em um cristal de sacarose de cana (MANTELATTO, 2005)

Godshall et al. (1991) e (2002) mapearam os principais polissacarídeos e compostos coloridos presentes em cada etapa do processo de fabricação de açúcar de cana e de beterraba e caracterizaram os compostos presentes nos cristais, comparando as diferentes características de cada caso. Outros não-açúcares incluídos no interior dos cristais, como polissacarídeos, polipeptídios, saponinas, sulfato de cálcio e potássio-imido-bis (sulfato) são relacionados e discutidos Poel et al. (1998).

A remoção de impurezas presentes no xarope pode ser realizada em dois estágios na cristalização e na centrifugação. No entanto, a centrifugação não remove uma quantidade significativa de não-açúcares incluídos ou oclusos no cristal. Portanto, tornar a centrifugação eficiente depende da etapa anterior de cristalização, que é decisiva no controle da distribuição de tamanho, coloração e qualidade final do açúcar (POEL et al., 1998).

2.1.5 Técnicas de cristalização do açúcar

Nesse item serão comentadas as técnicas de cristalização por evaporação a vácuo e por resfriamento.

A técnica de cristalização mais utilizada na indústria açucareira nos dias atuais é a por evaporação a vácuo, conhecida como cozimento. A cristalização por resfriamento é pouco empregada, por ainda não apresentar vantagens frente ao processo de cozimento, no entanto, como etapa posterior é utilizada para recuperar parte da sacarose dissolvida no mel, conforme item 2.1.2.1.

2.1.5.1 Cristalização por cozimento

No processo de cristalização por cozimento, a solução pré-concentrada de sacarose, proveniente dos evaporadores, é submetida a um processo de concentração constante dentro de equipamentos denominados de cozedores. Na Figura 2. 28 pode-se observar um cozedor e na Figura 2. 29 o conjunto deles na fábrica de açúcar.

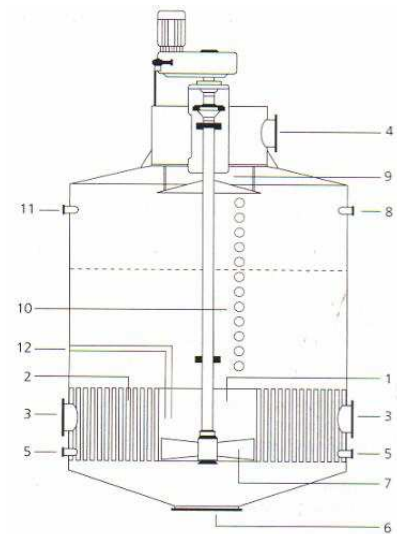


Figura 2. 28: Cozedor. 1 – tubo central; 2 – calandra; 3 – entrada de vapor; 4 – saída de vapor; 5 – saída de condensado; 6 – saída de massa cozida; 7 – agitador; 8 – bicos; 9 – separador de arraste; 10 – visores de vidro; 11 – quebra vácuo; 12 – alimentação de xarope (HUGOT, 1969)



Figura 2. 29: Conjunto de cozedores.

A solução é concentrada em vácuos de 18 a 25 polegadas de Hg, recebendo vapor na calandra do cozedor, com o intuito de evaporar com maior facilidade a água contida na

solução até atingir a zona de supersaturação, denominada metaestável (COPERSUCAR, 1984).

Quando a solução atinge essa zona de supersaturação, procede-se a granagem, ou seja, adiciona-se as semente. O momento certo corresponde a um Brix de cerca de 80. O cozinhador reconhece esse momento pela viscosidade do xarope, cujos respingos escorrem cada vez mais lentos sobre os visores. Outro meio é a “prova do fio”. Por meio de uma sonda ele retira uma amostra do xarope, pega um pouco desse entre o polegar e o indicador e os separa rapidamente: o momento certo corresponde a um fio que se quebra com um comprimento de 2 a 3 cm. Efetuando essa prova cedo demais, o fio se quebra assim que se separam os dedos, tarde demais, não se separam (HUGOT, 1969).

À medida que os cristais aumentam, a supersaturação da solução diminui. Para manter a supersaturação é preciso haver evaporação de água e alimentação de matéria açucarada, no entanto tal procedimento leva a maior presença de impurezas na massa cozida. Como vimos no item 2.1.4.6 a influência das impurezas da solução no crescimento dos cristais de sacarose aumenta conforme a concentração dessas na solução.

Davis e Yearwood (1934) apud Hugot (1969) verificaram que a zona intermediária de supersaturação apresenta pouca importância na prática do cozimento, sendo consideradas as zonas metaestável e lábil as principais para se manter o controle do processo. Na Figura 2.30 pode-se observar o ponto ideal de supersaturação (B) a ser mantida a solução para se ter esse controle.

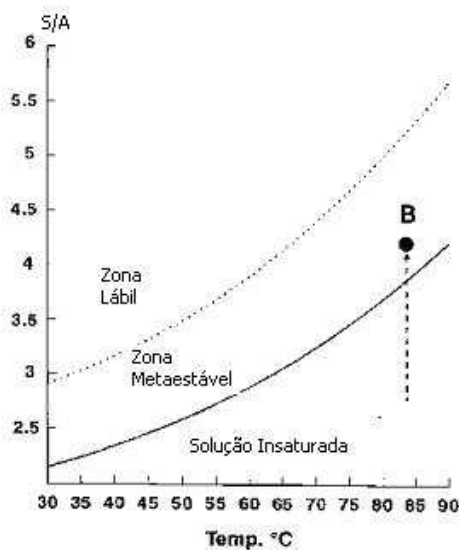


Figura 2. 30: Cristalização por evaporação à vácuo, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).

Atualmente, mesmo mantendo-se o controle do processo de cozimento, verifica-se na fase final do cozimento a circulação lenta e difícil da massa cozida dentro do equipamento, o que pode levar a caramelização dos cristais e a uma granulometria variada (JESUS, 2004). Também se observa nessa fase, mais especificamente no “aperto final” ou concentração final, a inclusão de impurezas nos cristais de sacarose por forças de adsorção.

A primeira massa cozida obtida com o xarope puro (ao qual se acrescenta, às vezes uma quantidade de méis pelas “recirculações” no cozedor) é chamada de massa cozida A, e o licor-mãe separado na centrifugação, de mel A. Porém esse mel A ainda contém uma grande proporção de açúcar cristalizável. Portanto, é separado e servirá, por exemplo, para aumentar cozimentos com um pé-de-cozimento. Esta massa cozida é, então chamada massa cozida B e o licor-mãe separado na centrifugação, mel B. Essa operação pode ainda ser repetida, porém o número de massas cozidas é rapidamente limitado devido a diminuição da pureza do mel (HUGOT, 1969).

Dos métodos de esgotamento existentes, podem ser citados: processo com 2 massas cozidas, processo com 3 massas cozidas e processo com 4 massas cozidas. Será descrito a seguir um esquema do processo de cristalização do açúcar com 3 massas cozidas.

Processo com 3 massas cozidas

É o processo empregado com mais frequência na indústria açucareira. Formam-se 3 tipos de massa cozida:

- a) Massa A: massa cozida A com pureza de 80 a 85, obtida com o pé-de-cozimento formado com magma B e aumentada, de acordo com a pureza do xarope, somente com o xarope puro, ou com méis A no final do cozimento.
- b) Massa B: massa cozida B, com pureza de 68 a 72, obtida com o pé-de-cozimento formado com cristais provindos da sementeira com suspensão alcoólica de açúcar e mel A, e aumentada com mel A.
- c) Massa C. massa cozida C, com pureza 56 a 60, obtida com o pé-de-cozimento formado pelo magma B e aumentada com mel B.

Na Figura 2. 31 segue uma ilustração esquemática de uma das formas de se realizar o método de esgotamento com 3 massas cozidas. As sequências de operações é descrita a partir do próximo parágrafo.

No startup, inicia-se o cozimento no cozedor 1, onde são adicionados: xarope e suspensão alcoólica de açúcar (granagem realizada na zona metaestável de supersaturação). No final da batelada, a massa chamada de “pé-de-cozimento” é descarregada no cozedor 2.

O cozedor 2 recebe a massa do cozedor 1 (pé-de-cozimento) e o xarope para continuar o crescimento dos cristais (de 0,3 mm a 0,8 aproximadamente).

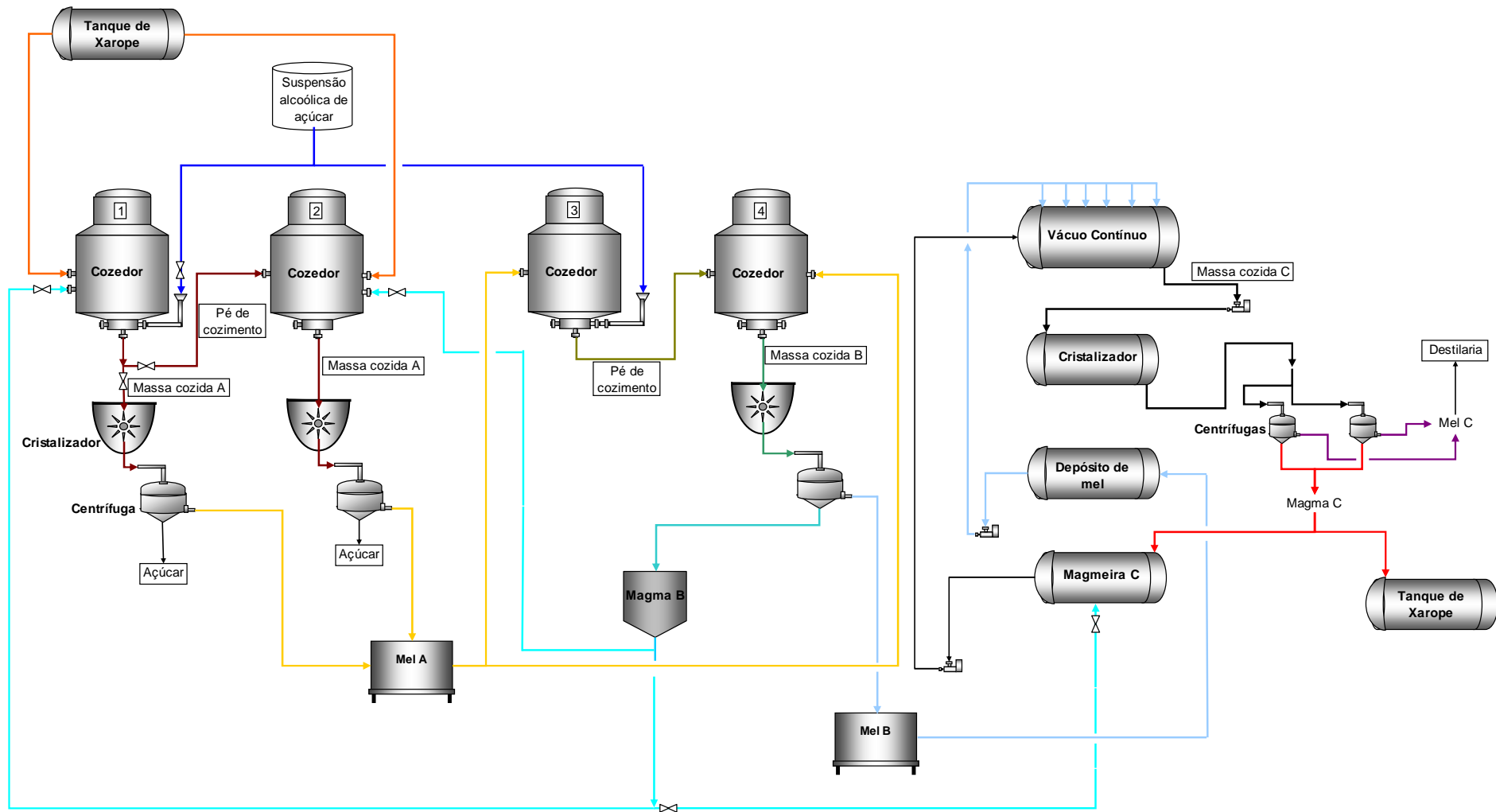


Figura 2. 31: Ilustração esquemática de uma das formas de se realizar o método de esgotamento com 3 massas cozidas.

Finalizado o crescimento dos cristais no cozedor 2, a massa final denominada de massa cozida A é centrifugada, separando-se o açúcar do mel A. O mel A proveniente da centrifugação ficará armazenado em um tanque, para abastecer os cozedores 3 e 4.

Inicia-se a produção da massa cozida B pelo cozedor 3 que receberá o mel A e suspensão alcoólica de açúcar. No final da batelada, a massa chamada de “pé-de-cozimento” é descarregada no cozedor 4.

No cozedor 4, o cozimento termina quando os cristais atingem a granulometria de 0,7 – 0,8 mm. Logo após, essa massa denominada de massa cozida B é submetida a centrifugação, onde o açúcar B é separado do mel B.

O açúcar B é parcialmente dissolvido, transformando-se em magma B, e armazenado em um tanque de magma B. O magma B é posteriormente utilizado como “pé-de-cozimento” para os cozimentos dos cozedores 1 e 2. A partir desse momento, os cozedores 1 e 2 passarão a produzir massa cozida A (o cozedor 1 deixará de receber suspensão alcoólica de açúcar).

O mel B é esgotado em um cozedor contínuo a vácuo, na Figura 2. 31. Este cozedor contém 13 compartimentos divididos por chicanas, e a massa percorre estes compartimentos como mostra a Figura 2. 32.

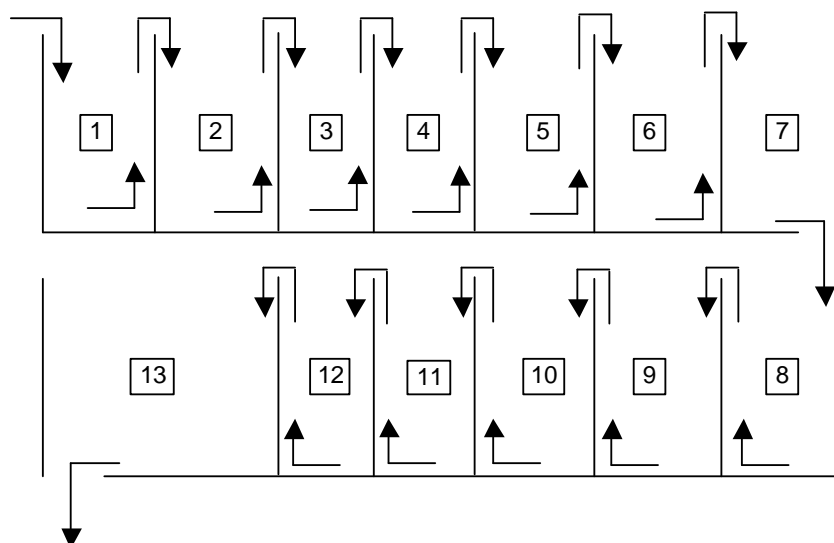


Figura 2. 32: Trajeto da massa dentro do vácuo contínuo.

A magmeira C é um cristalizador que recebe parte do magma B e do magma C que será produzido. A mistura destas massas é conduzida ao vácuo contínuo juntamente com o mel B.

Com o crescimento dos cristais no vácuo contínuo, com conseqüente esgotamento do mel B, esta massa denominada de massa cozida C é centrifugada, separando-se o açúcar C do mel C.

O açúcar C é parcialmente dissolvido, transformando-se em magma C. Parte do magma C enriquecerá o xarope que produzirá massa A e a outra parte irá para a magmeira C.

2.1.5.2 Cristalização por resfriamento

Em contraste com a cristalização por evaporação a vácuo, onde a temperatura do processo é mantida praticamente constante, a cristalização por resfriamento envolve o abaixamento da temperatura no decorrer do processo de produção. Nesse processo, a troca térmica pode ocorrer através dos elementos refrigerantes dos equipamentos, podendo ser discos, chicanas, camisas e serpentinas, inseridos em um sistema a pressão atmosférica, no qual os elementos do caldo permanecem constantes.

Na cristalização por resfriamento flash, tanto a temperatura como os elementos presentes no caldo sofrem mudanças de acordo com a evaporação da água associada a remoção do calor latente (AUSTMEYER; MARWEDE, 1987 apud POEL et al., 1998).

O processo de cristalização por resfriamento é baseado na diminuição do grau de solubilidade da sacarose na solução decorrente da redução da temperatura. Dessa maneira, a supersaturação é produzida pela remoção de calor da solução ou da suspensão de cristais,

conforme verificado no item 2.1.4.1. O resfriamento pode ocorrer naturalmente, por controle linear e por controle polinomial da temperatura.

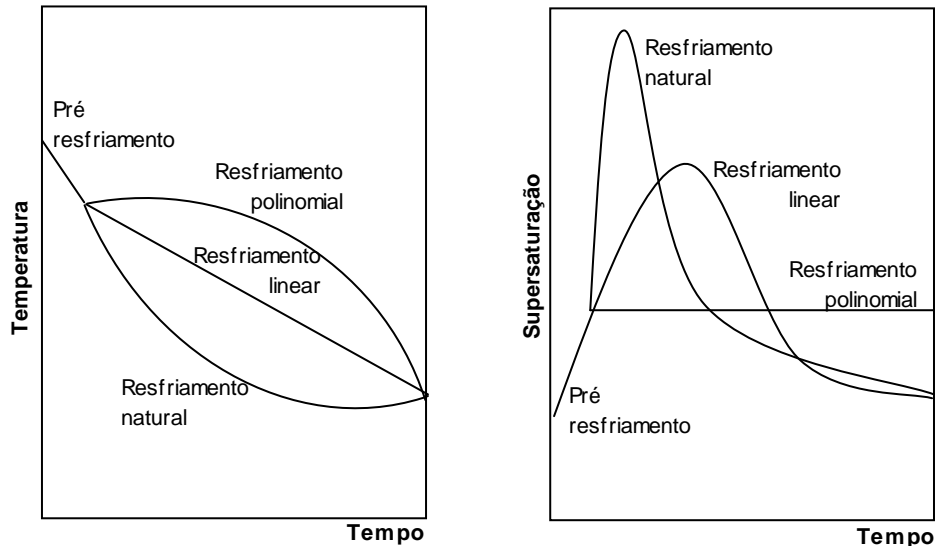


Figura 2. 33: Comparação entre os tipos de resfriamento realizados a pressão atmosférica em relação a supersaturação e a temperatura da solução (VAN ROSMALEN et al., 2004).

Curvas de resfriamento de cristalizadores de batelada agitados

A produção em bateladas, ou descontínua, possui diversas vantagens, como equipamentos simples, pouca demanda pela qualidade da mão-de-obra operacional, mas também possui algumas desvantagens, como baixa e irreprodutível qualidade do produto final (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Essa baixa qualidade geralmente é dada pelo resfriamento rápido no início da operação, que causa uma grande quantidade não controlada de formação de cristais que podem não atingir uma maior dimensão durante a corrida da batelada. O produto é, portanto, fino causando problemas em sua separação e lavagem; possui uma grande quantidade de licor-mãe impuro, inclusa e oclusa nos cristais; pode ter secagem difícil; pode apresentar problemas de empedramento na estocagem (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Grandes gradientes de temperatura próximos às superfícies de resfriamento no início da operação podem conduzir a incrustações intensas. Visando obter um bom produto, com cristais grandes, é necessário proceder a um resfriamento que mantenha a supersaturação dentro da zona metaestável (Figura 2. 34), durante toda a corrida da batelada, ou seja, é necessário minimizar a formação de novos núcleos cristalinos.

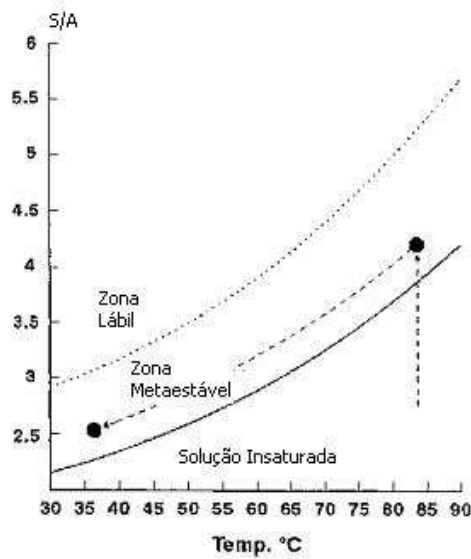


Figura 2. 34: Cristalização por resfriamento controlado, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).

Considera-se um cristalizador em batelada com volume V , onde a agitação assegura temperaturas e concentrações uniformes em todo cristalizador. Preenche-se com uma solução em sua temperatura inicial de saturação T_0 , semeada com uma massa de cristais m_0 de tamanho L_0 . Depois de resfriada, essa solução fornecerá uma massa cristalizada Δm com o tamanho desejado L_f .

$$m_0 = \frac{L_0^3}{L_f^3 - L_0^3} \cdot \Delta m \quad (2. 64)$$

Isso obviamente significa que, durante a corrida da batelada, a supersaturação permanece suficientemente baixa para evitar a formação de novos cristais. Se o processo for operado a supersaturação constante como a mostrada na Figura 2. 34, a supersaturação gerada pelo resfriamento deve ser instantaneamente removida pelo crescimento dos cristais, então, a velocidade de supersaturação (resfriamento) instantânea $\left(-\dot{T}\right)$ deve ser proporcional à área superficial dos cristais presentes, segundo Nývlt, Hostomský e Giuliatti (2001):

$$\left(-\dot{T}\right) \cdot \frac{dc_{eq}}{dT} = k_g \cdot A_C \cdot \Delta c^g \quad (2. 65)$$

Conforme as moléculas vão agregando-se ao cristal, este vai aumentando de tamanho. No entanto, uma molécula pode-se agregar a vários núcleos em formação, de diversos tamanhos e cada núcleo possui vários locais que requerem energias diferentes para que a molécula se agregue. Broul (1979) apud Nývlt et al. (1985) demonstraram que em cristalizadores em batelada, a velocidade de crescimento dos cristais é descrita pela equação:

$$L = L_0 + G \cdot t \quad (2. 66)$$

A equação acima também pode ser utilizada para determinar o tamanho médio do cristal em um cristalizador em batelada:

$$L_m = L_n + G \cdot t_b \quad (2. 67)$$

Em um cristalizador contínuo o tempo de residência deste (t_c) é diferente do tempo de residência do cristalizador em batelada (t_b), conforme a relação descrita por Nývlt et al. (1985):

$$t_c = \frac{1}{3} \cdot t_b \quad (2.68)$$

Nývlt, Hostomský e Giuliatti (2001) também indicam que o número de cristais pode ser descrito pela equação:

$$N_c = \frac{m_0}{\alpha \cdot \rho_c \cdot L_0^3} \quad (2.69)$$

Sendo assim, a área da superfície do cristal pode ser calculada:

$$A_c = N_c \cdot \beta \cdot L^2 = \frac{\beta \cdot m_{c0}}{\alpha \cdot \rho_c \cdot L_0} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2 \quad (2.70)$$

Substituindo a equação (2.70) na equação (2.65) obtém-se a velocidade de resfriamento no instante t :

$$\left(-\dot{T}\right) = \frac{3 \cdot m_0}{dc_{eq}} \cdot \left(\frac{G}{L_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2 \quad (2.71)$$

A integração da equação (2.71) de T_0 a T_t fornece:

$$T_0 - T_t = 3 \cdot \frac{G \cdot t}{L_0} \cdot \frac{m_0}{dc_{eq}/dT} \cdot \left[1 + \frac{G \cdot t}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2\right] \quad (2.72)$$

Ao introduzir uma equação análoga para T_f no tempo t_b , obtém-se:

$$T_0 - T_f = 3 \cdot \frac{G \cdot t_b}{L_0} \cdot \frac{m_0}{dc_{eq}/dT} \cdot \left[1 + \frac{G \cdot t_b}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t_b}{L_0}\right)^2\right] \quad (2.73)$$

Ao dividir a equação (2.72) pela equação (2.73) obtém-se:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \frac{t}{t_b} \cdot \frac{1 + \frac{G \cdot t}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t}{L_0} \right)^2}{1 + \frac{G \cdot t_b}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t_b}{L_0} \right)^2} \quad (2.74)$$

Ou, de forma simplificada:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \left(\frac{t}{t_b} \right)^3 \quad (2.75)$$

De acordo com essa equação, a velocidade ótima de resfriamento no início da batelada, deverá ser bastante baixa e deverá aumentar continuamente com o aumento do tempo. Se uma nucleação simultânea, em uma taxa constante, não puder ser evitada, pode-se obter:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \left(\frac{t}{t_b} \right)^4 \quad (2.76)$$

Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) citam que em geral, o resfriamento é conduzido de forma oposta ao resfriamento natural: rápido no início e lento no final da batelada. As curvas de resfriamento são apresentadas na Figura 2. 35. Na prática, ambas as curvas teóricas caminham próximas, de forma que, usualmente, utiliza-se o expoente 3 para todos os casos.

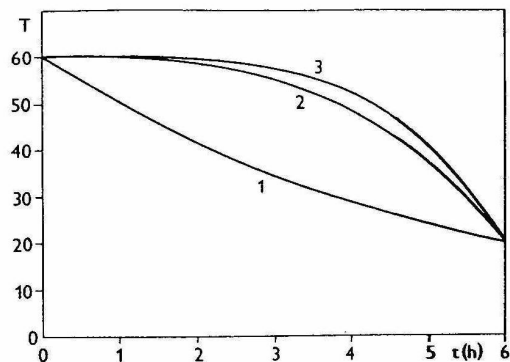


Figura 2. 35: Comparação das curvas de resfriamento. 1-resfriamento forçado; 2-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 3; 3-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 4.

Produção de açúcar branco utilizando a técnica de cristalização por resfriamento

Atualmente a cristalização por resfriamento é mais economicamente viável no processamento de massa C e para a produção de “seed magma”. Para o processamento de massa A, o cozimento ainda mostra-se como o mais recomendado, apesar de suas limitações em termos de controle e remoção de impurezas (POEL et al., 1998).

Muitos estudos foram realizados e estão em desenvolvimento no sentido de aplicar a técnica da cristalização por resfriamento para produção de massa A. O principal objetivo desses estudos é tornar o processo mais controlado, com obtenção de cristais com menor quantidade de impurezas, uniformidade e economicamente viável em termos de consumo de insumos e investimentos.

Mantovani et al. (1986) investigaram os fatores industriais que podem influenciar na qualidade dos cristais finais no processo de produção da sacarose. Eles apontaram que as inclusões de impurezas nos cristais emergem da velocidade de crescimento empregada.

Verificaram que em altas velocidades de crescimento, a probabilidade de ocorrer inclusão de mel dentro do cristal é maior.

Vaccari et al. (1988) publicaram alguns dados dos experimentos de cristalização por resfriamento contínuo, realizados em escala piloto. A proposta era verificar se essa operação era capaz de obter cristais de açúcar de beterraba sem cinzas e com baixa cor, provenientes de um caldo bruto. A capacidade dessa planta piloto era de 1 tonelada de açúcar por dia, sendo que em cada ciclo eram obtidos 60 quilos de açúcar. As condições de trabalho podem ser observadas na tabela abaixo.

Tabela 2. 5: Condições de trabalho da planta piloto (VACCARI et al., 1988)

Supersaturação	1.02
Cor do xarope ao entrar no cristizador	6000 – 7000 UI
Temperatura do mel ao entrar no cristizador	78 e 80°C
Temperatura de saída do cristizador	40°C
Pureza do xarope	90
Temperatura da água de resfriamento de entrada	20°C
Temperatura da água de resfriamento de saída	60°C
Velocidade de agitação	10 rpm
Tempo de batelada	3 - 4 horas

Os primeiros resultados obtidos em relação ao tamanho médio e ao C.V. foram de 0,4 a 0,6 mm e de 30 a 40%, a cor do açúcar final não foi satisfatória devido à necessidade de arranjos operacionais. Com a experiência adquirida na planta piloto, Vaccari et al. (1991^a), retornaram ao laboratório para que novos experimentos fossem realizados com o caldo bruto de beterraba, previamente concentrado, no sentido de investigar a possibilidade de modificar as tradicionais plantas de produção de açúcar, por uma estrutura mais simples, com baixos custos de investimento e energia e com menor impacto ambiental. Eles trabalharam com o resfriamento linear em torno de 10°C/h para a 1^a cristalização, e de 5 a 6°C/h na 2^a cristalização do mel resultante da primeira. A série de experimentos resultou em um açúcar com pouca qualidade, sem utilizar tratamento químico no caldo bruto da beterraba. O maior

problema encontrado foi a formação de espuma e grande turbidez no caldo durante a etapa de concentração, no entanto os cristais apresentaram brilho e características visuais muito boas.

Vaccari et al. (1991^b) continuaram os testes com as mesmas condições dos testes citados, e verificaram que era possível a obtenção de açúcar branco através de duas cristalizações, e não apenas de uma. Isso ocorreria da seguinte forma: após retirar o açúcar da 1^a cristalização, este seria dissolvido, concentrado e recristalizado. Os experimentos em laboratório os levaram a maiores investigações sobre as composições do caldo bruto, do xarope e da massa final do processo de produção de açúcar. Essas informações contribuíram para a melhor adequação da técnica ao processo. Os resultados preliminares do laboratório, utilizando a técnica de cristalização por resfriamento dos xaropes com cor em torno de 5000-6000 ICUMSA, em três estágios, forneceram açúcares com cores em torno de 40 UI, rendimento em torno de 79% (MANTOVANI et al., 1992).

A planta piloto de cristalização por resfriamento em Finale Emilia (Modena) de 1991, foi otimizada e aumentada em 1992. As operações foram automatizadas e adicionadas as etapas de afinação, dissolução e filtração do açúcar bruto produzido (VACCARI et al., 1993^a).

Para determinar o melhor perfil de resfriamento, Vaccari et al. (1993^b) investigaram o quanto a solubilidade da sacarose é afetada pela presença de impurezas. Verificaram que quanto maior a presença de não-açúcares na solução, menor era a solubilidade da sacarose. Então, com a intenção de melhorar a aplicação da técnica desenvolvida na planta piloto, decidiram conduzir os experimentos desde a concentração da solução até a cristalização, para identificar e controlar a influência das impurezas durante o processo de crescimento do cristal (VACCARI et al., 1995; VACCARI et al., 1996).

Foi estudada, em laboratório, uma série de possibilidades para a produção de açúcar branco direto do caldo bruto de cana de açúcar (VACCARI et al., 1996). Os experimentos

conduzidos em 1996 não visavam o controle da granulometria dos cristais, mas as características finais que eles apresentariam. Os resultados não foram tão satisfatórios quanto aos encontrados com a beterraba, por causa da grande quantidade de compostos coloridos presentes no caldo de cana. A diferença da presença de polissacarídeos e da cor presentes nos caldos de cana e nos da beterraba podem ser vistos na Tabela 2. 6 e na Tabela 2. 7.

Tabela 2. 6: Polissacarídeos presentes nos processos de cana e beterraba (GODSHALL et al., 2002).

	BETERRABA	CANA
Caldo bruto	4067	8237
Caldo clarificado	918	4812
Xarope	932	4148
Mel	4518	18411

Tabela 2. 7: Cores dos caldos processados de cana e de beterraba (GODSHALL et al., 2002).

	BETERRABA	CANA
Caldo bruto	1405	14848
Caldo clarificado	1373	14388
Xarope	1635	14131
Mel	37038	81298

Ao final dos testes, eles sugeriram acrescentar alguma etapa de pré-tratamento do caldo, para que fossem eliminados alguns compostos causadores de cor (VACCARI et al., 2000). Soluções de açúcar bruto de cana foram testadas no processo de cristalização a frio, e foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 2. 8: Resultados das soluções de caldo testadas pela técnica de cristalização por resfriamento.

	SOLUÇÃO	AÇÚCAR FINAL
Cor (UI)	2650	60
	750	68
	346	23
Cinzas (%)	0,12	0,005
	0,05	0,003
	0,04	0,003

As possíveis soluções encontradas para eliminar o tratamento tradicional de purificação do caldo foram, segundo Vaccari et al., 2003:

1. microfiltração e calagem do caldo bruto
2. 1ª cristalização visando obter açúcar branco
3. Separação cromatográfica do mel depois da 1ª cristalização
4. Descolorização do extrato de açúcar
5. Cinco estágios de cristalização por resfriamento, sendo que o 1º e o 2º estágios são os que produzirão o açúcar comercial.

Mantelatto (2005) demonstrou que a cristalização por resfriamento de soluções a partir do caldo de cana sem nenhum tratamento não obteve bons resultados, pois a alta viscosidade da massa e a grande quantidade de impurezas coloidais e materiais floculados em suspensão dificultaram a centrifugação da massa, ao obstruírem a tela do cesto da centrífuga. No entanto, a técnica estudada apresentou bons resultados para soluções com pré-tratamento, por exemplo, no caso da cristalização da solução preparada a partir do açúcar VVHP, cor inicial de 310 UI, obteve-se cristais com cor entre 18 e 33 UI e a remoção de cinzas e amido foi praticamente completa.

Mantelatto (2005) trabalhou com taxas de resfriamento lineares de 4, 6, 8 e 12°C/h e concentrações de solução em torno de 80 a 84° Brix, e apesar dos bons resultados em relação

a remoção de cor e impurezas, não conseguiu diminuir a nucleação durante o processo de cristalização.

2.1.6 Modelagem matemática de cristalizadores agitados

Foram estudados modelos matemáticos para determinação e controle do crescimento dos cristais e da nucleação, e consequente otimização do processo de cristalização. Serão descritos sucintamente abaixo os mais relevantes quanto ao controle do crescimento e nucleação.

Randolph e Larson (1971) estruturaram um modelo combinando as equações diferenciais do balanço de massa e energia, com as equações diferenciais parciais do balanço populacional e com as equações cinéticas da nucleação e do crescimento dos cristais. Miller (1993) propôs e resolveu um modelo para cristalizadores por batelada agitados utilizando o método numérico de linhas. Hartel (1980) e Liang (1991) estudaram a obtenção dos parâmetros cinéticos de um cristalizador contínuo MSMPR para o sistema sacarose-água. Eles utilizaram diversas técnicas para a obtenção das taxas de nucleação e crescimento. Sá et al. (1996) determinaram a cinética de crescimento da sacarose em 40°C. Os estudos desses autores evidenciam a dependência do processo de cristalização em relação não somente a supersaturação, mas também ao tamanho do cristal de sacarose.

A modelagem desenvolvida por Nývlt et al., 1985 e Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001), baseiam-se nas equações da cinética de nucleação e crescimento dos cristais, no balanço material, e na linearização da distribuição granulométrica representada pela função gama modificada e no tamanho dominante da distribuição, definido pelo terceiro momento da distribuição. O modelo não leva em consideração os efeitos de aglomeração e quebra de cristais que estão inseridos respectivamente na cinética de crescimento e de nucleação, portanto a velocidade de crescimento avaliada é a aparente.

Quintana et al. (2004) utilizaram um modelo dinâmico para estimar os parâmetros cinéticos no processo de cristalização da sacarose de cana de açúcar. Nesse modelo matemático proposto, os parâmetros cinéticos são considerados independentes da temperatura.

Quiazzane et al. (2008) estimaram os parâmetros cinéticos da cristalização da sacarose, de um cristalizador em batelada, através do emprego de um perfil linear de resfriamento. O método de otimização não-linear foi aplicado para estimar os parâmetros do crescimento e da nucleação, relacionados ao perfil da concentração da fase líquida e as imagens de crescimento do cristal por um microscópio SEM.

Atualmente os cristalizadores agitados são os tipos mais utilizados de equipamentos de cristalização. Os modelos matemáticos empregados a esses equipamentos possibilitam interpretar mais facilmente os diversos modelos de cristalizadores (NÝVLT, 1992).

Dos métodos apresentados, o modelo de mais simples implementação é o estudado por Nývlt et al.,1985 e Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001). No entanto, esse método quando aplicado na determinação dos parâmetros cinéticos é bastante trabalhoso, necessitando de um número razoável de experimentos para se garantir a confiabilidade dos dados.

O método de Nývlt et al.,1985 e Nývlt, Hostomsky e Giulietti (2001) será apresentado mais detalhadamente por ser o adotado no tratamento dos dados.

Modelagem matemática proposta por NÝVLT

O modelo de Nývlt et al.,1985 e Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) considera, em sua aplicação, as equações cinéticas da nucleação e do crescimento apresentadas nos itens 2.1.4.2 e 2.1.4.3. A massa de cristais por volume de solução (C_s) pode ser descrita pela equação abaixo:

$$C_s = \frac{2\alpha\rho_c n^0 (L_m - L_n)^4}{27} \cdot f(z_n) \quad (2.77)$$

E a densidade populacional de núcleos no instante $t = 0$ por:

$$n^0 = \frac{dN/dt}{G} \quad (2.78)$$

Substituindo a relação da equação (2.78) na equação (2.77), pode-se estimar a taxa de nucleação média:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{27 \cdot C_s \cdot G}{2 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot (L_m - L_n)^4 \cdot f(z_n)} \quad (2.79)$$

Ao substituir a equação (2.78) na equação (2.49), a concentração da suspensão para um cristalizador contínuo pode ser escrita como:

$$m_c = \alpha \cdot \rho_c \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 \cdot dL = 6 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot n^0 \cdot (G \cdot t_c)^4 \quad (2.80)$$

Para determinar essa mesma relação para um cristalizador em batelada modifica-se o tempo utilizando a equação (2.68). Com base nessas equações e nas equações da taxa para a nucleação e para o crescimento, obtém-se o seguinte modelo para um cristalizador, que prediz o tamanho médio dos cristais de acordo com as condições de operação (NÝVLT et al., 1985):

$$(L_m - L_n)^{(1+3 \cdot g/n)} = 3 \cdot B_N \cdot C_s^{(1-j) \cdot g/n} \cdot \left[\frac{\left(\frac{t_b}{3} \right)^{(1-g/n)}}{(f(z_n))^{g/n}} \right] \quad (2.81)$$

Onde B_N é o parâmetro do cristalizador:

$$B_N = \left(\frac{4,5 \cdot k_g^{n/g}}{\alpha \cdot \rho_c \cdot k_N} \right)^{g/n} \quad (2.82)$$

Combinando as equações da taxa da nucleação e do crescimento (dividindo uma pela outra e aplicando logaritmo de ambos os lados), pode-se chegar à equação base para um ajuste linear em dados experimentais (NÝVLT et al., 1985):

$$\ln\left(\frac{dN}{dt}\right) = \ln\left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}}\right) + j \cdot \ln C_S + \frac{n}{g} \cdot \ln G \quad (2.83)$$

Nomeando-se os termos da equação (2.83) como:

$$Y = \ln\left(\frac{dN}{dt}\right) - j \cdot \ln C_S \quad (2.84)$$

$$A = \ln\left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}}\right) \quad (2.85)$$

$$X = \ln G \quad (2.86)$$

As equações (2.82) e (2.83) podem ser rescritas como:

$$Y = A^* + \frac{n}{g} \cdot X \quad (2.87)$$

$$B_N = \left(\frac{4,5}{\exp(A^*) \cdot \alpha \cdot \rho_c} \right)^{g/n} \quad (2.88)$$

O modelo de Nývlt et al.,1985 e Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) também considera, em sua aplicação, a linearização da distribuição granulométrica representada pela função gama modificada (equação 2.38) e o tamanho dominante da distribuição, definido pelo terceiro momento da distribuição (equação 2.89), conforme descrito no item 2.1.4.5.

$$M(L) = \left[100 \cdot \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \cdot \frac{1}{f(z_n)} \right] \cdot \exp(-(z - z_n)) \quad (2.38)$$

Onde,

$$z = \frac{3(L - L_n)}{(L_m - L_n)} \quad (2.39)$$

E a equação (2.49) também pode ser escrita como:

$$\mu^3 = \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 \cdot dL = \frac{m_c}{\alpha \cdot \rho_c} \quad (2.89)$$

O modelo de NÝVLT descrito, foi aplicado neste presente trabalho de mestrado para estudar a cristalização por resfriamento controlado (supersaturação constante - equação 2.75) e verificar as diferenças de sua aplicabilidade em relação a cristalização por resfriamento linear, estudada por Mantelatto (2005).

CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos: os materiais utilizados nos ensaios de cristalização, o roteiro experimental adotado no laboratório de desenvolvimento industrial do CTC e o método adotado para a determinação do tamanho dos cristais e dos parâmetros cinéticos.

3.1 Materiais

Foram estudadas as seguintes soluções técnicas de açúcar: solução de açúcar PP45, solução de açúcar orgânico, solução de açúcar VVHP, solução de açúcar VHP e xarope de VVHP. As características desses materiais encontram na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1: Características dos materiais utilizados nos ensaios de cristalização.

ANÁLISE	UNIDADE	AÇÚCAR PP45	ORGÂNICO	VVHP	VHP	XAROPE VVHP
Pol	°Z	99,91	99,75	99,72	99,61	57,2
Cor	UI	18	264	310	758	10100
Cinzas Condutimétricas	%	0,008	0,09	0,07	0,09	1,71
Turbidez (NTU)	NTU	3	76	23	73	-
Amido	mg/kg	32	89	78	160	160
Dextrana	mg/kg	102	<10	<10	143	64
Umidade	%	0,01	<0,01	0,05	0,04	-
Açúcares Redutores	%	0,01	<0,01	-	0,09	1,56
Brix (% de massa de sólidos aparentes totais)	%	-	-	-	-	62,52

Os experimentos foram realizados em um cristalizador encamisado modelo Marconi MA 502 (adaptado), com volume interno útil de 8 litros (diâmetro de 175 mm, altura de 340 mm), dotado de um agitador tipo hélice naval, de 60 mm de diâmetro, com 4 pás e velocidade de agitação de 600 rpm. Ao cristalizador foi acoplado um sistema de vácuo (25 in' Hg°) para

concentração das soluções de açúcar e do xarope, uma lâmpada interna para promover a visualização dos cristais (5 W) e uma serpentina elétrica para a evaporação inicial (1000 W), conforme apresentado na Figura 3. 1 e na Figura 3. 2.



Figura 3. 1: Cristalizador de bancada utilizado.

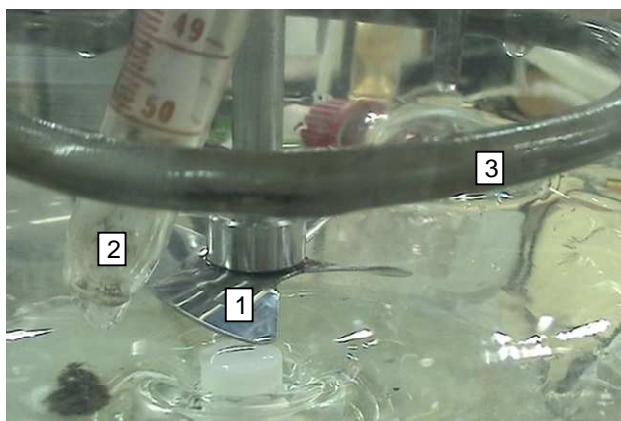


Figura 3. 2: Componentes internos do cristalizador: 1- agitador naval, 2- lâmpada para a visualização dos cristais, 3- serpentina elétrica.

Na camisa do cristalizador circulou água limpa proveniente de um banho termostático, modelo Water Bath (Beckman Instruments, 120 V, 10 A, 60Hz). O controlador de temperatura do banho termostático foi conectado a um PLC (controlador digital, *multi-loop*, CD-600, SMAR). Esses dois equipamentos são apresentados na Figura 3. 3.



Figura 3. 3: Banho para resfriamento e PLC (SMAR).

De acordo com o resfriamento programado em um computador conectado ao PLC, as temperaturas do cristalizador e do banho termostático, foram indicadas por termopares e termômetros. O banho termostático foi ainda ligado a uma serpentina elétrica (1000 W) e a uma bomba peristáltica modelo 7017-52 (Cole-Parmer Instrument CO), que circulava a água do banho a um freezer horizontal (Metalfrio Freezer, 440 litros), a qual retornava ao banho após passar por uma serpentina imersa no gelo do freezer. A bomba peristáltica era ativada pelo PLC ou manualmente para realizar um ajuste fino da temperatura, enquanto que o aquecedor era ativado apenas manualmente. A Figura 3. 4 mostra um esquema do funcionamento desse sistema.

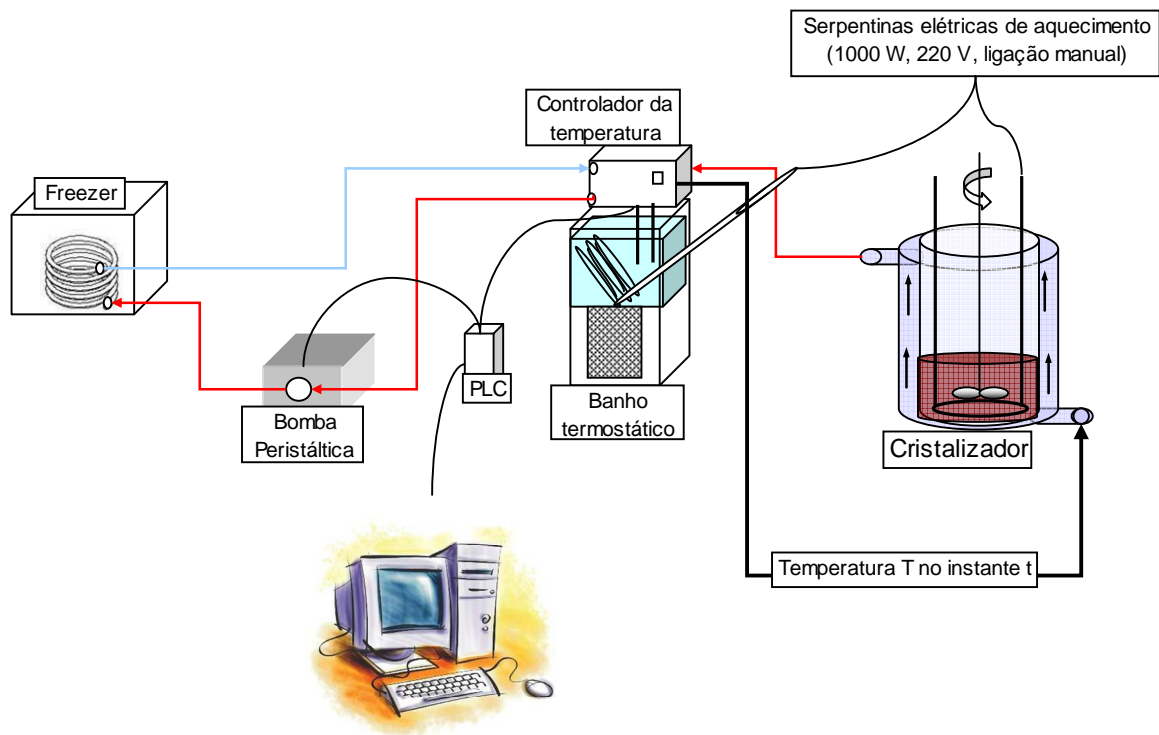


Figura 3. 4: Esquema do funcionamento do sistema de circulação da água e controle do resfriamento.

A massa obtida foi centrifugada em uma centrífuga de laboratório tipo cesto (Figura 3. 5), marca Metalúrgica Sueg Ltda, com capacidade para centrifugar 1000 g de massa cristalizada de açúcar por batelada, diâmetro de 8 polegadas, malha de 350 mesh, com ciclos de carga de 200 a 500 rpm, centrifugação a 4000 rpm, podendo chegar a 6000 rpm.



Figura 3. 5: Centrífuga de laboratório tipo cesto.

3.2 Metodologia experimental

Os experimentos constituem-se das etapas: do preparo da suspensão alcoólica de açúcar e das cristalizações em bateladas.

3.2.1 Preparo da suspensão alcoólica de açúcar

A metodologia adotada no preparo da suspensão alcoólica de açúcar foi a da Copersucar (1987, cap. 05).

Uma alíquota do açúcar PP45 (as características do material podem ser vistas na Tabela 3. 1) foi submetida a trituração em almofariz. A amostra previamente moída foi então submetida ao peneiramento em peneira ABNT 500 (0.025 mm) e ABNT 635 (0.020 mm). A fração retida na peneira ABNT 635 foi a utilizada no preparo da suspensão alcoólica de açúcar.

Em um béquer de 250 ml foram colocados cerca de 20 gramas da massa do açúcar retido na peneira ABNT 635 e 100 gramas de etanol anidro 99.4 °INPM¹. A solução tornou-se saturada², permanecendo em suspensão cerca de 96% dos núcleos adicionados.

A suspensão alcoólica de açúcar foi submetida a análise granulométrica pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo), realizada em um equipamento medidor de tamanho de partículas Malvern Mastersizer 2000, por difração de raios laser. O resultado da análise encontra-se no Capítulo 4.

¹ Densidade do álcool anidro = 0.789 g/ml a 25°C(THE MERCK INDEX, 1983)

² 170 ml de álcool dissolvem 1grama de sacarose a 25°C(THE MERCK INDEX, 1983)

3.2.2 Ensaio de cristalização por resfriamento

3.2.2.1 Condições experimentais

As condições experimentais adotadas foram as utilizadas por Mantelatto (2005), para que pudessem ser comparados os resultados obtidos com o emprego das velocidades lineares com os das velocidades cúbicas de resfriamento.

Portanto, as concentrações adotadas para as soluções de açúcar foram: 78.5, 80 e 82° Brix, e para o xarope de VVHP: 80, 82 e 84° Brix. Os tempos de batelada foram os calculados pelas velocidades lineares 12, 8, 6 e 4 °C/h, pelas temperaturas finais das cristalizações (35°C) e pelas temperaturas iniciais de resfriamento, num total de 4 tempos de batelada por Brix de solução. Nesse sentido, considerando as 5 amostras, foram realizados 60 experimentos de cristalização.

Todos os ensaios de cristalização foram semeados com a suspensão alcoólica de açúcar e o xarope de VVHP com cristais de açúcar de granulometria de cerca de 0,3 mm.

3.2.2.2 Procedimento experimental

As soluções de açúcar foram preparadas no dia, solubilizadas a quente em um béquer de 5 litros. Aproximadamente 3 litros de solução foram colocados no cristalizador para iniciar a etapa de concentração a vácuo até o Brix desejado.

O vácuo inicial foi de 25 in' de Hg°, o qual foi abaixado gradativamente conforme o aumento da concentração, de modo a não ultrapassar o ponto de saturação (calculado pelo arranjo matemático das equações 2.1, 2.61 e 2.62) e assim evitar o aparecimento de cristais indesejados. A água condensada do sistema foi coletada em um balão de vidro acoplado ao

sistema de vácuo, e pesada em uma balança Mettler Toledo, precisão 0,01 g, para que o Brix da solução fosse registrado e conferido com a medição em um refratômetro digital.

Após concentração da solução, o vácuo foi retirado, e a temperatura do sistema foi elevada acima da temperatura de saturação para garantir a dissolução total de possíveis núcleos. Na Figura 3. 6 podem ser vistas as etapas de concentração a vácuo e a do aquecimento da solução acima da temperatura de saturação com a dissolução total dos núcleos da solução.



Figura 3. 6: Parte 1 - Concentração da solução; Parte 2 – Aquecimento da solução acima da temperatura de saturação; Parte 3 – Solução sem núcleos presentes.

Na seqüência, a solução foi resfriada até a supersaturação de 1,00 a 1,2. Nesse ponto realizou-se a injeção das sementes, aproximadamente 2 gramas da suspensão alcoólica de açúcar para as soluções de açúcar e 20 gramas de açúcar 0,3 mm para o xarope de VVHP,. Portanto, nas temperaturas iniciais das cristalizações semearam-se as soluções de açúcar e o xarope de VVHP.

Na Figura 3. 7 pode-se identificar o perfil de resfriamento cúbico empregado em relação ao proposto por Mantelatto (2005), considerando os mesmos tempos de batelada para os dois processos.

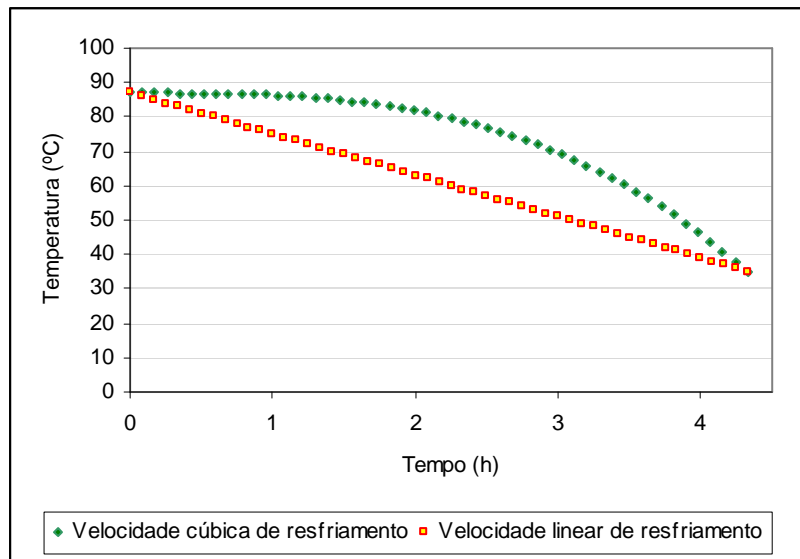


Figura 3. 7: Velocidade linear de resfriamento versus velocidade cúbica de resfriamento (Açúcar VVHP, Brix = 82,1°, $V_r = 12^\circ\text{C/h}$).

As temperaturas foram monitoradas em tempo real, sendo que manualmente ligava-se uma serpentina elétrica de aquecimento no banho (1000 W), caso a temperatura tendesse a baixar muito ou a bomba de resfriamento peristáltica, cuja água circulava para dentro de um freezer horizontal, caso a temperatura tendesse a subir muito.

Pela Figura 3. 8 observam-se o início do resfriamento a 87°C e o final, após aproximadamente 4,5 horas (conforme Figura 3. 7).

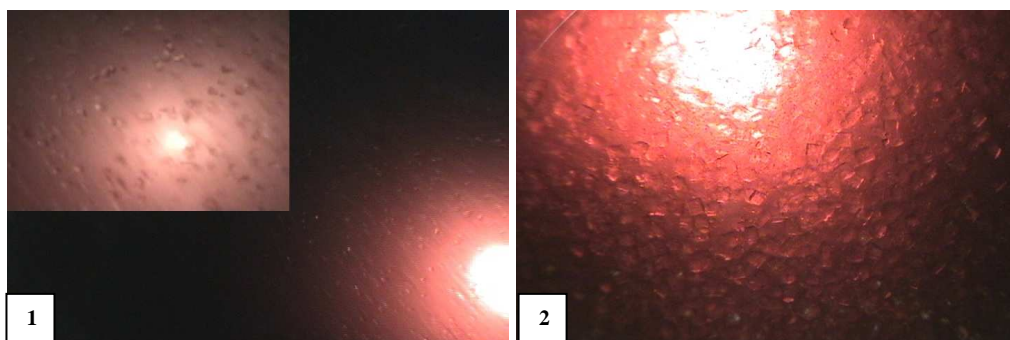


Figura 3. 8: Parte 1 – Início do processo (injeção dos cristais); Parte 2 – Final do processo.

A centrifugação foi realizada a quente, aquecendo-se as laterais da centrífuga com vapor. Durante a centrifugação a massa de cristais, que se encontrava depositada no centro da centrífuga, foi lavada com vapor saturado (1,2 kgf/cm²) durante 10 a 15 segundos. Após centrifugação, o açúcar foi colocado sobre um papelão e seco ao ar ambiente sobre a bancada do laboratório durante aproximadamente 24 horas.

Depois de seco, aproximadamente 200 gramas da amostra de açúcar foram utilizados para determinação granulométrica e o restante encaminhado ao laboratório de análises físico-químicas do CTC para determinação da pol, cor, umidade, cinzas, HPLC, amido e dextrana.

3.3 Metodologia para o cálculo dos tamanhos médios, mínimos e dos parâmetros cinéticos

3.3.1 Determinação dos tamanhos médios (L_m) e mínimo dos cristais (L_n)

De cada experimento de cristalização retirou-se uma amostra de açúcar seco de aproximadamente 200 g para realizar a análise granulométrica em uma série de peneiras (Tabela 3. 2).

Foram utilizadas as equações do item 2.1.4.5 para determinar a distribuição. Essas podem ser encontradas abaixo:

$$M(L) = \left[100 \cdot \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \cdot \frac{1}{f(z_n)} \right] \cdot \exp(-(z - z_n)) \quad (2.38)$$

$$z = \frac{3(L - L_n)}{(L_m - L_n)} \quad (2.39)$$

$$z_n = \frac{L_n}{3 \cdot L_m} \quad (2.40)$$

$$f(z_n) = \left(1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \right) \quad (2.41)$$

Tabela 3. 2: Peneiras utilizadas na análise granulométrica (norma ABNT e correspondente abertura)

ABNT	Abertura (mm)
10	2,000
12	1,680
14	1,410
16	1,190
18	1,000
20	0,850
25	0,710
30	0,590
35	0,500
40	0,420
45	0,350
50	0,300
60	0,250
70	0,212
80	0,177
100	0,150
120	0,125
140	0,105
170	0,088
200	0,075
230	0,063
270	0,053
325	0,044
400	0,037
500	0,025

Os tamanhos médios (L_m) e mínimos (L_n) foram determinados por iterações até que a variação fosse menor que $1,0 \cdot 10^{-5}$. Para o cálculo dessas, utilizou-se o recurso “Atingir Meta” do Microsoft Excel para calcular o z correspondente a cada $M(L)$, a partir dos valores

de L_m e de L_n sugeridos no cálculo da massa de sementes. Com esses valores de z , utilizou-se a regressão linear de z por L para calcular L_m e L_n , conforme Figura 3. 9.

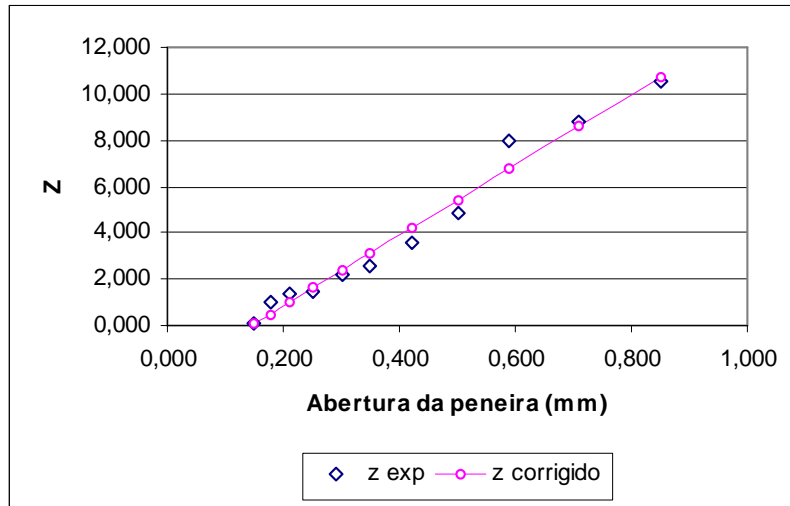


Figura 3. 9: Ajuste z para Distribuição Granulométrica (Açúcar orgânico XHP, Brix = 78,5°, $V_r = 6^\circ\text{C}/\text{min}$).

Após alcançar a variação mínima de $1,0 \cdot 10^{-5}$ citada no parágrafo anterior, os valores de L_m e L_n experimentais foram registrados para a determinada amostra.

3.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos

Depois de calculadas as velocidades de crescimento aparente do cristal (G), a massa de cristais por volume de solução (C_s) e a taxa de nucleação média (dN/dt), os parâmetros cinéticos foram obtidos pelo ajuste linear descrito no capítulo 2.

Como exemplo, a Figura 3. 10 mostra o ajuste linear realizado para a amostra de PP45.

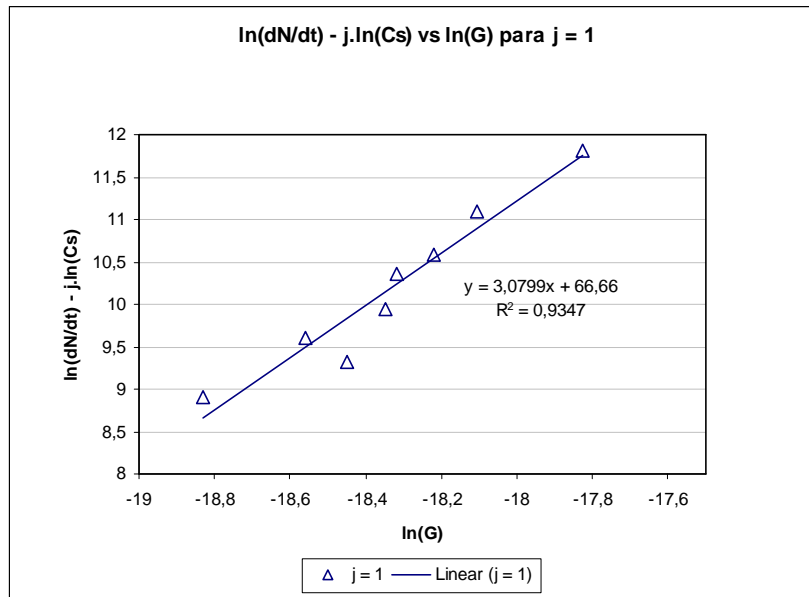


Figura 3. 10: Ajuste linear proposto para a amostra do açúcar PP45.

Do ajuste linear apresentado na Figura 3. 10, foram obtidos os parâmetros cinéticos

$\frac{n}{g}$, B_N e $\frac{k_N}{k_g^{n/g}}$ a partir das equações:

$$Y = A + \frac{n}{g} \cdot X \quad (2.84)$$

$$B_N = \left(\frac{4,5}{\exp(A) \cdot \alpha \cdot \rho_c} \right)^{g/n} \quad (2.85)$$

$$A = \ln \left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}} \right) \quad (2.82)$$

CAPÍTULO 4: Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados as condições experimentais e os resultados dos ensaios da cristalização por resfriamento em velocidade cúbica, quanto à qualidade dos cristais de açúcar obtidos: na distribuição granulométrica, nos tamanhos médios (L_m) e mínimos (L_n), nos coeficientes de variação (C.V.), remoção de impurezas; os parâmetros cinéticos e os rendimentos das bateladas. Ao todo foram analisados 1095 resultados.

4.1 Condições experimentais

As concentrações adotadas nos ensaios para as soluções de açúcar foram: 78,5, 80 e 82° Brix, e para o xarope de VVHP: 80, 82 e 84° Brix. Os tempos de batelada foram os calculados pelas velocidades lineares 12, 8, 6 e 4 °C/h, pelas temperaturas finais das cristalizações (35°C) e pelas temperaturas iniciais de resfriamento, conforme citado no capítulo 3.

A suspensão de sementes de açúcar preparada no laboratório apresentou concentração de $0,15^3$ gramas de açúcar/gramas de etanol anidro (já considerado aproximadamente 4% de núcleos dissolvidos). Para o cálculo da quantidade de cristais semeados, utilizou-se o tamanho médio inicial dos cristais na suspensão L_n , 0.022 mm e o tamanho médio final L_m de 0.3 mm. A semente utilizada nas cristalizações do xarope de VVHP foi o açúcar PP45, tamanho médio inicial L_n de 0.3 mm e tamanho médio final L_m de 1 mm.

As tabelas de Tabela 4. 1 a Tabela 4. 5 apresentam as condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento dos açúcares PP45, orgânico, VVHP, VHP e xarope

³ 0.15 gramas de cristais de açúcar em suspensão

de VVHP, respectivamente. As velocidades de resfriamento lineares estão inseridas nos resultados como guia para futuras comparações com as velocidades de resfriamento cúbicas.

Tabela 4. 1: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar PP45.

Ensaio	Brix da solução (%)	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	T saturação (°C)	T semeadura (°C)	Tempo de batelada (s)	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa de cristais semeados (g)	Número de cristais semeados (calculados inicialmente)
1	78.6	12.0	79.62	70.30	10590	2731.40	0.30	2.35E+07
2	78.8	8.0	80.08	69.90	15705	2717.00	0.32	2.52E+07
3	78.7	6.0	79.85	72.00	22200	2663.70	0.28	2.24E+07
4	78.7	4.0	79.62	70.80	32220	2779.90	0.30	2.40E+07
5	80.3	12.0	87.18	77.30	12690	2715.80	0.30	2.38E+07
6	80.4	8.0	87.43	78.20	19440	2697.00	0.31	2.41E+07
7	80.4	6.0	87.42	77.00	25200	2704.10	0.29	2.26E+07
8	80.0	4.0	86.45	78.00	38700	2723.70	0.32	2.49E+07
9	82.1	12.0	96.91	87.80	15840	2641.40	0.31	2.42E+07
10	81.9	8.0	96.35	87.90	23805	2769.00	0.32	2.51E+07
11	82.3	6.0	97.46	88.00	31800	2693.00	0.30	2.39E+07
12	82.1	4.0	96.91	87.50	47250	2655.20	0.34	2.71E+07

Tabela 4. 2: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar orgânico.

Ensaio	Brix da solução (%)	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	T saturação (°C)	T semeadura (°C)	Tempo de batelada (s)	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa de cristais semeados (g)	Número de cristais semeados (calculados inicialmente)
1	78.6	12.0	79.37	70.10	10530.00	2493.00	0.27	2.117E+07
2	78.8	8.0	81.46	71.00	16200.00	2459.00	0.27	2.164E+07
3	78.7	6.0	79.12	69.30	20580.00	2525.50	0.27	2.106E+07
4	78.7	4.0	79.95	69.70	31230.00	2677.70	0.33	2.576E+07
5	80.3	12.0	86.20	76.30	12390.00	2517.90	0.26	2.059E+07
6	80.4	8.0	85.97	76.00	18450.00	2457.40	0.26	2.047E+07
7	80.4	6.0	86.67	76.40	24840.00	2428.70	0.26	2.059E+07
8	80.0	4.0	86.67	77.00	37800.00	2439.40	0.28	2.223E+07
9	82.1	12.0	96.49	87.60	15780.00	2354.70	0.27	2.141E+07
10	81.9	8.0	96.35	86.40	23130.00	2363.60	0.27	2.141E+07
11	82.3	6.0	97.17	86.60	30960.00	2107.10	0.24	1.917E+07
12	82.1	4.0	96.19	86.80	46620.00	2390.00	0.26	2.082E+07

Tabela 4. 3: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP.

Ensaio	Brix da solução (%)	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	T saturação (°C)	T semeadura (°C)	Tempo de batelada (s)	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa de cristais semeados (g)	Número de cristais semeados (calculados inicialmente)
1	78.6	12.0	79.57	74.5	11850	2811.30	0.30	2.388E+07
2	78.8	8.0	79.34	70.7	16065	2766.70	0.31	2.459E+07
3	78.7	6.0	79.11	70.3	21180	2730.90	0.30	2.388E+07
4	78.7	4.0	79.11	73.3	34470	2794.60	0.31	2.447E+07
5	80.3	12.0	86.66	80.8	13740	2741.90	0.31	2.459E+07
6	80.4	8.0	87.15	77	18900	2676.30	0.33	2.611E+07
7	80.4	6.0	86.66	79.1	26460	2744.40	0.30	2.388E+07
8	80.0	4.0	86.42	78.5	39150	2755.90	0.31	2.470E+07
9	82.1	12.0	96.35	87	15600	2636.60	0.30	2.388E+07
10	81.9	8.0	96.35	86.5	23175	2669.40	0.30	2.388E+07
11	82.3	6.0	96.34	87	31200	2663.40	0.30	2.329E+07
12	82.1	4.0	97.17	87.6	47340	2662.40	0.32	2.529E+07

Tabela 4. 4: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VHP.

Ensaio	Brix da solução (%)	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	T saturação (°C)	T semeadura (°C)	Tempo de batelada (s)	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa de cristais semeados (g)	Número de cristais semeados (calculados inicialmente)
1	78.6	12.0	79.09	73.9	11670	2787.00	0.30	2.40E+07
2	78.8	8.0	79.09	75.3	18135	2773.70	0.27	2.14E+07
3	78.7	6.0	79.09	76.4	24840	2776.50	0.31	2.45E+07
4	78.7	4.0	79.09	75.4	36360	2776.80	0.26	2.08E+07
5	80.3	12.0	86.89	83	14400	2713.50	0.32	2.54E+07
6	80.4	8.0	86.89	79	20025	2671.10	0.31	2.46E+07
7	80.4	6.0	86.64	82	28200	2754.40	0.31	2.47E+07
8	80.0	4.0	86.64	81.8	42120	2716.00	0.30	2.33E+07
9	82.1	12.0	97.16	87.5	15750	2907.60	0.31	2.46E+07
10	81.9	8.0	98.25	88	23850	2642.00	0.32	2.51E+07
11	82.3	6.0	96.20	89.2	32520	2659.70	0.29	2.31E+07
12	82.1	4.0	97.43	87.4	47160	2773.60	0.33	2.58E+07

Tabela 4. 5: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do xarope de VVHP.

Ensaio	Brix da solução (%)	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	T saturação (°C)	T semeadura (°C)	Tempo de batelada (s)	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa de cristais semeados (g)	Número de cristais semeados (calculados inicialmente)
1	80.3	12	83.28	74	11700	2544.70	22.30	3.907E+05
2	80.4	8	83.52	74.6	17820	2459.20	21.32	3.735E+05
3	80.2	6	83.04	74.4	23640	2536.40	22.30	3.907E+05
4	80.6	4	84.01	73.5	34650	2538.20	22.05	3.863E+05
5	81.6	12	89.53	79.7	13410	2624.40	22.80	3.995E+05
6	81.8	8	90.04	80.5	20475	2580.70	22.32	3.911E+05
7	81.6	6	89.53	79.7	26820	2621.00	22.98	4.026E+05
8	81.5	4	89.27	79.5	40050	2533.00	21.94	3.844E+05
9	83.6	12	100.50	90.8	16740	2397.10	21.31	3.734E+05
10	83.5	8	100.21	91.1	25245	2702.80	24.60	4.310E+05
11	83.5	6	100.21	91.1	33660	2460.70	22.07	3.867E+05
12	83.3	4	99.62	91.3	50670	2541.70	22.20	3.890E+05

4.2 Rendimentos da cristalização por resfriamento

Realizados os ensaios de cristalização, as massas cristalizadas foram pesadas após serem retiradas do reator. Submetidas a centrifugação na sequência, o mel e os cristais retirados, também foram pesados. Esses resultados podem ser encontrados nas Tabelas de 4.6 a 4.10.

Tabela 4. 6: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar PP45.

Ensaio	Açúcar PP45			
	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa final cristalizada retirada do reator (g)	Massa final de cristais (g)	Massa final de licor mãe (mel) (g)
1	2731.4	2609.9	487.42	2122.48
2	2717	2598.4	568.42	2029.98
3	2663.7	2653.6	763.1	1890.5
4	2779.9	2665.7	604.3	2061.4
5	2715.8	2601.1	773.2	1827.9
6	2697	2616.9	867.7	1749.2
7	2704.1	2592.1	837	1755.1
8	2723.7	2602.7	799.1	1803.6
9	2641.4	2540.1	983.7	1556.4
10	2769	2535.9	992.2	1543.7
11	2693	2497.7	1014.6	1483.1
12	2655.2	2555.4	1003.7	1551.7

Tabela 4. 7: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar orgânico.

Ensaio	Açúcar Orgânico			
	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa final cristalizada retirada do reator (g)	Massa final de cristais (g)	Massa final de licor mãe (mel) (g)
1	2493	2399.2	494.5	1904.7
2	2459	2319.2	792.8	1526.4
3	2525.5	2393.9	530.45	1863.45
4	2677.7	2531.6	554.08	1905
5	2517.9	2414	736.7	1677.3
6	2457.4	2376.8	688.4	1688.4
7	2428.7	2305.3	701.1	1604.2
8	2439.4	2327.4	704.5	1622.9
9	2354.7	2281.5	832.7	1448.8
10	2363.6	2308.9	845	1463.9
11	2107.1	2427.9	953.3	1474.6
12	2390	2272.8	872.2	1400.6

Tabela 4. 8: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar VVHP.

Ensaio	Açúcar VVHP			
	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa final cristalizada retirada do reator (g)	Massa final de cristais (g)	Massa final de licor mãe (mel) (g)
1	2811.3	2716.2	715.3	2000.9
2	2766.7	2677.1	645.9	2031.2
3	2730.9	2679.7	739.4	1940.3
4	2794.6	2678.1	677.8	2000.3
5	2741.9	2626.3	842.7	1783.6
6	2676.3	2652.8	772.1	1880.7
7	2744.4	2626.5	825.8	1800.7
8	2755.9	2629.6	812.6	1817
9	2636.6	2560.76	985.4	1575.36
10	2669.4	2565.5	944.6	1620.9
11	2663.4	2527.6	998	1529.6
12	2662.4	2519.5	1003.6	1515.9

Tabela 4. 9: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do açúcar VHP.

Ensaio	Açúcar VHP			
	Massa de solução de açúcar inicial (g)	Massa final cristalizada retirada do reator (g)	Massa final de cristais (g)	Massa final de licor mãe (mel) (g)
1	2787	2705.2	641.7	2063.5
2	2773.7	2677.5	640.6	2036.9
3	2776.5	2675.5	682.1	1993.4
4	2776.8	2683.2	709	1974.2
5	2713.5	2616.8	789	1827.8
6	2671.1	2550.1	821.9	1728.2
7	2754.4	2658.9	800.3	1858.6
8	2716	2616.7	785.2	1831.5
9	2907.6	2794.5	1069.6	1724.9
10	2642	2492.8	986.5	1506.3
11	2659.7	2537	937.9	1599.1
12	2773.6	2631.7	1028	1603.7

Tabela 4. 10: Massas obtidas nos ensaios de cristalização do xarope de VVHP.

Ensaio	Açúcar VHP			
	Massa de xarope inicial (g)	Massa final cristalizada retirada do reator (g)	Massa final de cristais (g)	Massa final de licor mãe (mel) (g)
1	2544.7	2436.6	439.15	1997.45
2	2459.2	2334.4	496.11	1838.29
3	2536.4	2382	444.91	1937.09
4	2538.2	2437.8	382.27	2055.53
5	2624.4	2496	604.5	1891.5
6	2580.7	2425.5	612.2	1813.3
7	2621	2512.6	545	1967.6
8	2533	2421.5	603.5	1818
9	2397.1	2280.1	683.8	1596.3
10	2702.8	2560.6	759.5	1801.1
11	2460.7	2378.7	639.8	1738.9
12	2541.7	2386.7	642	1744.7

Obtidos os resultados das pesagens das massas, os rendimentos, em termos de cristais produzidos, foram calculados conforme sugere Mantelatto (2005):

$$\% \text{Cristais} = \frac{\text{massa}_{\text{final_de_cristais}}}{\text{massa}_{\text{final_cristalizada}}} \cdot \frac{\text{massa}_{\text{solução_inicial}}}{\text{massa}_{\text{cristais_semeados}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

As tabelas de 4.11 a 4.15 apresentam os rendimentos obtidos para os diversos açúcares.

Tabela 4. 11: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar PP45.

Ensaio	BRIX	Pureza (%)		q _{NS/W}	y	%CRISTAIS (g/100g de sacarose)
		inicial	final			
1	78,5	99,91	99,91	0,0033	1,13	23,78
2		99,91	99,90	0,0033	1,14	27,86
3		99,91	99,91	0,0033	1,10	36,62
4		99,91	99,92	0,0033	1,12	28,90
5	80	99,91	99,91	0,0036	1,14	37,14
6		99,91	99,89	0,0037	1,13	41,43
7		99,91	99,90	0,0037	1,14	40,35
8		99,91	99,91	0,0036	1,12	38,37
9	82	99,91	99,90	0,0041	1,12	47,21
10		99,91	99,92	0,0041	1,11	47,70
11		99,91	99,91	0,0042	1,13	49,52
12		99,91	99,91	0,0041	1,13	47,88

Tabela 4. 12: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar orgânico.

Ensaio	BRIX	Pureza (%)		q _{NS/W}	y	%CRISTAIS (g/100g de sacarose)
		inicial	final			
1	78,5	99,75	99,87	0,0092	1,12	26,29
2		99,75	99,90	0,0094	1,14	43,71
3		99,75	99,89	0,0091	1,13	28,30
4		99,75	99,89	0,0092	1,11	31,61
5	80	99,75	99,88	0,0100	1,14	38,20
6		99,75	99,86	0,0100	1,14	36,29
7		99,75	99,86	0,0101	1,14	38,06
8		99,75	99,90	0,0101	1,13	37,88
9	82	99,75	99,90	0,0114	1,12	44,51
10		99,75	99,88	0,0114	1,14	44,74
11		99,75	99,86	0,0115	1,14	48,00
12		99,75	99,90	0,0114	1,13	46,92

Tabela 4. 13: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP.

Ensaio	BRIX	Pureza (%)		q _{NS/W}	y	%CRISTAIS (g/100g de sacarose)
		inicial	final			
1	78,5	99,72	99,90	0,0103	1,07	33,60
2		99,72	99,90	0,0103	1,12	30,78
3		99,72	99,93	0,0102	1,10	35,25
4		99,72	99,92	0,0102	1,08	32,29
5	80	99,72	99,91	0,0113	1,08	40,17
6		99,72	99,91	0,0112	1,09	36,44
7		99,72	99,90	0,0113	1,10	39,36
8		99,72	99,92	0,0112	1,11	38,69
9	82	99,72	99,20	0,0127	1,11	47,00
10		99,72	99,90	0,0128	1,13	45,03
11		99,72	99,91	0,0128	1,13	48,29
12		99,72	99,93	0,0129	1,13	48,60

Tabela 4. 14: Rendimentos da cristalização por resfriamento do açúcar VHP.

Ensaio	BRIX	Pureza (%)		q _{NS/W}	y	%CRISTAIS (g/100g de sacarose)
		inicial	final			
1	78,5	99,61	99,94	0,0142	1,06	30,34
2		99,61	99,93	0,0142	1,05	30,60
3		99,61	99,92	0,0142	1,03	32,60
4		99,61	99,91	0,0142	1,05	33,79
5	80	99,61	99,89	0,0157	1,05	37,74
6		99,61	99,89	0,0157	1,11	40,45
7		99,61	99,94	0,0157	1,06	37,68
8		99,61	99,91	0,0157	1,06	37,56
9	82	99,61	99,91	0,0179	1,13	46,75
10		99,61	99,92	0,0182	1,14	48,33
11		99,61	99,9	0,0178	1,11	45,15
12		99,61	99,89	0,0180	1,14	47,71

Tabela 4. 15: Rendimentos da cristalização por resfriamento do xarope de VVHP.

Ensaio	BRIX	Pureza (%)		$q_{NS/W}$	y	%CRISTAIS (g/100g de sacarose)
		inicial	final			
1	80	91,49	99,73	0,3469	1,13	24,53
2		91,49	99,74	0,3479	1,12	28,93
3		91,49	99,73	0,3458	1,12	25,42
4		91,49	99,71	0,3502	1,14	21,34
5	82	91,49	99,73	0,3761	1,14	32,48
6		91,49	99,74	0,3786	1,13	33,85
7		91,49	99,74	0,3761	1,14	29,09
8		91,49	99,70	0,3749	1,13	33,42
9	84	91,49	99,69	0,4322	1,13	39,26
10		91,49	99,68	0,4306	1,12	38,83
11		91,49	99,69	0,4306	1,12	35,21
12		91,49	99,68	0,4275	1,11	35,21

Conforme se pode observar nessas tabelas, o aumento do Brix da solução, resulta em um maior rendimento de processo. Os maiores rendimentos obtidos foram: 49.52 % para o açúcar PP45 (ensaio 11), 48 % para o açúcar orgânico (ensaio 11), 48.60 % para o açúcar VVHP (ensaio 12), 48.33 % para o açúcar VHP (ensaio 10) e 39.26 % para o xarope de VVHP (ensaio 9).

Quando se analisa o rendimento dentro da mesma escala de brix, nota-se que a variação na quantidade de não açúcares $q_{NS/W}$ o influencia, de modo que quando se tem mais impurezas, menor será o rendimento do processo; por exemplo, na amostra de xarope de VVHP, onde o maior rendimento é alcançado no Brix de 84° (39,26%), porém por causa de sua quantidade de não-açúcares (0,4322), o rendimento é menor que o atingido pelo VHP no Brix de 82° (quantidade não-açúcares de 0,0179), 46,75%. Essa análise era esperada, conforme item 2.1.4.6 “influência das impurezas na cristalização da sacarose”.

4.3 Tamanhos dominantes dos cristais na distribuição

Os resultados da distribuição do tamanho dos cristais foram calculados pelas equações do item 2.1.4.5. Serão apresentados para cada amostra, os resultados das frequências acumuladas (pontos experimentais versus modelo de Nývlt), mais observados nos ensaios, em cada concentração empregada (Figuras de 4.1 a 4.15). Todos os resultados das curvas de distribuições de frequências acumuladas podem ser encontrados no Anexo A.

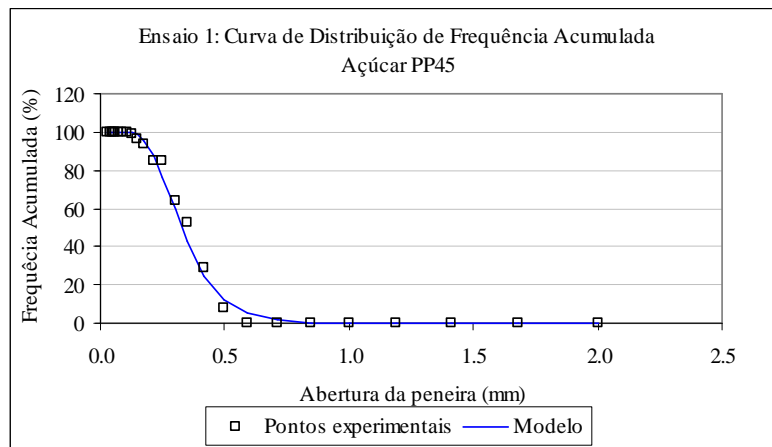


Figura 4. 1: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 78,5°Brix)

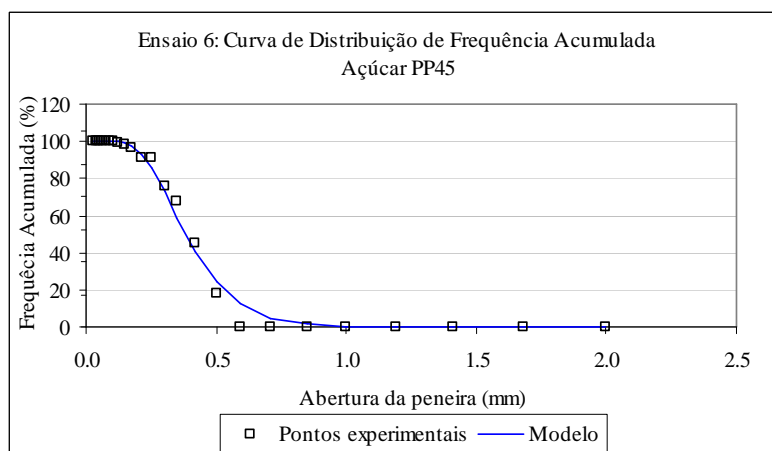


Figura 4. 2: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 80°Brix)

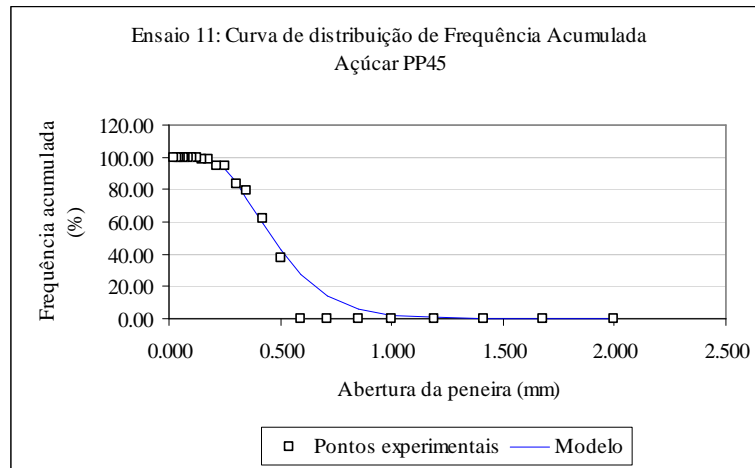


Figura 4. 3: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar PP45, 82°Brix)

Para a amostra de açúcar PP45 pode-se notar a maior aproximação dos pontos experimentais com o modelo na Figura 4. 1. O maior desvio dessa amostra ocorreu na Figura 4. 3, em três pontos da distribuição (aberturas: 0,590, 0,710 e 0,850 mm).

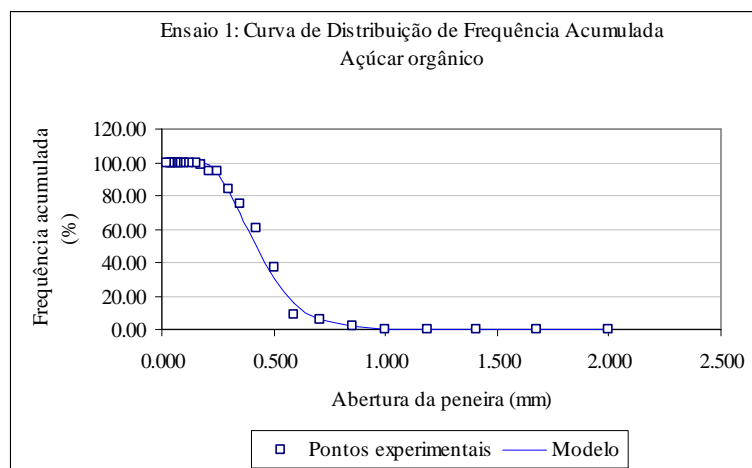


Figura 4. 4: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 78,5°Brix)

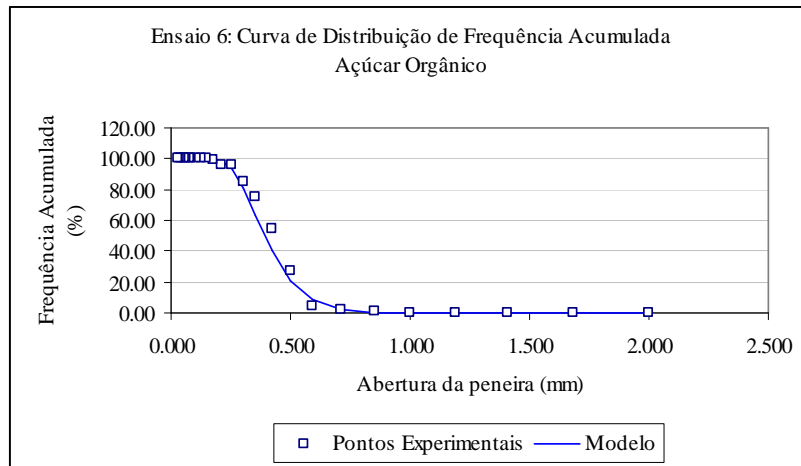


Figura 4. 5: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 80°Brix)

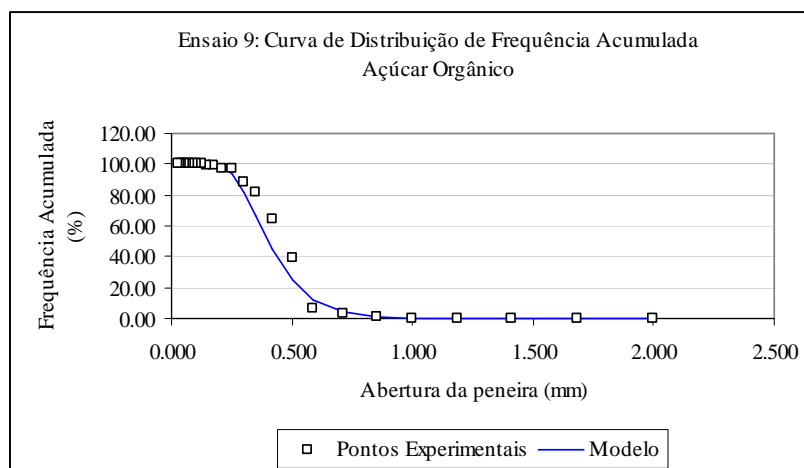


Figura 4. 6: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar orgânico, 82°Brix)

Para a amostra de açúcar orgânico, pode-se observar a maior aproximação do modelo com os pontos experimentais na Figura 4. 4 e Figura 4. 5. A Figura 4. 6 apresenta um desvio em dois pontos da curva distribuição (aberturas de 0,420 e 0,500 mm).

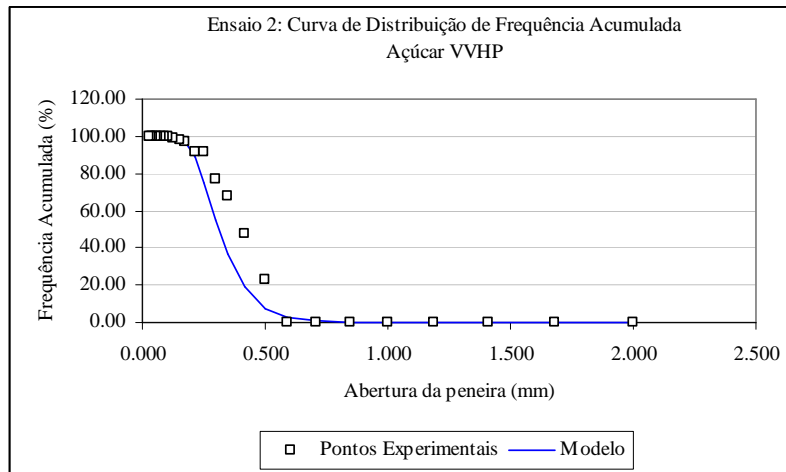


Figura 4. 7: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 78,5°Brix)

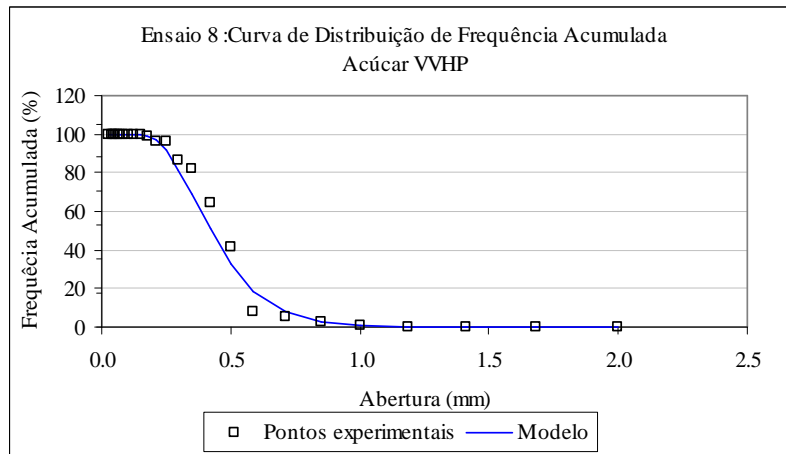


Figura 4. 8: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 80°Brix)

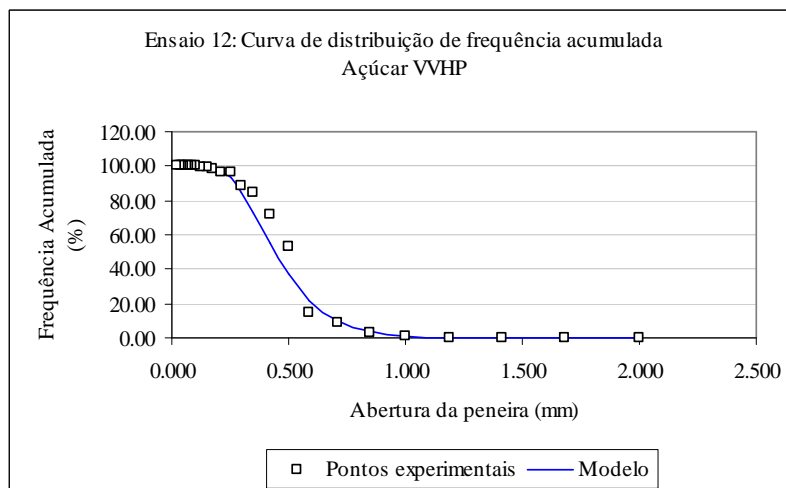


Figura 4. 9: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VVHP, 82°Brix)

Para o açúcar VVHP (Figura 4. 7, Figura 4. 8 e Figura 4. 9), apenas nas aberturas de 0,420 e 0,500 mm o modelo foi pouco representativo.

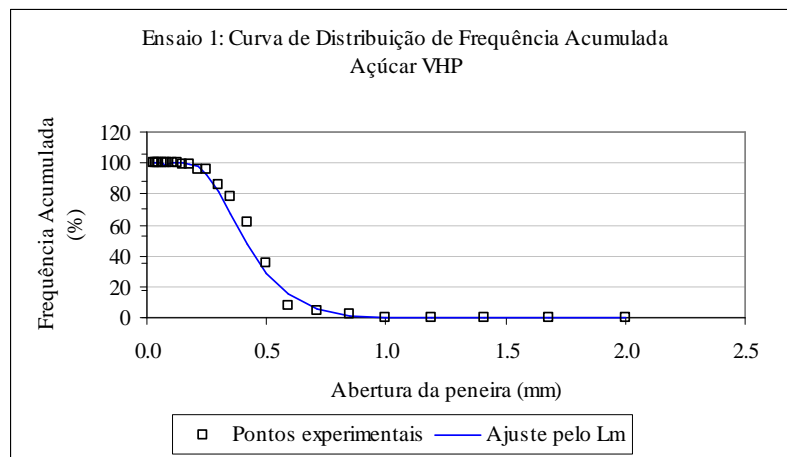


Figura 4. 10: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 78,5°Brix)

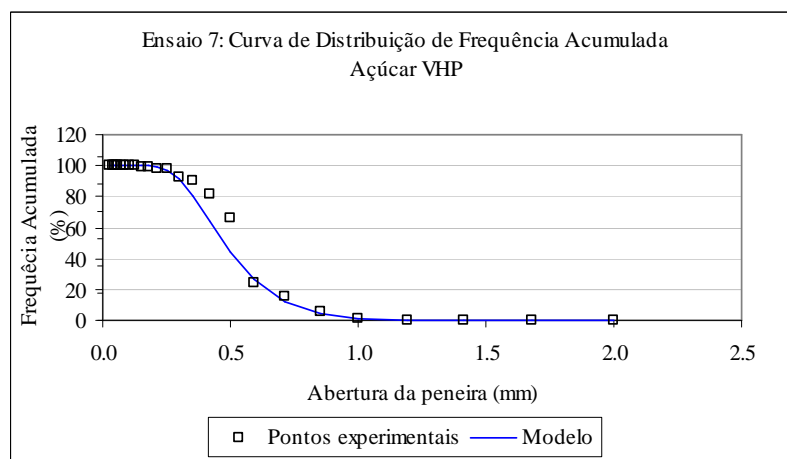


Figura 4. 11: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 80°Brix)

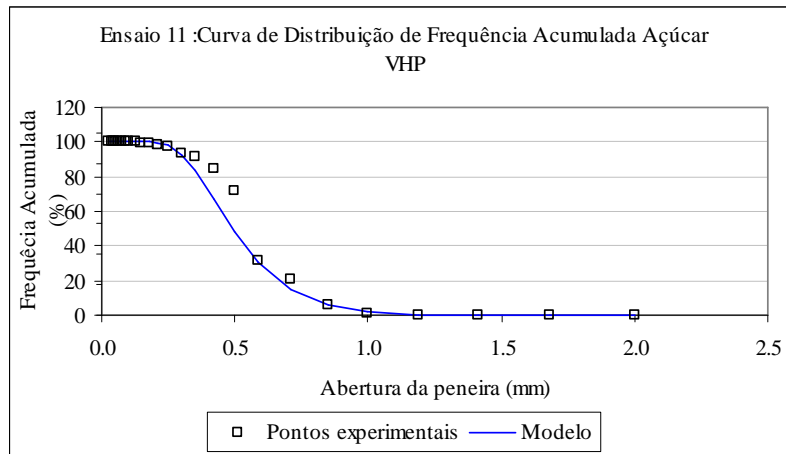


Figura 4. 12: Curva de distribuição de frequência acumulada (açúcar VHP, 82°Brix)

A melhor aproximação dos pontos experimentais com o modelo, para a amostra de VHP, pode ser observada na Figura 4. 10. Na Figura 4. 11 e na Figura 4. 12 o desvio dos pontos experimentais em relação ao modelo ocorreu nas aberturas 0,420 e 0,500 mm.

Para o xarope de VVHP, o modelo foi pouco representativo nos pontos de abertura da peneira 0,590, 0,710, 0,850, 1,0 e 1,190 mm, para todos os ensaios de cristalização.

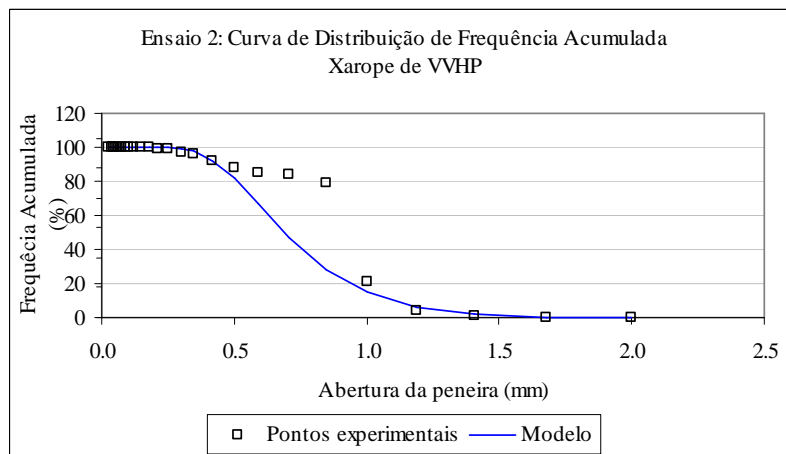


Figura 4. 13: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 80°Brix)

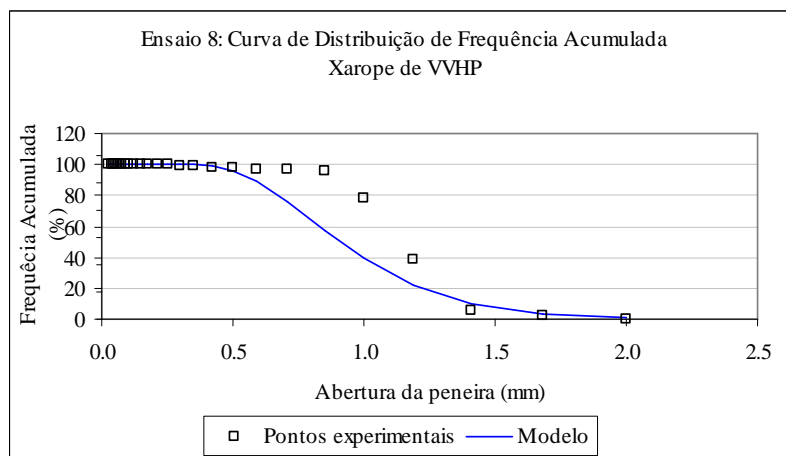


Figura 4. 14: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 82°Brix)

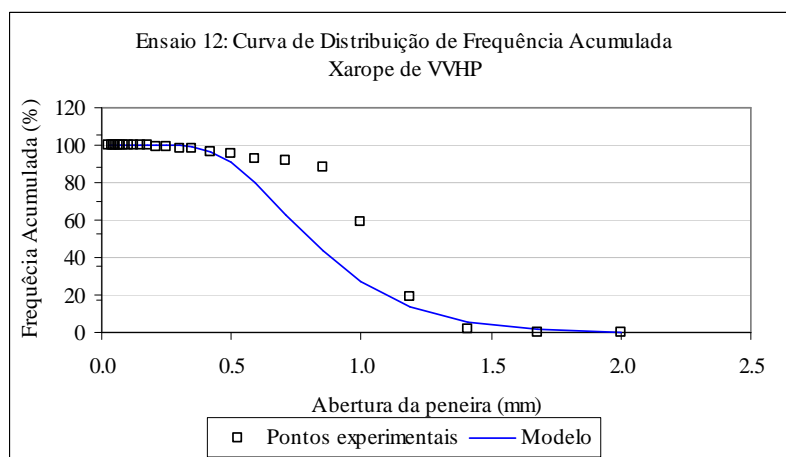


Figura 4. 15: Curva de distribuição de frequência acumulada (Xarope de VVHP, 84°Brix)

Obtidas as frequências acumuladas, os valores de z correspondentes foram calculados para cada peneira. As regressões lineares dos valores de z contra L para o cálculo dos tamanhos dominantes L_m e dos tamanhos mínimos L_n , foram avaliadas pelo teste de hipótese de existência da regressão, ao nível de significância de 0,5% (ou para um intervalo de confiança de 99,5%), aplicando-se o teste “t de Student” com $n-2$ graus de liberdade (compativelmente com a variância), Costa Neto (2002). As curvas da distribuição granulométrica foram também avaliadas com relação a dispersão pelo cálculo do coeficiente de variação (C.V.). Os resultados podem ser vistos nas tabelas de 4.16 a 4.20.

Tabela 4. 16: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar PP45 para um intervalo de confiança de 99,5%.

Ensaio	°Brix	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	Intervalo de 99,5% de confiança								R^2	Curtose	Classificação	CV (%)
			L_m (mm)	L_m inferior (mm)	L_m superior (mm)	L_n (mm)	L_n superior (mm)	L_n inferior (mm)	$t_{(8; 0,5\%)}$	$t_{crítico}$				
1	78,5	12,0	0,285	0,261	0,316	0,092	0,117	0,060	5,208	1,860	0,971	5,08	leptocúrtica	37,27
2	78,5	8,0	0,299	0,274	0,333	0,084	0,108	0,052	5,022	1,860	0,974	4,69	leptocúrtica	39,36
3	78,6	6,0	0,337	0,306	0,377	0,091	0,115	0,058	5,138	1,860	0,971	4,68	leptocúrtica	39,91
4	78,5	4,0	0,363	0,327	0,410	0,082	0,108	0,047	4,553	1,860	0,970	4,23	leptocúrtica	41,91
5	80,0	12,0	0,334	0,303	0,377	0,094	0,119	0,060	5,041	1,860	0,967	4,82	leptocúrtica	39,31
6	80,0	8,0	0,329	0,299	0,370	0,091	0,116	0,057	4,998	1,860	0,969	4,76	leptocúrtica	39,52
7	80,0	6,0	0,366	0,335	0,406	0,095	0,117	0,067	5,932	1,860	0,976	4,56	leptocúrtica	40,33
8	80,0	4,0	0,345	0,317	0,382	0,093	0,115	0,065	5,881	1,860	0,976	4,69	leptocúrtica	39,89
9	82,0	12,0	0,389	0,353	0,436	0,079	0,103	0,047	4,816	1,860	0,975	3,99	leptocúrtica	42,97
10	82,0	8,0	0,397	0,359	0,447	0,075	0,101	0,043	4,504	1,860	0,974	3,89	leptocúrtica	43,55
11	82,0	6,0	0,394	0,360	0,436	0,085	0,107	0,057	5,609	1,860	0,978	4,08	leptocúrtica	42,40
12	82,0	4,0	0,389	0,355	0,432	0,075	0,098	0,046	4,986	1,860	0,978	3,92	leptocúrtica	43,37

Tabela 4. 17: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar orgânico para um intervalo de confiança de 99,5%.

Ensaio	°Brix	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	Intervalo de 99,5% de confiança									R^2	Curtose	Classificação	CV (%)
			L_m (mm)	L_m inferior (mm)	L_m superior (mm)	L_n (mm)	L_n superior (mm)	L_n inferior (mm)	np	$t_{(n-2, 0,5\%)}$	$t_{crítico}$				
1	78,5	12,0	0,360	0,338	0,387	0,148	0,181	0,107	11	6,207	1,833	0,977	6,71	leptocúrtica	32,96
2	79,0	8,0	0,324	0,305	0,349	0,136	0,168	0,095	12	5,862	1,812	0,974	6,59	leptocúrtica	32,62
3	78,5	6,0	0,335	0,315	0,360	0,135	0,166	0,097	12	6,128	1,812	0,976	6,45	leptocúrtica	33,39
4	78,7	4,0	0,335	0,314	0,361	0,122	0,154	0,082	12	5,812	1,812	0,976	5,85	leptocúrtica	35,35
5	80,0	12,0	0,319	0,300	0,344	0,125	0,158	0,085	12	5,570	1,812	0,975	6,14	leptocúrtica	33,98
6	80,0	8,0	0,346	0,325	0,371	0,155	0,188	0,113	11	6,330	1,833	0,976	7,33	leptocúrtica	31,13
7	80,0	6,0	0,331	0,312	0,354	0,123	0,153	0,087	12	6,135	1,812	0,980	5,96	leptocúrtica	34,89
8	80,0	4,0	0,329	0,307	0,356	0,132	0,166	0,087	12	5,326	1,812	0,970	6,33	leptocúrtica	33,59
9	82,0	12,0	0,356	0,332	0,387	0,147	0,181	0,103	12	5,674	1,812	0,967	6,72	leptocúrtica	32,91
10	82,0	8,0	0,385	0,358	0,422	0,167	0,204	0,117	11	5,685	1,833	0,965	7,04	leptocúrtica	31,97
11	82,1	6,0	0,368	0,343	0,399	0,139	0,172	0,097	12	5,769	1,812	0,972	6,10	leptocúrtica	34,71
12	82,0	4,0	0,450	0,414	0,497	0,132	0,168	0,085	12	5,099	1,812	0,967	4,84	leptocúrtica	38,74

Tabela 4. 18: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%.

Ensaio	°Brix	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	Intervalo de 99,5% de confiança								R^2	Curtose	Classificação	CV (%)
			L_m (mm)	L_m inferior (mm)	L_m superior (mm)	L_n (mm)	L_n superior (mm)	L_n inferior (mm)	$t_{(13; 0,5\%)}$	$t_{crítico}$				
1	78,5	12,0	0,288	0,261	0,330	0,125	0,172	0,055	3,340	1,771	0,898	6,55	leptocúrtica	31,89
2	78,5	8,0	0,276	0,252	0,309	0,111	0,153	0,053	3,573	1,771	0,927	6,08	leptocúrtica	33,42
3	78,6	6,0	0,279	0,254	0,315	0,113	0,156	0,050	3,415	1,771	0,919	6,09	leptocúrtica	33,37
4	78,5	4,0	0,301	0,271	0,346	0,117	0,163	0,048	3,224	1,771	0,904	5,93	leptocúrtica	34,19
5	80,0	12,0	0,296	0,267	0,339	0,126	0,172	0,056	3,348	1,771	0,897	6,44	leptocúrtica	32,30
6	80,0	8,0	0,268	0,237	0,319	0,106	0,151	0,035	2,880	1,771	0,864	6,01	leptocúrtica	33,75
7	80,0	6,0	0,373	0,353	0,396	0,118	0,152	0,077	5,393	1,771	0,981	5,20	leptocúrtica	37,68
8	80,0	4,0	0,366	0,346	0,390	0,111	0,147	0,068	4,933	1,771	0,980	5,04	leptocúrtica	38,32
9	82,0	12,0	0,297	0,268	0,340	0,116	0,162	0,049	3,275	1,771	0,908	5,94	leptocúrtica	34,06
10	82,0	8,0	0,345	0,324	0,371	0,106	0,147	0,055	4,061	1,771	0,973	5,11	leptocúrtica	38,13
11	82,0	6,0	0,364	0,346	0,386	0,124	0,159	0,083	5,605	1,771	0,980	5,55	leptocúrtica	36,49
12	82,0	4,0	0,382	0,364	0,404	0,116	0,148	0,080	5,863	1,771	0,984	5,03	leptocúrtica	38,21

Tabela 4. 19: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o açúcar VHP para um intervalo de confiança de 99,5%.

Ensaio	°Brix	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	Intervalo de 99,5% de confiança									R^2	Curtose	Classificação	CV (%)
			L_m (mm)	L_m inferior (mm)	L_m superior (mm)	L_n (mm)	L_n superior (mm)	L_n inferior (mm)	np	$t_{(n-2, 0,5\%)}$	$t_{crítico}$				
1	78,5	12,0	0,360	0,335	0,392	0,128	0,163	0,084	12	5,250	1,812	0,971	5,73	leptocúrtica	35,69
2	78,5	8,0	0,393	0,361	0,435	0,148	0,187	0,097	12	5,036	1,812	0,958	6,01	leptocúrtica	34,67
3	78,5	6,0	0,353	0,328	0,386	0,132	0,168	0,086	12	5,101	1,812	0,967	6,07	leptocúrtica	34,81
4	78,5	4,0	0,389	0,367	0,416	0,142	0,175	0,101	13	6,165	1,796	0,978	5,81	leptocúrtica	35,35
5	80,1	12,0	0,406	0,373	0,450	0,150	0,188	0,099	12	5,114	1,812	0,959	5,81	leptocúrtica	35,09
6	80,2	8,0	0,414	0,381	0,457	0,146	0,183	0,098	12	5,278	1,812	0,963	5,54	leptocúrtica	35,87
7	80,0	6,0	0,416	0,386	0,453	0,151	0,191	0,100	13	5,247	1,796	0,983	5,68	leptocúrtica	35,38
8	80,0	4,0	0,425	0,391	0,472	0,159	0,204	0,098	13	4,631	1,796	0,953	5,77	leptocúrtica	34,91
9	82,1	12,0	0,364	0,336	0,401	0,143	0,181	0,092	12	4,936	1,812	0,960	6,37	leptocúrtica	33,93
10	82,5	8,0	0,361	0,334	0,397	0,139	0,177	0,089	12	4,951	1,812	0,962	6,25	leptocúrtica	34,29
11	82,0	6,0	0,414	0,382	0,456	0,143	0,201	0,096	12	5,321	1,812	0,965	5,63	leptocúrtica	36,29
12	82,2	4,0	0,410	0,378	0,453	0,143	0,179	0,094	12	5,169	1,812	0,963	5,48	leptocúrtica	36,16

Tabela 4. 20: L_m e L_n experimentais dos ensaios com o xarope de VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%.

Ensaio	°Brix	Velocidade de resfriamento linear (°C/h)	Intervalo de 99,5% de confiança								R^2	Curtose	Classificação	CV (%)
			L_m (mm)	L_m inferior (mm)	L_m superior (mm)	L_n (mm)	L_n superior (mm)	L_n inferior (mm)	$t_{(13; 0,5\%)}$	$t_{crítico}$				
1	80,3	12,0	0,498	0,448	0,570	0,167	0,263	0,022	2,522	1,771	0,918	5,47	leptocúrtica	36,77
2	80,4	8,0	0,602	0,544	0,686	0,208	0,296	0,084	3,231	1,771	0,922	6,03	leptocúrtica	36,23
3	80,2	6,0	0,649	0,581	0,749	0,237	0,329	0,099	3,262	1,771	0,903	6,22	leptocúrtica	35,33
4	80,6	4,0	0,607	0,549	0,694	0,247	0,337	0,114	3,434	1,771	0,905	7,04	leptocúrtica	33,24
5	81,6	12,0	0,539	0,481	0,623	0,166	0,265	0,022	2,442	1,771	0,914	5,41	leptocúrtica	38,02
6	81,8	8,0	0,610	0,549	0,700	0,231	0,323	0,096	3,243	1,771	0,906	6,55	leptocúrtica	34,62
7	81,6	6,0	0,662	0,604	0,742	0,242	0,340	0,106	3,424	1,771	0,933	6,18	leptocúrtica	35,26
8	81,5	4,0	0,709	0,648	0,793	0,265	0,360	0,135	3,770	1,771	0,934	6,04	leptocúrtica	34,86
9	83,6	12,0	0,655	0,566	0,793	0,156	0,270	0,022	1,938	1,771	0,884	4,52	leptocúrtica	34,86
10	83,5	8,0	0,656	0,579	0,772	0,194	0,295	0,041	2,602	1,771	0,899	5,18	leptocúrtica	38,67
11	83,5	6,0	0,624	0,553	0,731	0,187	0,287	0,038	2,584	1,771	0,904	5,35	leptocúrtica	38,46
12	83,3	4,0	0,698	0,614	0,830	0,237	0,339	0,074	2,859	1,771	0,878	5,57	leptocúrtica	36,57

Para os açúcares PP45, orgânico e VHP observou-se nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.9 a correlação de z contra L , entre 0,96 e 0,98, o que sugere a linearidade da função. Os ensaios de cristalização dessas amostras apresentaram o mesmo perfil de linearidade, conforme pode ser visto nas Figuras: Figura 4. 16, Figura 4. 17 e Figura 4. 18.

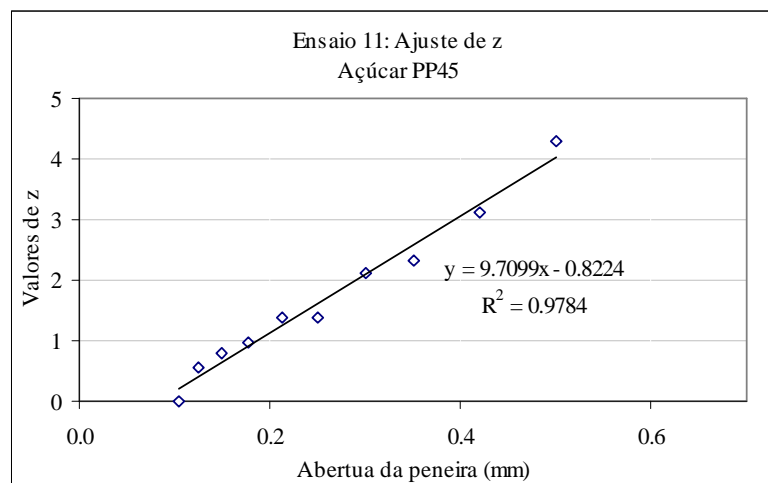


Figura 4. 16: Ajuste de z (Açúcar PP45, 82°Brix)

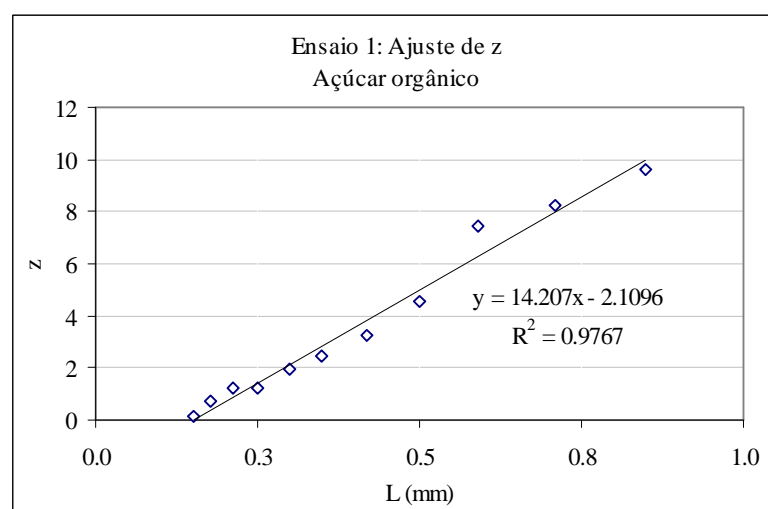


Figura 4. 17: Ajuste de z (Açúcar orgânico, 78,5°Brix)

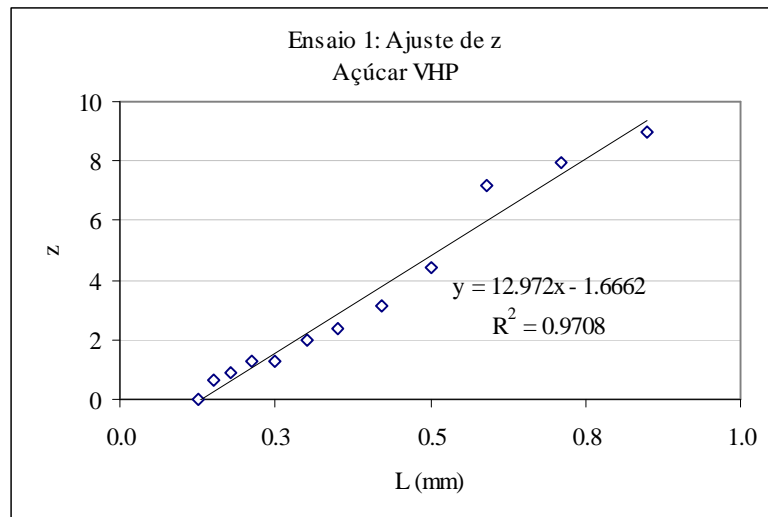


Figura 4. 18: Ajuste de z (Açúcar VHP, 78,5°Brix)

Para as amostras do açúcar e do xarope de VVHP podem ser observadas (Tabela 4. 18 e Tabela 4. 19) correlações entre 0,864 e 0,984. Nas correlações menores (0,864 para o açúcar e 0,878 para o xarope) podem ser vistas distorções no comportamento da função (Figura 4. 19 e Figura 4. 20).

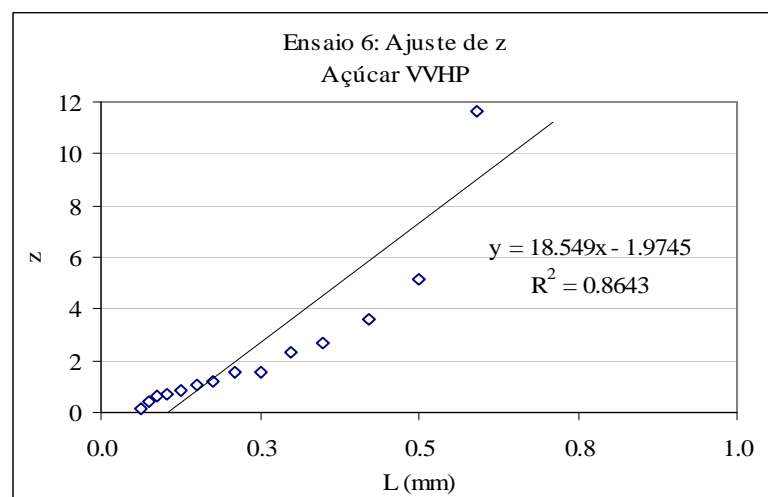


Figura 4. 19: Ajuste de z (Açúcar VVHP, 80°Brix)

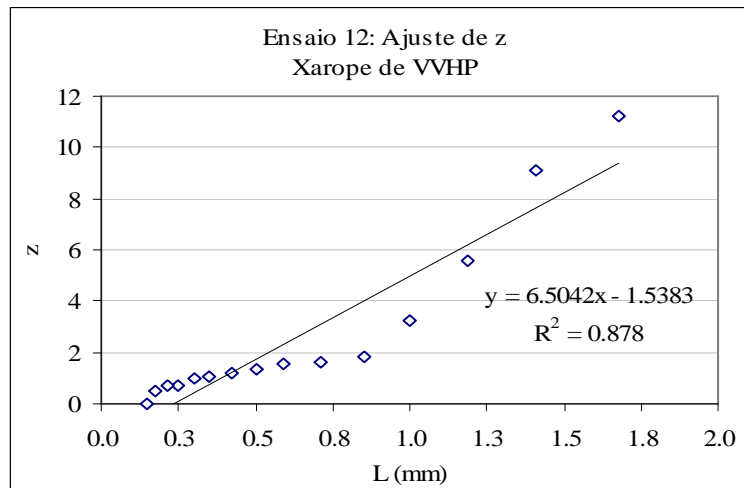


Figura 4. 20: Ajuste de z (Xarope de VVHP, 84°Brix)

Pode-se notar que as distorções ocorreram nas aberturas correspondentes aos pontos (0.420 e 0.500 mm para as soluções de açúcar e 0,590, 0,710, 0,850, 1,0 e 1,190 mm para o xarope de VVHP) em que o modelo era pouco representativo quando foi traçada a curva de distribuição de frequência acumulada. No entanto, essas distorções ocorreram apenas em alguns dos ensaios de cristalização do açúcar de VVHP (ensaios 1, 5 e 6) e do xarope de VVHP (ensaios 9, 10 e 12).

Mantelatto (2005) cita que essas distorções são observadas para os casos em que ocorrerem aglomerações de cristais. Sendo assim, sugere-se para esses ensaios do açúcar de VVHP (1, 5 e 6) e do xarope de VVHP (9, 10 e 12) a possível formação de aglomerados.

Podemos observar nas tabelas de 4.16 a 4.20, que os tamanhos médios dos cristais, para as soluções ficaram em torno de 0,3 a 0,45 mm e para o xarope em torno de 0,50 a 0,70 mm.

Quanto à dispersão das amostras, como o grau de achatamento das curvas (curtose) foi maior que 3 para todos os ensaios de cristalização, classificando as curvas em leptocúrticas, o que significa dizer que as curvas de frequência, que representam o conjunto, são mais afiladas em relação a curva padrão (curva normal), pode-se considerar uma baixa

dispersão das amostras. Isso se confirma pelos resultados dos coeficientes de variação entre 30% e 40% para as amostras de açúcar e em torno de 35% a 45% para o xarope de VVHP.

4.4 Velocidades de crescimento aparente, taxas de nucleação média, massa de cristais por volume de solução, a taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área e número de cristais finais

A velocidade de crescimento aparente do cristal (G), a massa de cristais por volume de solução (C_s), a taxa de nucleação média (dN/dt) e a taxa de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G) foram calculadas pelas equações: (2. 67), (2. 77), (2. 79) e (2. 33) respectivamente, com os valores experimentais de L_m e L_n e $\alpha = 0,75$, $\rho_c = 1587 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ e $\beta = 5,02$ (BUBNÍK; KADLEK, 1992). As tabelas 4.21 e 4.22 apresentam os resultados obtidos de G , dN/dt , C_s e R_G .

O número de cristais finais foi calculado com os valores de L_m experimentais, tal como o número de cristais iniciais (cristais semeados) real (equação (2. 67)). Esse cálculo ocorreu da seguinte forma: os tamanhos médios iniciais dos cristais semeados foram aproximados dentro dos intervalos de 0,025 e 0,019 mm (para as soluções) e 0,420 e 0,300 mm (para o xarope de VVHP), de acordo com o tamanho médio final atingido L_m . Os resultados podem ser encontrados na Tabela 4. 23.

Tabela 4. 21: Velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média e de deposição de sacarose nos cristais por unidade de tempo e área (açúcares PP45, açúcar orgânico e açúcar VVHP).

Ensaio	BRIX	Açúcar PP45				Açúcar orgânico				Açúcar VVHP			
		G (m/s)	Cs (kg/m ³)	dN/dt (# / m ³ .s)	R _G (kg/m ² .s)	G (m/s)	Cs (kg/m ³)	dN/dt (# / m ³ .s)	R _G (kg/m ² .s)	G (m/s)	Cs (kg/m ³)	dN/dt (# / m ³ .s)	R _G (kg/m ² .s)
1	78,5	1,82E-08	872,70	1,18E+08	1,29E-05	2,01E-08	958,65	9,56E+07	1,43E-05	1,38E-08	1230,59	2,35E+08	9,79E-06
2	78,5	1,37E-08	1031,88	6,79E+07	9,76E-06	1,16E-08	1675,70	1,53E+08	8,27E-06	1,02E-08	1122,18	1,55E+08	7,29E-06
3	78,5	1,11E-08	1350,10	4,22E+07	7,89E-06	9,7E-09	1030,62	6,24E+07	6,90E-06	7,84E-09	928,50	9,50E+07	5,57E-06
4	78,5	8,71E-09	1064,29	1,57E+07	6,20E-06	5,69E-09	1170,82	6,70E+07	4,05E-06	5,34E-09	1171,71	5,42E+07	3,80E-06
5	80	1,89E-08	1508,93	8,85E+07	1,35E-05	1,57E-08	1518,30	1,67E+08	1,11E-05	1,24E-08	1612,41	2,36E+08	8,79E-06
6	80	1,22E-08	1691,71	6,70E+07	8,70E-06	1,03E-08	1441,68	1,11E+08	7,34E-06	8,56E-09	1422,28	1,77E+08	6,09E-06
7	80	1,08E-08	1647,47	3,41E+07	7,66E-06	8,34E-09	1528,27	6,93E+07	5,93E-06	9,63E-09	1579,95	3,68E+07	6,85E-06
8	80	6,51E-09	1535,14	2,57E+07	4,63E-06	5,22E-09	1521,10	5,21E+07	3,71E-06	6,52E-09	1545,10	2,43E+07	4,64E-06
9	82	1,96E-08	2163,51	4,86E+07	1,39E-05	1,32E-08	2010,90	1,39E+08	9,40E-06	1,16E-08	2097,97	2,25E+08	8,26E-06
10	82	1,35E-08	2161,67	2,90E+07	9,62E-06	9,45E-09	2033,20	8,27E+07	6,72E-06	1,03E-08	2045,52	6,59E+07	7,35E-06
11	82	9,72E-09	2294,99	2,58E+07	6,91E-06	7,39E-09	2218,33	5,98E+07	5,26E-06	7,7E-09	2193,56	5,13E+07	5,48E-06
12	82	6,63E-09	2194,28	1,60E+07	4,72E-06	6,82E-09	2124,89	1,46E+07	4,85E-06	5,61E-09	2225,32	2,56E+07	3,99E-06

Tabela 4. 22: Velocidades de crescimento aparente, massas de cristais por volume de suspensão e taxas de nucleação média e de deposição de sacarose nos cristais por unidade de tempo e área (açúcar VHP e xarope de VVHP).

Ensaio	BRIX		Açúcar VHP				Xarope de VVHP			
	Sol. de aç.	Xarope	G (m/s)	Cs (kg/m ³)	dN/dt (# / m ³ .s)	R _G (kg/m ² .s)	G (m/s)	Cs (kg/m ³)	dN/dt (# / m ³ .s)	R _G (kg/m ² .s)
1	78,5	80	1,98E-08	1078,41	7,52E+07	1,41E-05	2,83E-08	914,88	2,18E+07	2,0146E-05
2	78,5	80	1,35E-08	1112,80	4,21E+07	9,58E-06	2,21E-08	1084,29	1,01E+07	1,5728E-05
3	78,5	80	8,88E-09	1185,78	4,45E+07	6,32E-06	1,74E-08	943,33	5,72E+06	1,2407E-05
4	78,5	80	6,8E-09	1229,01	2,25E+07	4,84E-06	1,04E-08	808,30	4,95E+06	7,3921E-06
5	80	82	1,78E-08	1515,14	6,29E+07	1,26E-05	2,78E-08	1316,24	1,94E+07	1,9777E-05
6	80	82	1,34E-08	1445,15	3,80E+07	9,50E-06	1,85E-08	1386,82	1,25E+07	1,3156E-05
7	80	82	9,38E-09	1504,95	2,90E+07	6,67E-06	1,56E-08	1178,84	5,97E+06	1,1129E-05
8	80	82	6,33E-09	1500,36	1,88E+07	4,50E-06	1,11E-08	1347,17	3,86E+06	7,8801E-06
9	82	84	1,4E-08	2138,28	1,25E+08	9,97E-06	2,98E-08	1828,65	9,21E+06	2,1208E-05
10	82	84	9,3E-09	2261,37	8,67E+07	6,61E-06	1,83E-08	1797,64	7,41E+06	1,3028E-05
11	82	84	8,34E-09	2004,05	3,12E+07	5,93E-06	1,3E-08	1630,12	5,94E+06	9,2436E-06
12	82	84	5,67E-09	2194,51	2,45E+07	4,04E-06	9,1E-09	1610,72	3,28E+06	6,4749E-06

Tabela 4. 23: Número de cristais iniciais (semeados) e tamanhos médios iniciais dos cristais reais.

Ensaio	Açúcar PP45		Açúcar orgânico		Açúcar VVHP		Açúcar VHP		Xarope de VVHP	
	Número de cristais semeados real	Tamanho médio real dos cristais semeados (mm)	Número de cristais semeados real	Tamanho médio real dos cristais semeados (mm)	Número de cristais semeados real	Tamanho médio real dos cristais semeados (mm)	Número de cristais semeados real	Tamanho médio real dos cristais semeados (mm)	Número de cristais semeados real	Tamanho médio real dos cristais semeados (mm)
1	1,750E+07	0,024	8,92E+06	0,025	2,40E+07	0,022	1,11E+07	0,025	2,90E+06	0,19
2	1,750E+07	0,025	1,90E+07	0,023	2,57E+07	0,022	8,87E+06	0,025	1,89E+06	0,21
3	1,650E+07	0,024	1,17E+07	0,025	2,03E+07	0,023	1,29E+07	0,025	1,35E+06	0,24
4	1,635E+07	0,025	1,58E+07	0,025	2,08E+07	0,023	1,00E+07	0,025	1,42E+06	0,24
5	1,700E+07	0,025	1,88E+07	0,023	2,72E+07	0,021	9,89E+06	0,025	3,22E+06	0,18
6	2,000E+07	0,023	1,39E+07	0,025	3,13E+07	0,021	1,17E+07	0,025	2,25E+06	0,20
7	1,400E+07	0,025	1,62E+07	0,024	1,46E+07	0,025	9,36E+06	0,025	1,57E+06	0,23
8	1,600E+07	0,025	1,65E+07	0,024	1,51E+07	0,025	8,55E+06	0,025	1,41E+06	0,24
9	1,390E+07	0,025	1,54E+07	0,025	3,04E+07	0,020	1,85E+07	0,024	2,00E+06	0,21
10	1,310E+07	0,025	1,31E+07	0,025	1,92E+07	0,024	1,75E+07	0,025	2,25E+06	0,21
11	1,380E+07	0,025	1,50E+07	0,024	1,72E+07	0,024	1,00E+07	0,025	2,19E+06	0,20
12	1,420E+07	0,025	8,00E+06	0,025	1,55E+07	0,025	1,20E+07	0,025	1,58E+06	0,23

Para melhor interpretação dos dados das velocidades de crescimento e nucleação, os valores dessas foram colocados em comparação na Figura 4. 21.

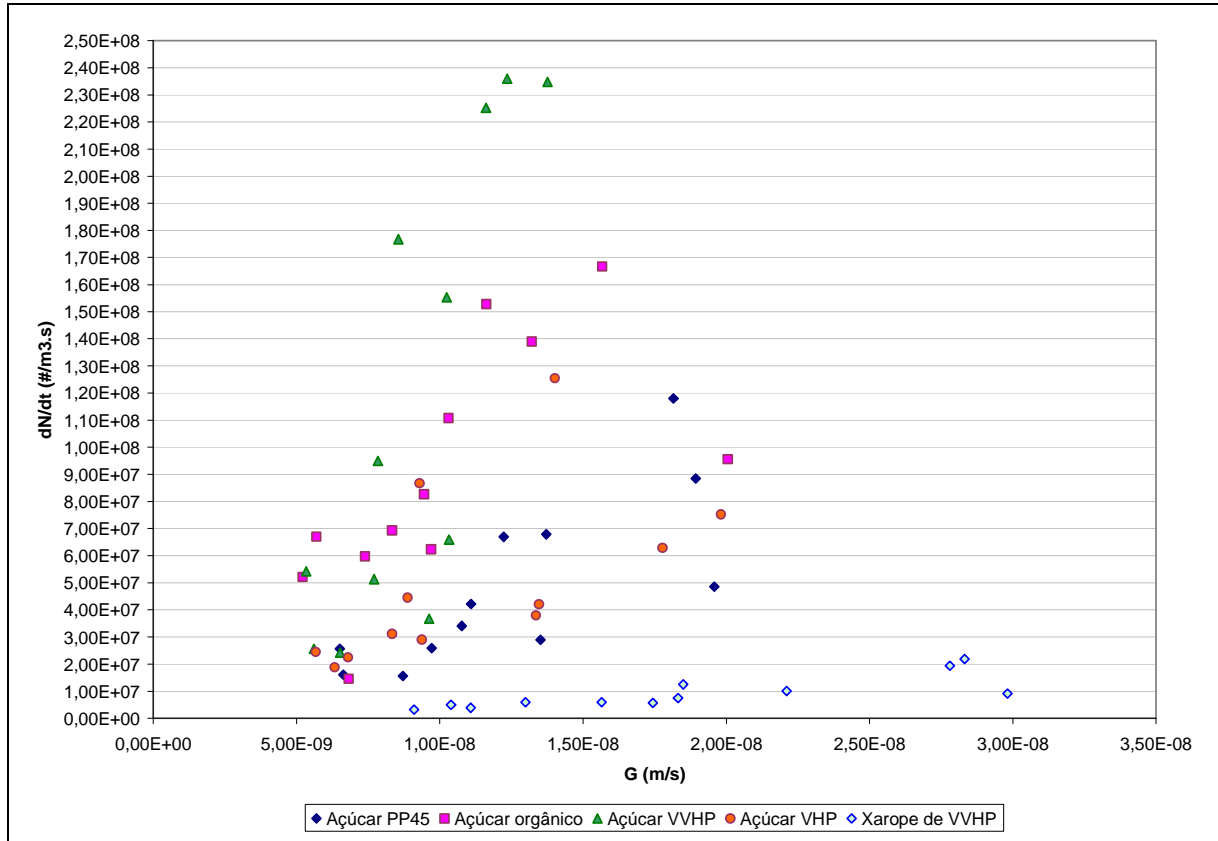


Figura 4. 21: Velocidade de crescimento linear do cristal (G) versus taxa de nucleação média (dN/dt).

Pela Figura 4. 21 pode-se observar que as taxas de nucleação foram maiores para as amostras semeadas com a suspensão alcoólica de açúcar. Isso pode ter ocorrido devido à maior área de contato formada pelos cristais menores em solução, a qual pode ter favorecido a ocorrência de choque entre os cristais.

Pode-se também identificar na Figura 4. 21 que entre as amostras de açúcar, a solução de VVHP foi a que apresentou as maiores taxas de nucleação, principalmente nos ensaios em que o tempo de resfriamento foi determinado pela velocidade linear de

resfriamento de 12° C/h. Como todas as soluções de açúcar seguiram o mesmo procedimento de preparo e de operação no cristizador, o que poderia justificar o comportamento diferente da solução de VVHP nesses pontos seria sua composição, mais especificamente as impurezas que influenciaram sua cristalização.

A solução de VVHP como se viu no item 3.1 diferencia-se das outras em relação à quantidade de amido presente (78 mg/kg), ou seja, maior em relação ao açúcar granulado, mas menor em relação aos outros. Também se diferencia em relação à quantidade de dextrana (menor que 10 mg/kg) em relação a todas as amostras de açúcar.

Apesar do açúcar orgânico também ter apresentado a mesma quantidade de dextrana, esse açúcar possui amido em maior proporção (89 mg/kg) em relação ao VVHP (ver tabela 3.1 abaixo).

Tabela 3.1: Características dos materiais utilizados nos ensaios de cristalização.

ANÁLISE	UNIDADE	GRANULADO	ORGÂNICO CLARO	VVHP	VHP	XAROPE VVHP
Pol	°Z	99,91	99,75	99,72	99,61	57,2
Cor	UI	18	264	310	758	10100
Cinzas Condutimétricas	%	0,008	0,09	0,07	0,09	1,71
Turbidez (NTU)	NTU	3	76	23	73	-
Amido	mg/kg	32	89	78	160	160
Dextrana	mg/kg	102	<10	<10	143	64
Umidade	%	0,01	<0,01	0,05	0,04	-
Açúcares Redutores	%	0,01	<0,01	-	0,09	1,56
Brix (% de massa de sólidos aparentes totais)	%	-	-	-	-	62,52

O amido é constituído de cadeias de α -D-glicose. Ele pode ser dividido em duas categorias, amilose e amilopectina, sendo que suas cadeias são ramificadas e da amilose retas. Além disso, a amilose forma géis firmes após o resfriamento e tem grande tendência a precipitar, enquanto que a amilopectina apresenta geleificação lenta ou inexistente, precipitação lenta, e textura gomosa e coesiva. O amido não é solúvel em água fria, forma gel

em água quente. A temperatura de geleificação do amido de cana de açúcar foi determinada por Park et al. (1985), na faixa de temperatura 65-80°C.

Supondo que a geleificação do amido tenha influenciado o comportamento da cristalização das soluções do açúcar orgânico e do açúcar de VVHP, haveria talvez, como resultado, diferenças nas taxas de nucleação e crescimento.

No entanto, quando comparados o número de cristais semeados real e o número de cristais finais obtidos (Figura 4. 22), observa-se que esses números iniciais e finais estão bastante próximos, o que nos sugere um bom controle da cristalização.

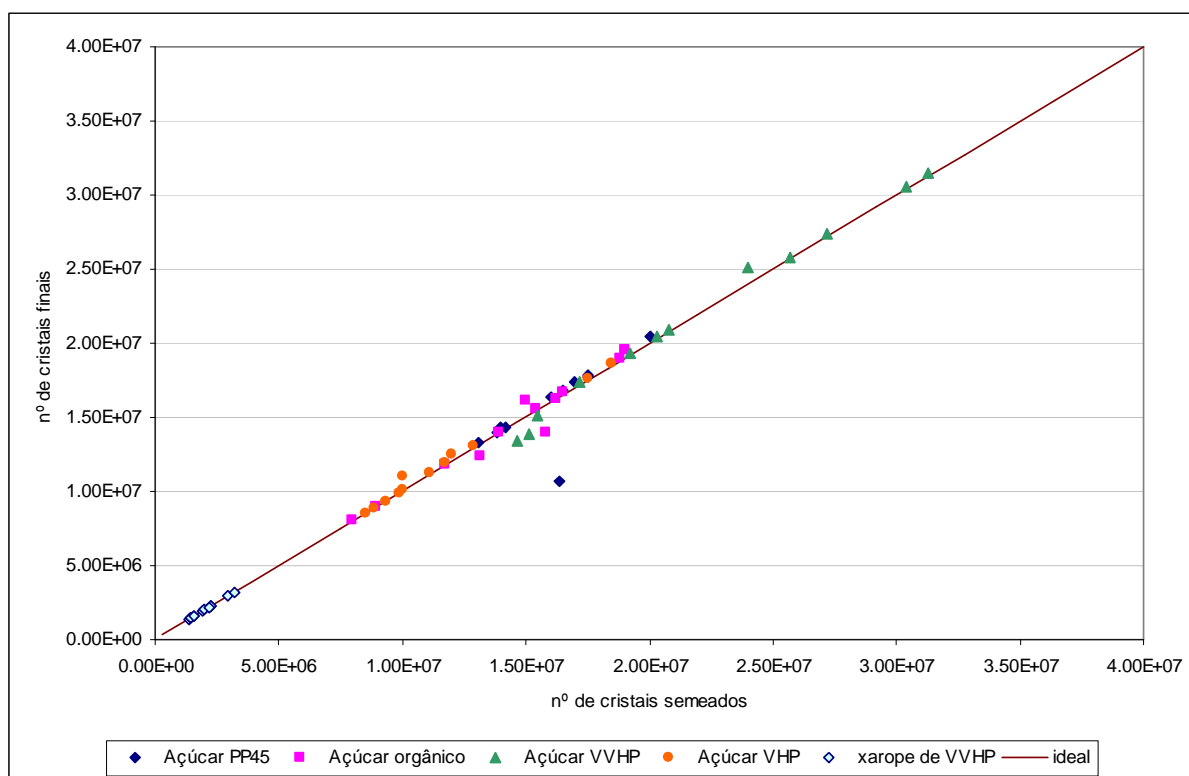


Figura 4. 22: Número de cristais finais versus número de cristais semeados.

Pode-se também comparar os resultados do número de cristais semeados e finais obtidos pela velocidade linear (MANTELATTO, 2005) com os obtidos pela velocidade cúbica, para os açúcares VVHP e VHP (Figura 4. 23 e Figura 4. 24).

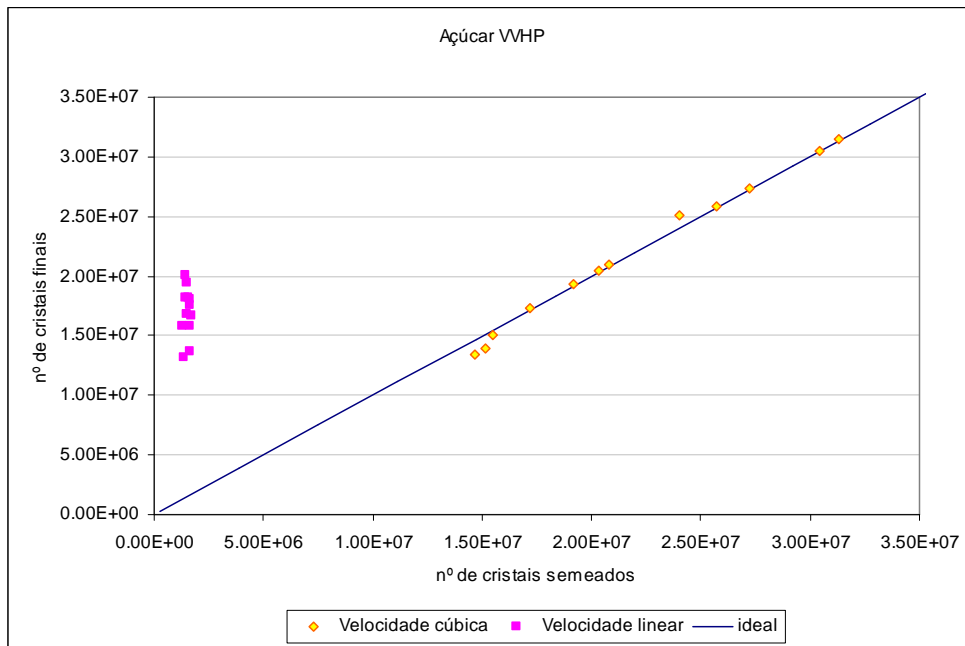


Figura 4. 23: Número de cristais finais versus número de cristais semeados na velocidade linear e na velocidade cúbica (açúcar VVHP).

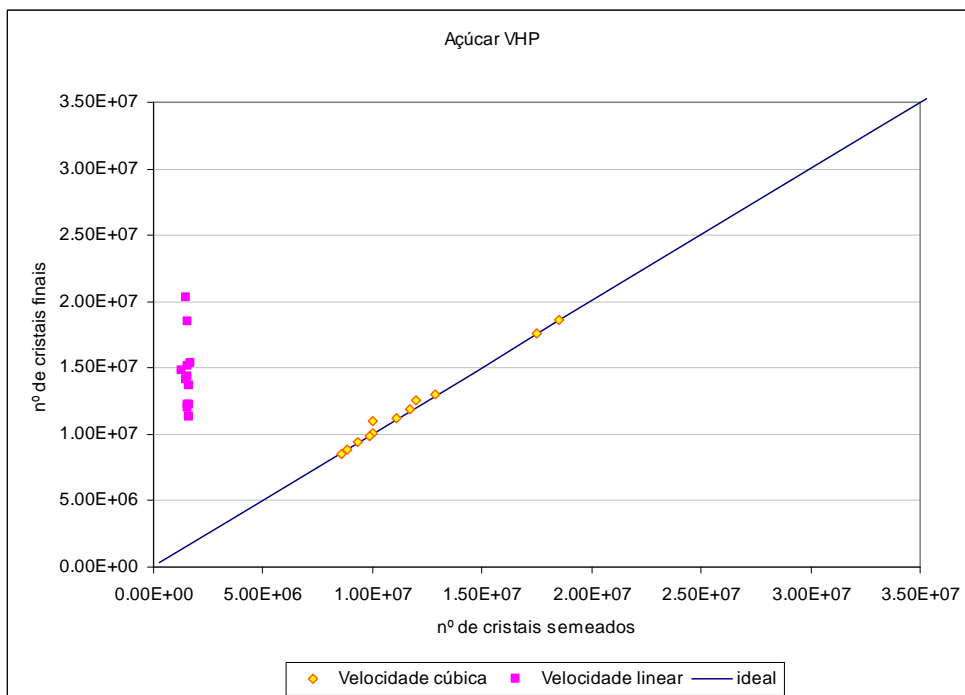


Figura 4. 24: Número de cristais finais versus número de cristais semeados na rampa linear e na rampa cúbica (açúcar VHP).

Pode-se observar na Figura 4. 23 e na Figura 4. 24, que os números de cristais semeados e finais foram mais próximos entre si na cristalização por velocidade cúbica do que pela velocidade linear, o que nos sugere que a velocidade cúbica deve ter controlado a supersaturação da solução dentro da zona metaestável, conforme citado no item 2.1.5.2.

Quando se compara a massa de cristais por volume de solução C_s das amostras, pode-se verificar que C_s aumenta quando se concentra mais as soluções, ou seja, Brix de 82° para soluções de açúcar e 84° para o xarope de VVHP (Figura 4. 25).

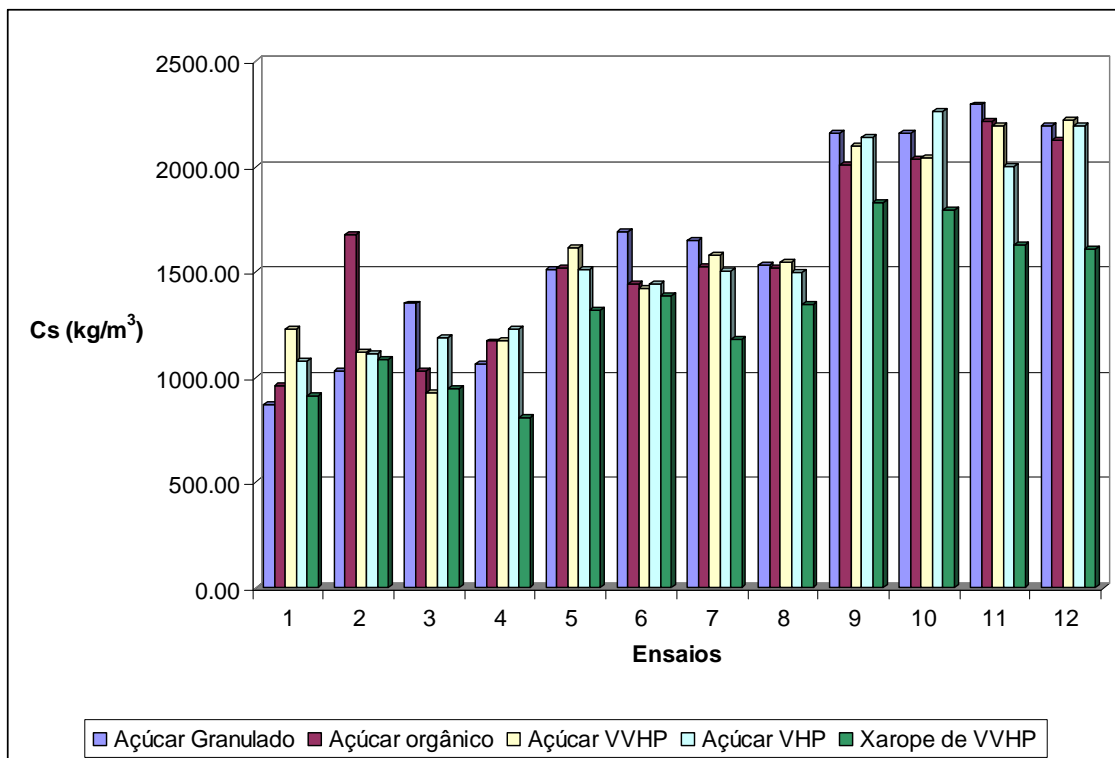


Figura 4. 25: Massa de cristais por volume de solução.

Pode-se observar na Figura 4. 25, que as amostras apresentaram semelhante C_s , conforme variações de suas concentrações.

Como visto no item 2.1.4.3, as velocidades de deposição de massa de sacarose por unidade de tempo e área encontradas na literatura são apresentadas na Tabela 2. 4.

Tabela 2. 4:Valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose R_G encontrados na literatura.

AUTOR(ES)	VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS R_G (kg/m ² .s)		
	Mínimo	Máximo	Médio
LIONNET (1998)	6,010E-06	5,000E-05	2,000E-05
GUIMARÃES ET AL. (1994)	1,000E-06	2,000E-05	
GRIMSEY e HERRINGTON (1994)	2,000E-06	1,300E-04	
KRAUS E NÝVLT (1994)	2,000E-07	4,000E-06	
LIONNET (1998)	1,000E-05	6,000E-05	3,000E-05
MAURANDI ET AL. (1984)	2,000E-06	2,000E-05	1,000E-04
BENNETT E FENTIMAN (1969)	2,000E-05	2,000E-04	

Nos ensaios de cristalização por resfriamento em rampa cúbica, realizados com as soluções de açúcar PP45, orgânico, VVHP e VHP e xarope de VVHP, encontraram-se velocidades de deposição de massa nos cristais semelhantes as demonstradas na Tabela 2.4.

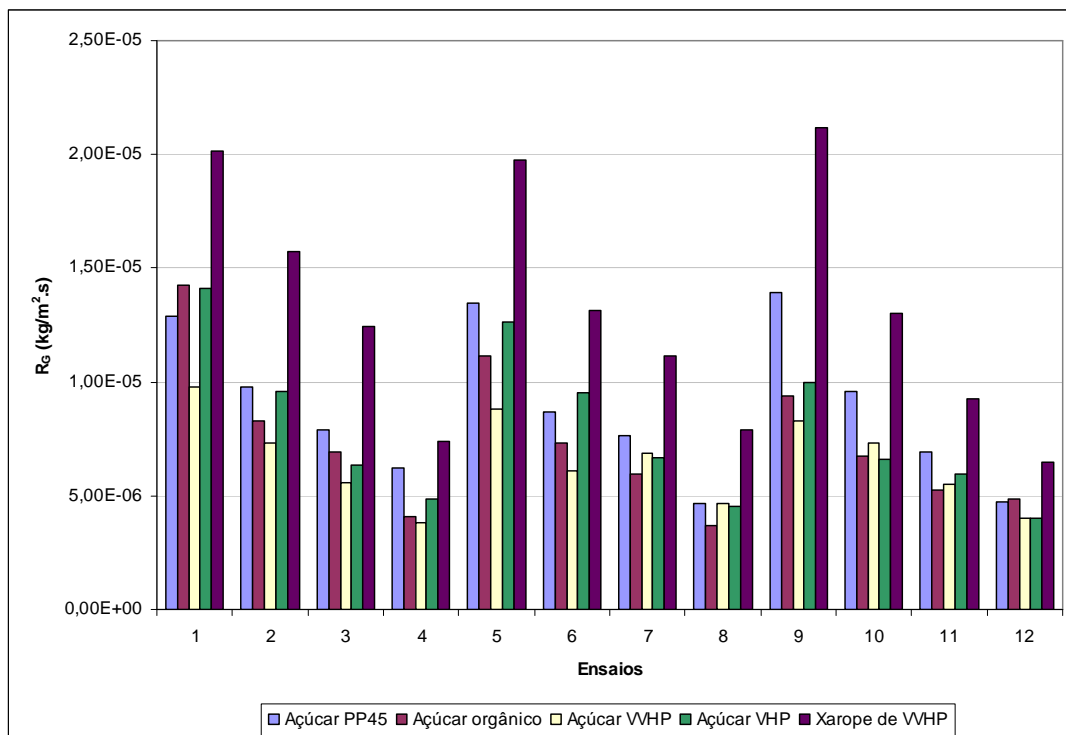


Figura 4. 26: Taxa de sacarose depositada no cristal por unidade de tempo e área R_G .

Os valores mínimo, máximo e médio da velocidade de deposição da sacarose no cristal por unidade de tempo e área foram: $3,71 \cdot 10^{-6}$, $2,12 \cdot 10^{-5}$ e $8,74 \cdot 10^{-6}$ respectivamente.

4.5 Parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos foram determinados combinando as equações da taxa da nucleação média e do crescimento aparente, como descrito no item 2.1.6.1.

$$\ln\left(\frac{dN}{dt}\right) = \ln\left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}}\right) + j \cdot \ln C_s + \frac{n}{g} \cdot \ln G \quad (2.80)$$

Como todas as amostras foram semeadas, considerou-se $j = 1$ deixando assim a nucleação diretamente dependente da concentração de cristais. As regressões lineares obtidas podem ser observadas nas figuras de 4.27 a 4.31.

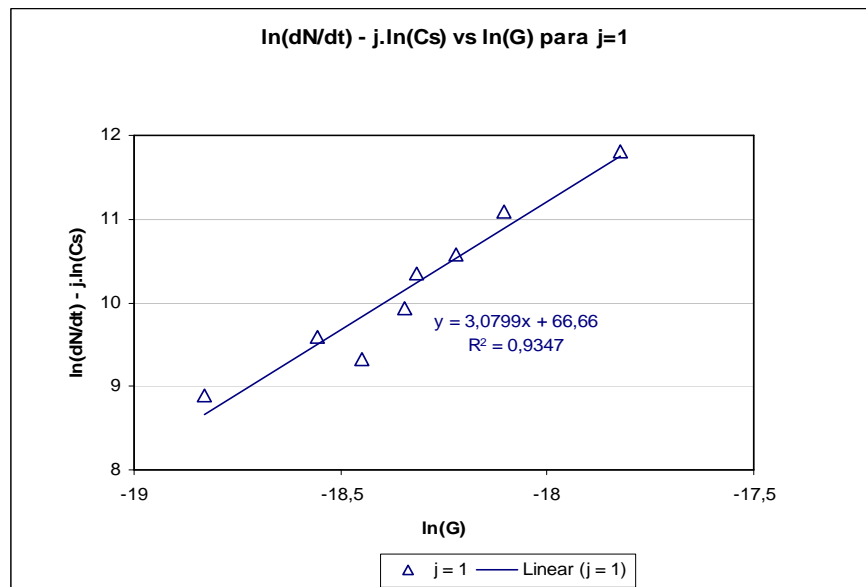


Figura 4. 27: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar PP45.

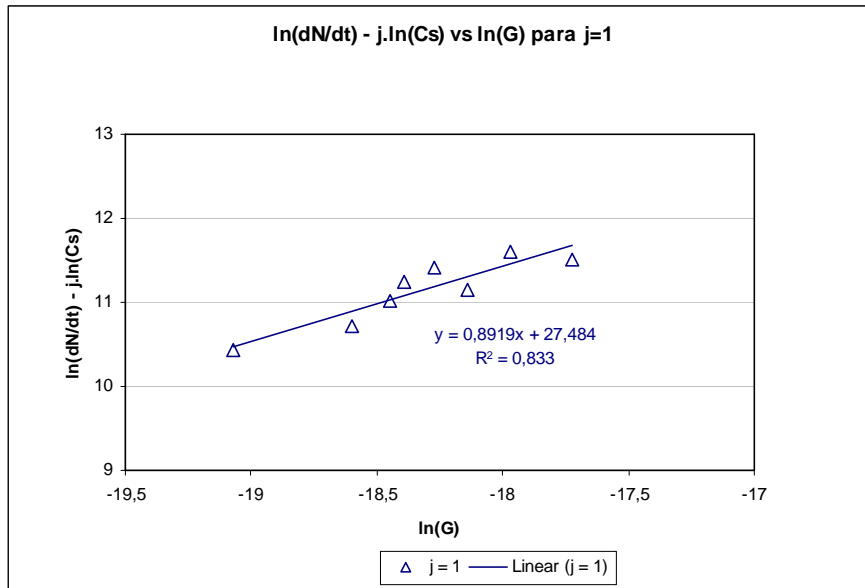


Figura 4. 28: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar orgânico.

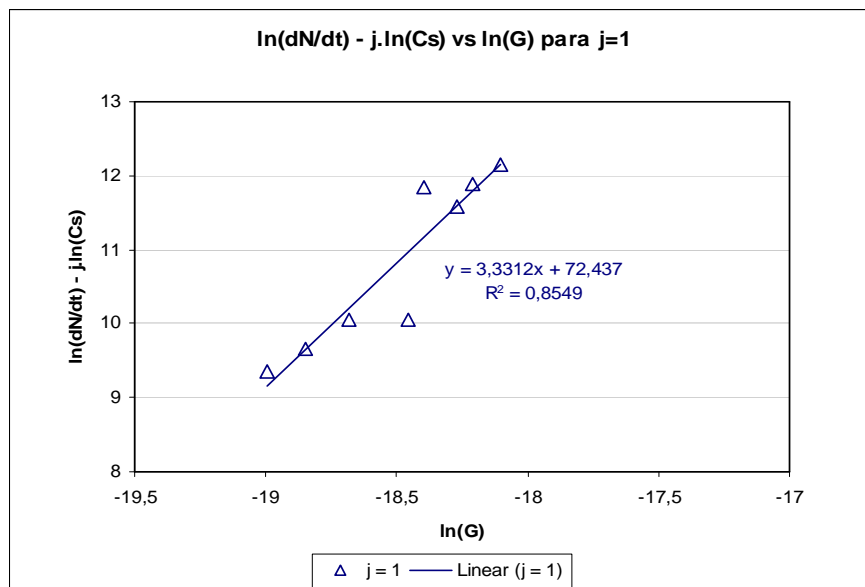


Figura 4. 29: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar VVHP.

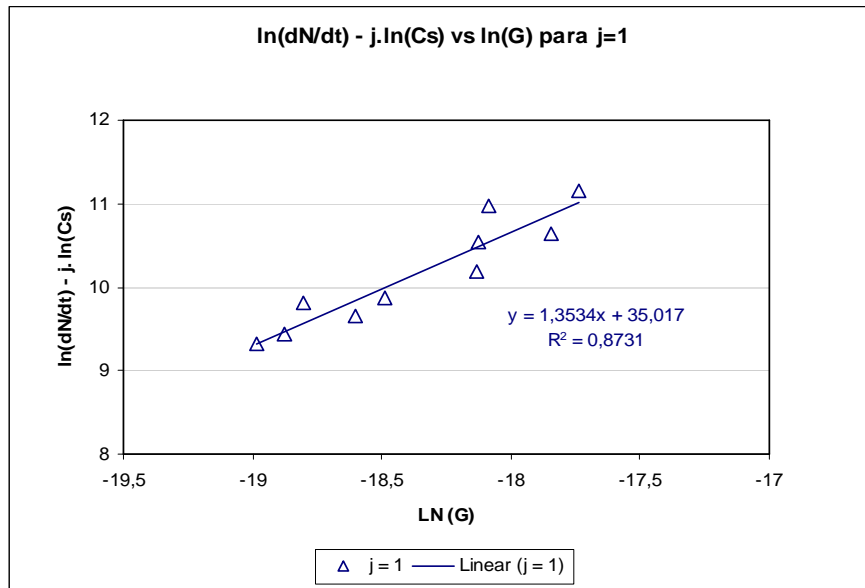


Figura 4. 30: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar VHP.

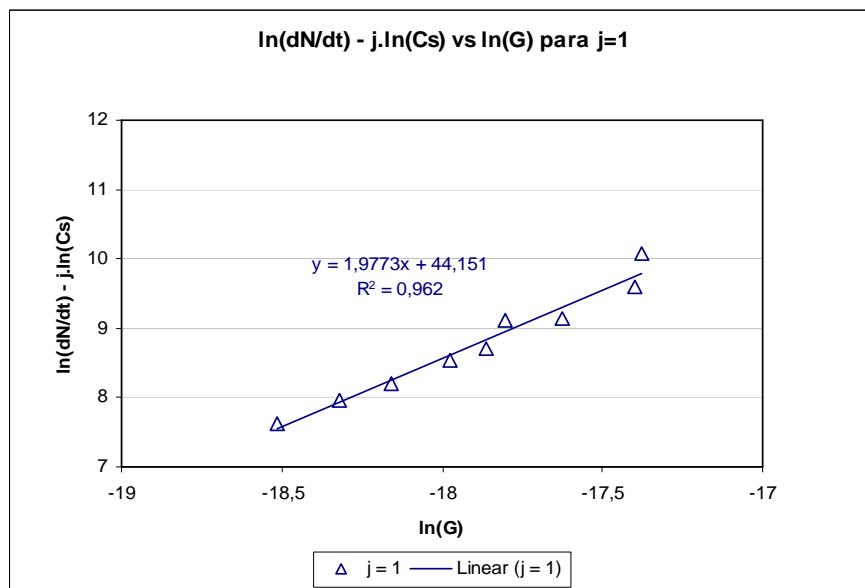


Figura 4. 31: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o xarope de VVHP.

Pode-se observar nas figuras de 4.27 a 4.31 que o melhor ajuste linear foi o obtido para a amostra de xarope de VVHP, onde a correlação foi de 0,962. A menor correlação foi a obtida para a amostra de açúcar orgânico, 0,833.

Os parâmetros cinéticos n/g , A , B_N e $k_N/k_g^{n/g}$ obtidos pelo ajuste linear podem ser encontrados nas tabelas de 4.24 a 4.27. Eles foram avaliados pelo teste da hipótese de existência da regressão, ao nível de significância de 0,5% (ou para um intervalo de confiança de 99,5%), aplicando-se o teste “t de Student” com $n-2$ graus de liberdade (compativelmente com a variância) (COSTA NETO, 2002).

Tabela 4. 24: Parâmetro cinético n/g para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5 %.

Amostra	n/g	Intervalo de 99.5% de confiança					R^2
		n/g inferior	n/g superior	n_p	$t_{np-2, 0.5\%}$	$t_{crítico}$	
Açúcar PP45	3,08	2,27	3,89	8	2,915	1,943	0,935
Açúcar orgânico	0,89	0,49	1,29	8	2,915	1,943	0,833
Açúcar VVHP	3,33	1,96	4,70	8	2,915	1,943	0,855
Açúcar VHP	1,35	0,93	1,77	10	2,790	1,860	0,873
Xarope de VVHP	1,98	1,63	2,33	9	2,843	1,895	0,962

Tabela 4. 25: Parâmetro cinético A para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%.

Amostra	A	Intervalo de 99.5% de confiança					R^2
		A inferior	A superior	n_p	$t_{np-2, 0.5\%}$	$t_{crítico}$	
Açúcar PP45	66,66	57,71	75,61	8	2,915	1,943	0,935
Açúcar orgânico	27,48	18,88	36,08	8	2,915	1,943	0,833
Açúcar VVHP	72,44	55,46	89,41	8	2,915	1,943	0,855
Açúcar VHP	35,02	21,32	48,72	10	2,790	1,860	0,873
Xarope de VVHP	44,15	36,41	51,90	9	2,843	1,895	0,962

Tabela 4. 26: Parâmetro cinético B_N para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%.

Amostra	B_N	Intervalo de 99.5% de confiança					R^2
		B_N inferior	B_N superior	n_p	$t_{np-2, 0.5\%}$	$t_{crítico}$	
Açúcar PP45	6,52E-11	7,69E-13	8,67E-10	8	2,915	1,943	0,935
Açúcar orgânico	7,95E-17	2,80E-22	9,61E-15	8	2,915	1,943	0,833
Açúcar VVHP	6,74E-11	3,18E-14	1,66E-09	8	2,915	1,943	0,855
Açúcar VHP	9,41E-14	3,00E-13	5,12E-14	10	2,790	1,860	0,873
Xarope de VVHP	1,20E-11	6,12E-12	1,91E-11	9	2,843	1,895	0,962

Tabela 4. 27: Parâmetro cinético $k_N/k_g^{n/g}$ para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5 %.

Amostra	$k_N/k_g^{n/g}$	Intervalo de 99.5% de confiança					R^2
		$k_N/k_g^{n/g}$ inferior	$k_N/k_g^{n/g}$ superior	n_p	$t_{np-2, 0.5\%}$	$t_{crítico}$	
Açúcar PP45	8,92E+28	1,15E+25	6,88E+32	8	2,915	1,943	0,935
Açúcar orgânico	8,63E+11	1,59E+08	4,69E+15	8	2,915	1,943	0,833
Açúcar VVHP	2,88E+31	1,22E+24	6,80E+38	8	2,915	1,943	0,855
Açúcar VHP	1,61E+15	1,81E+09	1,44E+21	10	2,790	1,860	0,873
Xarope de VVHP	1,50E+19	6,47E+15	3,46E+22	9	2,843	1,895	0,962

Na Tabela 4. 24 pode-se observar que os valores da relação n/g foram maiores para as amostras dos açúcares PP45 (3,08) e VVHP (3,33). Conseqüentemente, A e $k_N/k_g^{n/g}$ também foram maiores.

Em comparação com a velocidade linear (MANTELATTO, 2005), as amostras de VVHP, VHP e xarope de VVHP têm a seguinte relação dos parâmetros cinéticos:

Tabela 4. 28: Parâmetros cinéticos da rampa linear em comparação com a rampa cúbica empregada.

Amostra	Curva de resfriamento	n/g	A	B_N	$k_N/k_g^{n/g}$
VVHP	linear	1,10	29,3	1,43E-14	5,31E+12
	cúbica	3,33	72,44	6,74E-11	2,88E+31
VHP	linear	1,45	35,5	4,71E-13	2,61E+15
	cúbica	1,35	35,02	9,41E-14	1,61E+15
Xarope de VVHP	linear	1,23	31,7	6,40E-14	5,85E+13
	cúbica	1,98	44,15	1,20E-11	1,50E+19

Os valores da relação n/g foram maiores com a aplicação da rampa cúbica para as amostras de VVHP e xarope de VVHP, o que sugere uma maior dependência dessas amostras com a supersaturação, item 2.1.4.2. No entanto, para a amostra de VHP, a relação de n/g na cristalização por resfriamento com a rampa cúbica não foi muito diferente da obtida com a aplicação da rampa linear.

4.6 Comparações dos tamanhos médio e mínimo experimentais com os calculados

Nývlt et al. (1985) considera que pelo valor de L_n ser muito pequeno e aproximadamente constante para um determinado material e conjunto de condições de operação, esse pode ser considerado igual a zero. Como consequência $f(z_n)$ também será constante e próximo a unidade para a mesma situação descrita.

No entanto, no presente trabalho optou-se por estudar a influência do tamanho mínimo na distribuição, e dessa forma tentar ajustar um modelo que o representasse.

Derenzo (1994) através da regressão linear com o inverso do exponencial de L_n com os logaritmos da massa de cristais por volume de solução, C_s , e o do tempo de batelada t_b ,

encontrou uma relação empírica dessas variáveis. Essa equação foi aplicada a uma solução pura de ácido adípico em água (99,95 %) – equação 4.1 abaixo.

$$\frac{1}{\exp(L_n)} = B_1 + B_2 \cdot \text{LN}(C_s) + B_3 \cdot \text{LN}(t_b) \quad (4.2)$$

Para determinar os parâmetros (B_1 , B_2 e B_3) utilizou-se o programa Table Curve 3D. Esses parâmetros juntamente com as correlações e a superfícies propostas encontram-se nas figuras de 4.32 a 4.36.

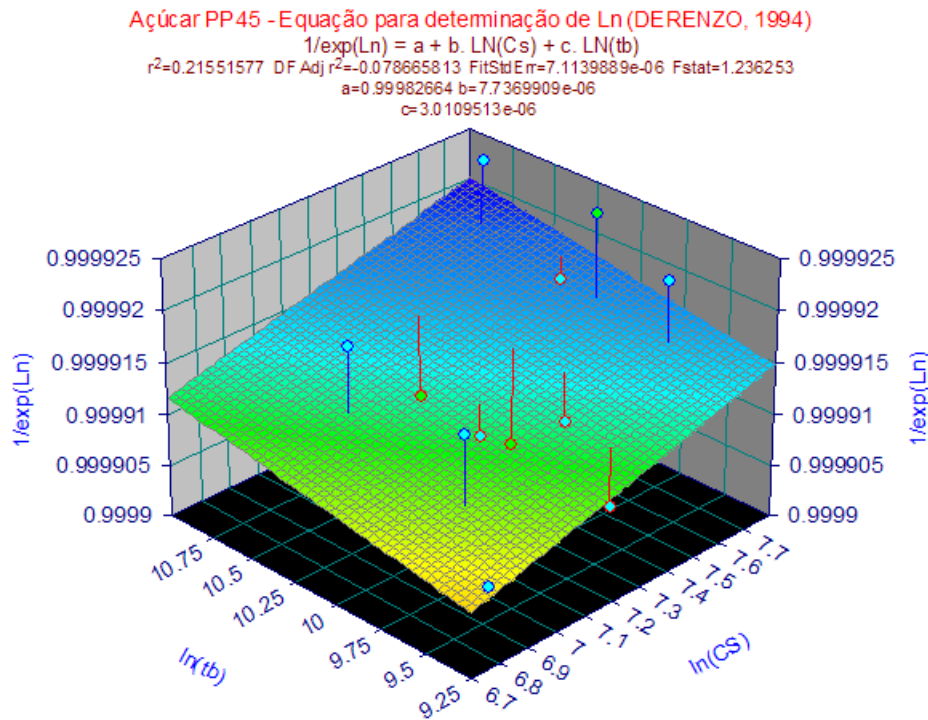


Figura 4. 32: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar PP-45.

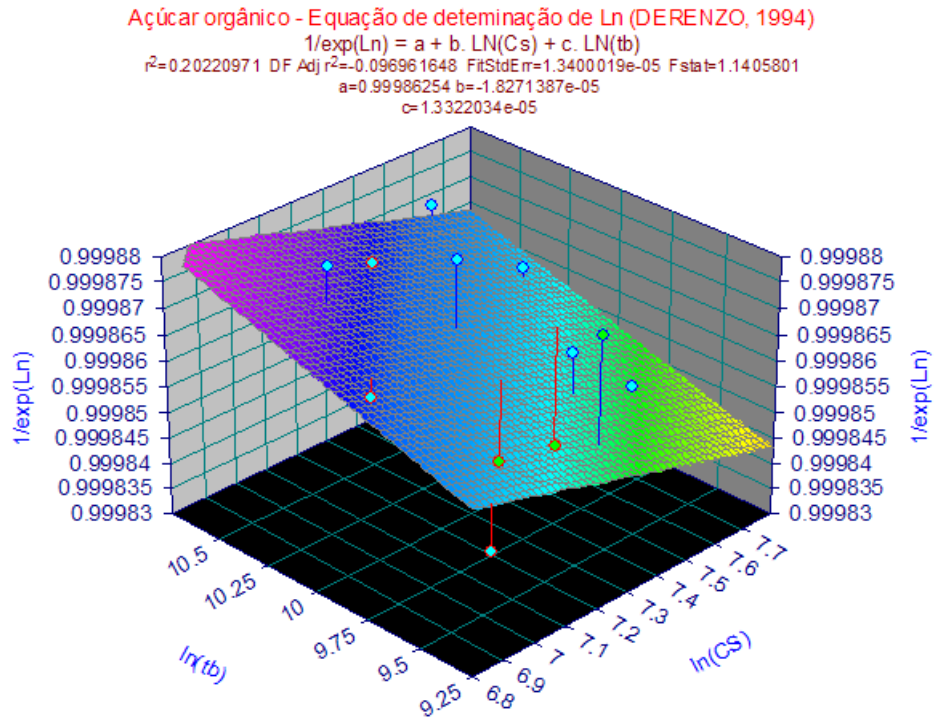


Figura 4. 33: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar orgânico.

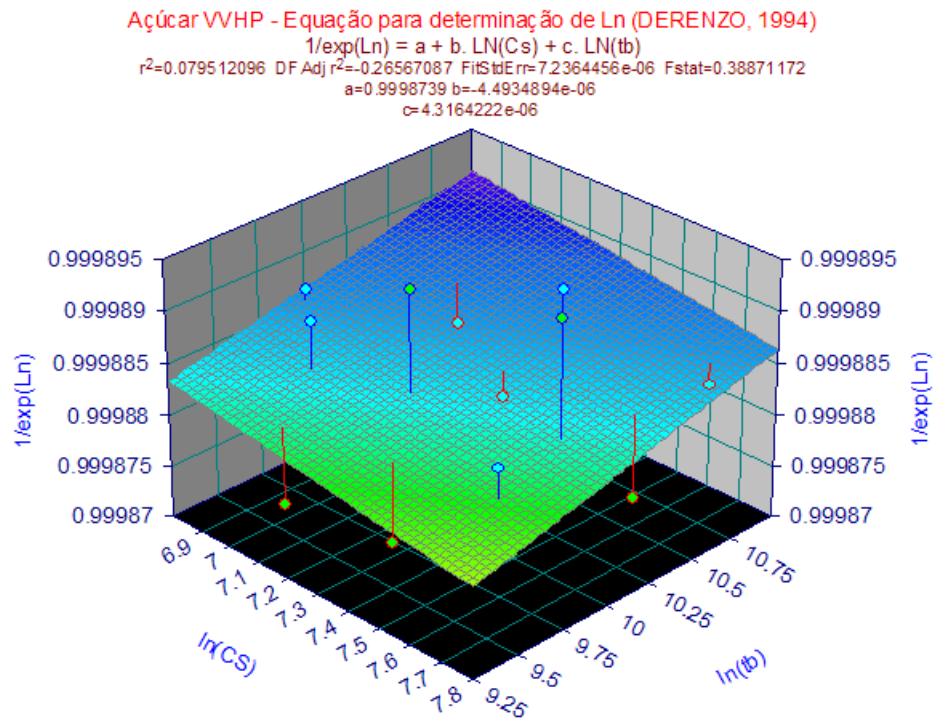


Figura 4. 34: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar VVHP.

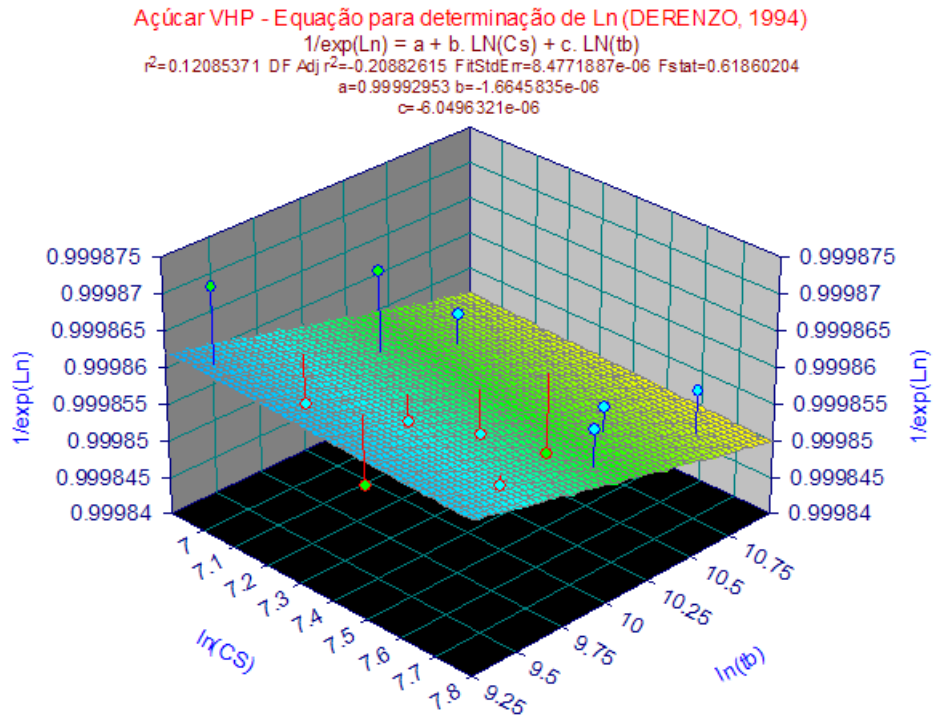


Figura 4. 35: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o açúcar VHP.

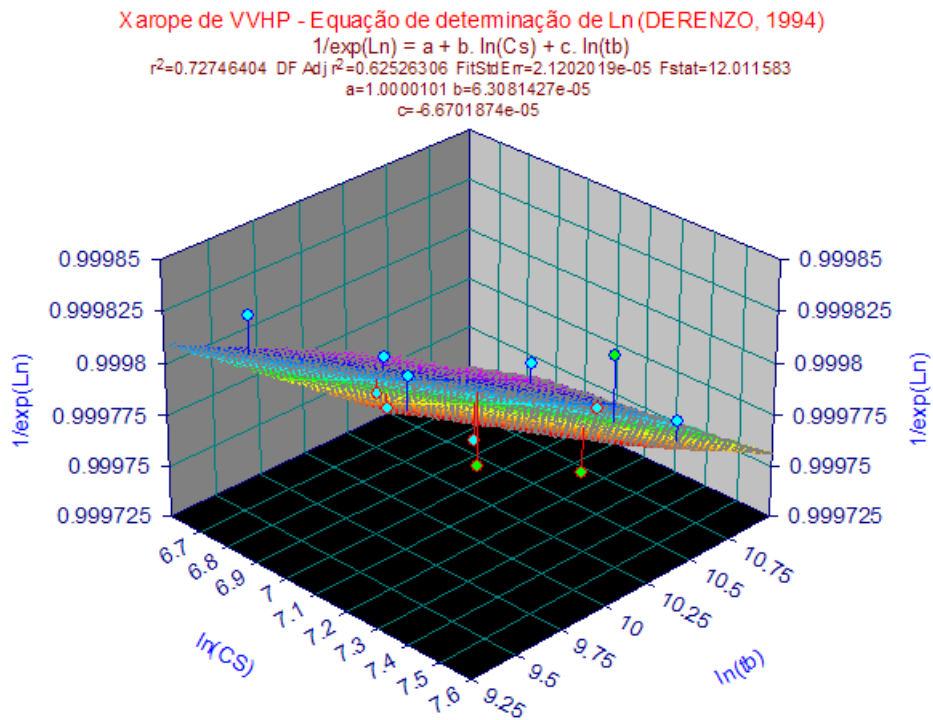


Figura 4. 36: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – parâmetros da equação (4. 2) para o xarope de VVHP.

Pode-se observar pelas figuras de 4.32 a 4.36, que quanto menor a quantidade de impurezas presentes na amostra, a correlação da equação proposta por Derenzo (1994) diminuiu.

Dessa forma, identificou-se a pureza da solução como um dos parâmetros que devem estar relacionados com o modelo de L_n .

De forma empírica, relacionou-se os mesmos parâmetros da equação proposta por Derenzo (1994) em outra equação, para estudar uma nova correlação dos termos da equação. Encontrou-se a seguinte relação para a amostra de PP45:

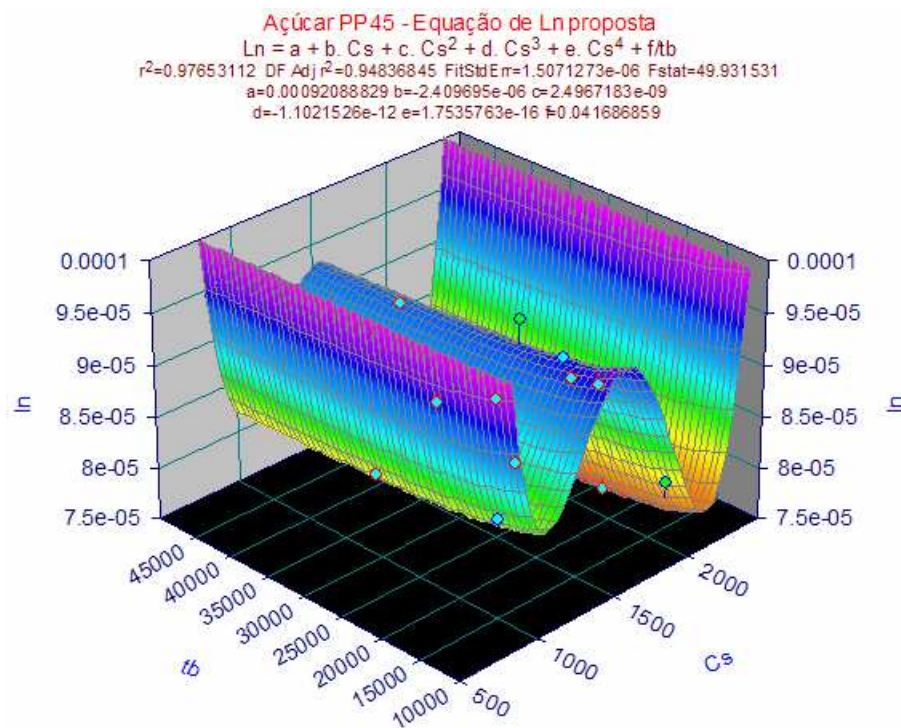


Figura 4. 37: Superfície obtida pela relação de L_n , C_s e t_b – equação proposta para o açúcar PP-45.

Pela equação encontrada na Figura 4. 37 pode-se notar que a massa de cristais por volume de solução C_s tem grande influência no cálculo do tamanho mínimo. Nesse sentido,

além da pureza da solução, C_s também é um parâmetro que deverá ser relacionado no estudo do modelo de L_n .

Utilizou-se a equação encontrada na Figura 4. 37 para calcular os tamanhos mínimos das outras amostras, com o intuito de encontrar outros parâmetros para correlacionar e estudar a influência da equação de L_n no modelo proposto por Nývlt.

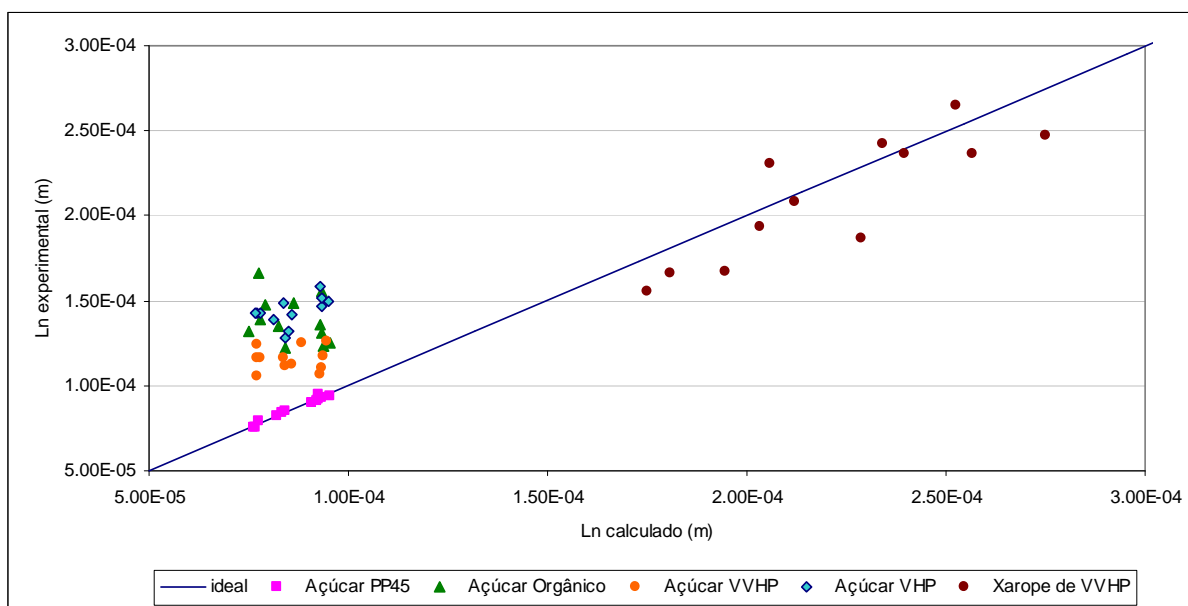


Figura 4. 38: Comparação dos tamanhos mínimos experimentais com os calculados.

Pela Figura 4. 38 pode-se observar que os valores dos tamanhos mínimos experimentais das soluções de açúcar orgânico, VVHP e VHP foram maiores que os calculados, por outro lado, os da solução de xarope ficaram próximos aos da curva ideal.

Relacionando a equação 4.2, a equação encontrada na Figura 4. 37 e a Figura 4. 38, verificam-se:

- 1) A influência indireta do parâmetro pureza no cálculo de L_n , pois se fosse direta, a Figura 4. 38 representaria mais as soluções de açúcar (soluções mais puras) que a solução de xarope (mais impura);

- 2) Influência de outros parâmetros na obtenção de C_s , como as concentrações (brix), a sementeira e velocidades de resfriamento.

Tentou-se verificar a influência da concentração das soluções (brix) na equação de L_n proposta por Derenzo (1994). O cálculo dos parâmetros B_1 , B_2 e B_3 por brix, resultou em um ajuste de L_n com uma correlação de 0,95, no entanto, para uma mesma amostra, três valores diferentes de B_1 , B_2 e B_3 foram obtidos, o que tornou a aplicação inviável.

Tentou-se também encontrar de forma empírica uma equação que relacionasse os parâmetros L_n , C_s e t_b com o brix, mas não se obteve uma correlação maior que 0,5 nessa relação.

Para o cálculo dos tamanhos médios (L_m) a equação encontrada na Figura 4. 37 (equação 4.3) foi inserida na equação (2. 81) no lugar do L_n .

$$L_n = 9,2 \cdot 10^{-4} + 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot C_s + 2,5 \cdot 10^{-9} \cdot C_s^2 - 1,10 \cdot 10^{-12} \cdot C_s^3 + 1,75 \cdot 10^{-16} \cdot C_s^4 + \frac{4,17 \cdot 10^{-2}}{t_b} \quad (4.3)$$

$$(L_m - L_n)^{(1+3 \cdot g/n)} = 3 \cdot B_N \cdot C_s^{(1-j) \cdot g/n} \cdot \left[\frac{\left(\frac{t_b}{3} \right)^{(1-g/n)}}{(f(z_n))^{g/n}} \right] \quad (2.81)$$

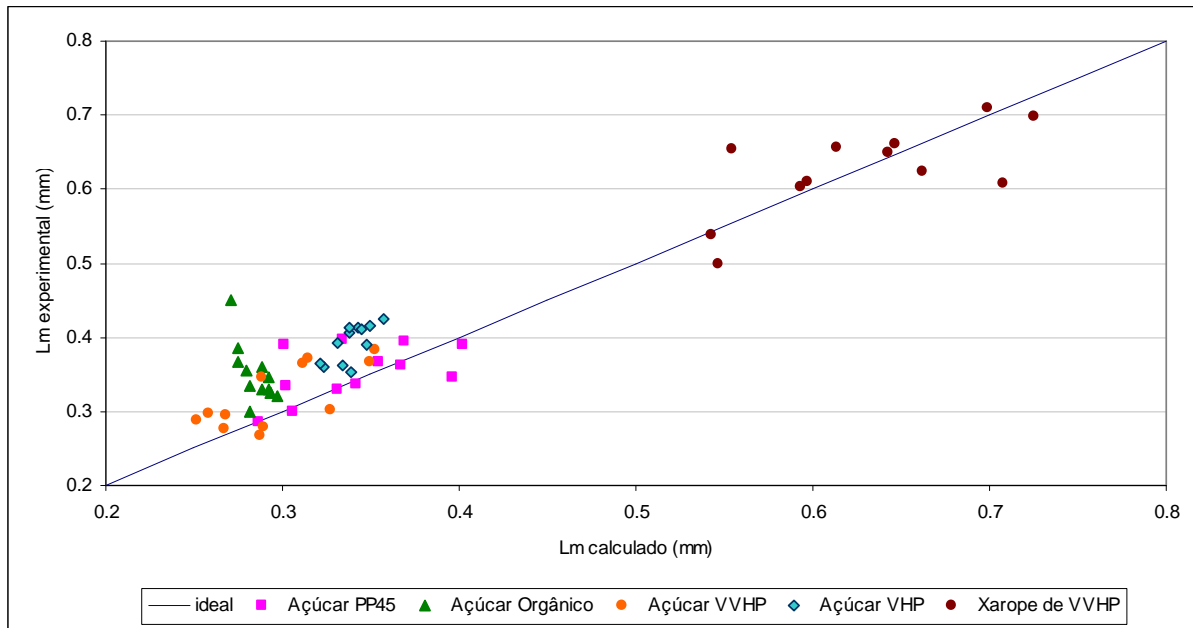


Figura 4. 39: Comparação dos tamanhos médios experimentais com os calculados.

Os dados calculados e experimentais dos tamanhos médios, a partir da Figura 4. 39, demonstram, para a amostra de xarope de VVHP, a mesma situação observada na Figura 4. 38, ou seja, a equação encontrada na Figura 4. 37 pode ter influenciado a equação do cálculo de L_m .

Para as amostras de açúcar, a mesma influência não foi observada na Figura 4. 39, talvez pelo fato do crescimento dos cristais ter sido programado de 0,022 mm a 0,3 mm, resultando em tamanhos mínimos finais muito pequenos.

4. 7 Tamanho médio das sementes da solução alcoólica de açúcar

A solução alcoólica de açúcar para semear os ensaios foi analisada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O método utilizado para análise das sementes foi o CTPP-LPP-PE-001 – Determinação da distribuição granulométrica por difração de raios laser, e o equipamento foi um medidor de tamanho de partículas Malvern Mastersizer 2000.

As medições foram efetuadas até que a diferença nos resultados do diâmetro médio, entre duas medições espaçadas em 5 minutos, fosse menor que 2%. A Figura 4. 40 representa a curva de distribuição granulométrica obtida da análise da solução alcoólica.

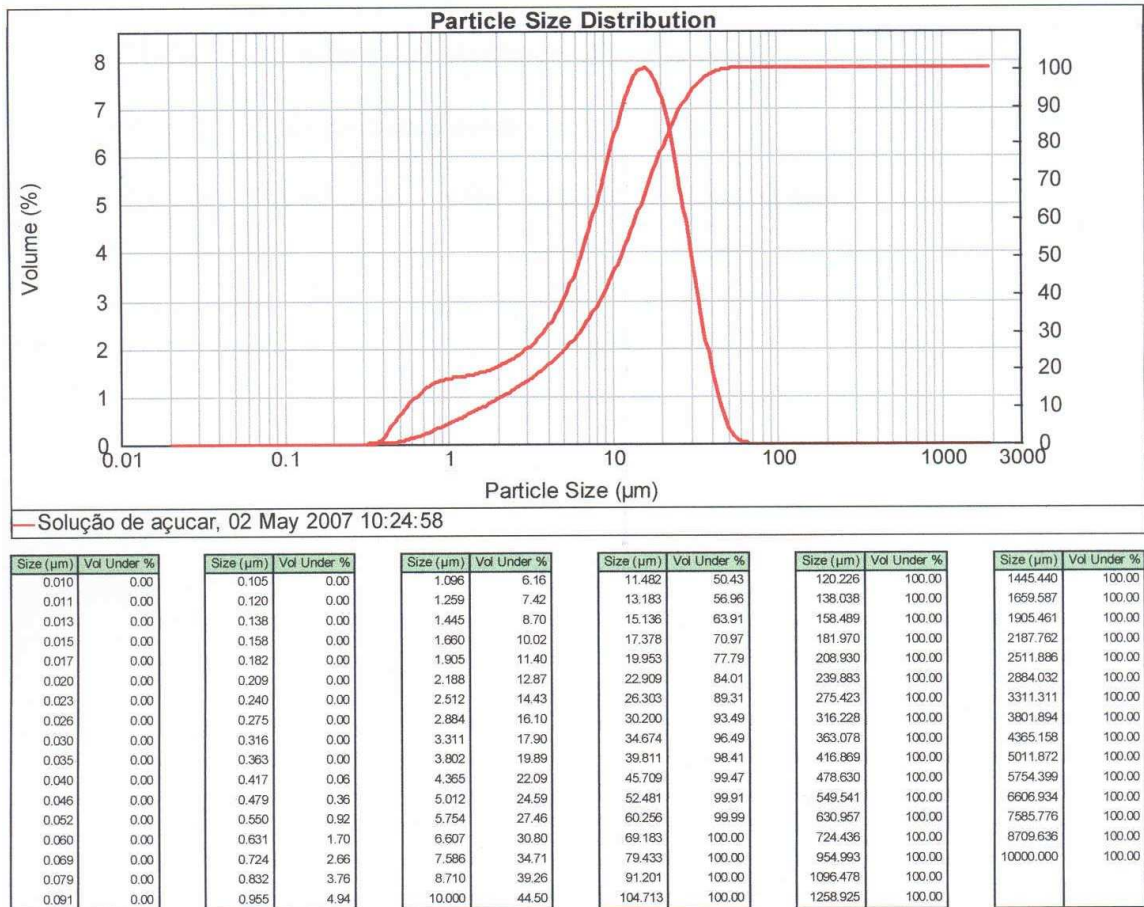


Figura 4. 40: Distribuição do tamanho de partícula na solução alcoólica de açúcar.

O tamanho médio da distribuição encontrado por essa análise foi de 13,112 µm.

4. 8 Remoção de impurezas

Os açúcares obtidos através da cristalização por resfriamento, utilizando rampa cúbica, foram analisados pelo laboratório do Centro de Tecnologia Canieira (bloco 3). Esses foram enviados para análises de pol, cor, umidade, cinzas, HPLC, amido e dextrana. Os

resultados podem ser vistos nas tabelas: Tabela 4. 29, Tabela 4. 30, Tabela 4. 31, Tabela 4. 32 e Tabela 4. 33.

Tabela 4. 29: Remoção de impurezas do açúcar PP45 através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.

Análises	Açúcar PP45 original	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pol (°Z)	99,91	99,91	99,90	99,91	99,92	99,91	99,89	99,9	99,91	99,90	99,92	99,91	99,91
Cor (UI)	18	3	2	2	2	3	3	3	2	4	3	2	2
Cinzas Condutimétricas (%)	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
Turbidez (NTU)	3	2	3	3	3	5	2	2	3	3	3	3	3
Umidade (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Reflectância (%)	80	87,8	87,5	87,2	86,9	86,6	86,6	81,3	82	85	84,8	85	84,4
Amido (mg/kg)	32	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	102	26	26	23	21	31	31	26	23	35	36	28	25
AR (%)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 4. 30: Remoção de impurezas do açúcar orgânico através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.

Análises	Açúcar orgânico original	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pol (°Z)	99,75	99,87	99,9	99,89	99,89	99,88	99,86	99,86	99,9	99,9	99,88	99,86	99,9
Cor (UI)	264	20	25	20	21	22	21	22	18	22	22	28	19
Cinzas Condutimétricas (%)	0,09	0,009	0,013	0,009	0,01	0,011	0,012	0,01	0,013	0,013	0,015	0,007	0,007
Turbidez (NTU)	76	11	19	14	14	14	13	15	18	14	12	15	10
Umidade (%)	<0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Reflectância (%)	NA	81	78	81	82	80	79	80	80	79	78	77	78
Amido (mg/kg)	89	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	0,1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
AR (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 4. 31: Remoção de impurezas do açúcar VVHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.

Análises	Açúcar VVHP original	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pol (°Z)	99,72	99,9	99,9	99,93	99,92	99,91	99,91	99,9	99,92	99,2	99,9	99,91	99,93
Cor (UI)	310	23	21	25	19	24	18	26	27	26	25	25	24
Cinzas Conduítmétricas (%)	0,07	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002
Turbidez (NTU)	23	5	6	6	4	5	4	5	6	5	6	5	5
Umidade (%)	0,05	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Reflectância (%)	47	82,4	83,5	83	82	80,6	79,2	81,3	82	80,7	81,6	80,5	80,4
Amido (mg/kg)	78	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	NA	20	22	19	21	21	23	27	24	28	27	27	29
AR (%)	0,015	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 4. 32: Remoção de impurezas do açúcar VHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.

Análises	Açúcar VHP original	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pol (°Z)	99,61	99,94	99,93	99,92	99,91	99,89	99,89	99,94	99,91	99,91	99,92	99,9	99,89
Cor (UI)	758	30	34	42	37	36	41	31	31	48	48	36	36
Cinzas Conduítmétricas (%)	0,09	0,004	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006	0,004	0,003	0,006	0,006	0,004	0,005
Turbidez (NTU)	73	14	17	17	15	13	17	14	15	18	18	14	13
Umidade (%)	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Reflectância (%)	33,7	75,4	76,4	76,9	76,5	75,8	77	74,9	75,2	74,3	74,6	73,1	75,8
Amido (mg/kg)	160	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	143	57	57	53	55	63	70	66	64	77	72	70	63
AR (%)	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	<0,01	0,01

Tabela 4. 33: Remoção de impurezas do xarope de VVHP através do processo de cristalização com a velocidade cúbica de resfriamento.

Análises	Xarope de VVHP original	Ensaio												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
°Brix	62,52	80,3	80,4	80,2	80,6	81,6	81,8	81,6	81,5	83,6	83,5	83,5	83,3	
Pol (°Z)	57,2	99,73	99,74	99,73	99,71	99,73	99,74	99,74	99,7	99,69	99,68	99,69	99,68	
Cor (UI)	10100	340	266	276	312	342	320	303	324	445	466	440	478	
Cinzas Condutimétricas (%)	1,71	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,04	0,05
Turbidez (NTU)	-	48	25	15	18	26	16	15	14	26	22	18	16	
Umidade (%)	-	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	
Reflectância (%)	-	52,6	50,5	49,5	48,4	51,3	50,1	49,5	47	0	44,2	45,5	41,4	
Amido (mg/kg)	160	28	<25	<25	30	<25	<25	<25	<25	<25	26	<25	<25	
Dextrana (mg/kg)	64	31	33	36	35	35	38	38	42	42	42	40	42	
AR (%)	1,56	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,06	0,07	0,06	0,07	

Pela Tabela 4. 29 podemos notar reduções de 87,5% na quantidade de cinzas condutimétricas, de 22% na quantidade de amido e aproximadamente de 65 a 79% na quantidade de dextrana, presentes no açúcar original do PP45. Na Figura 4. 41 pode-se observar a redução de dextrana em função do tempo da batelada empregado e do Brix que estava a solução durante a cristalização.

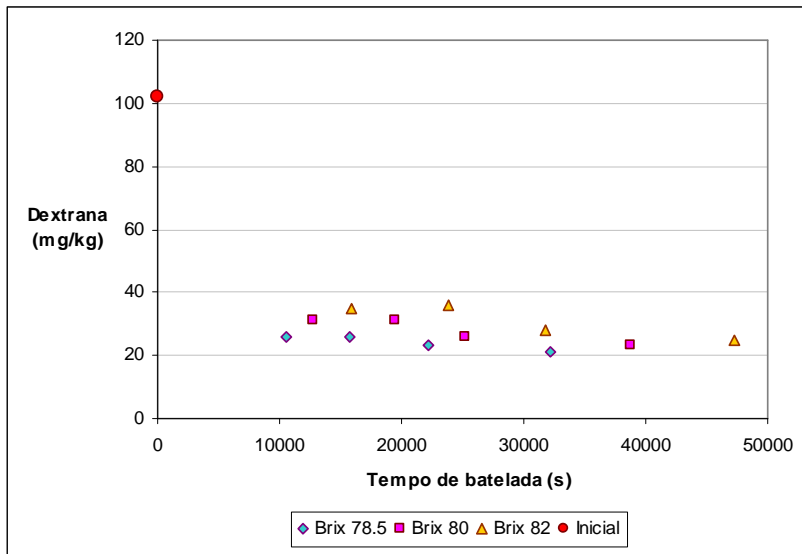


Figura 4. 41: Quantidade de dextrana removida do açúcar PP45 na cristalização com velocidade cúbica de resfriamento.

Na Tabela 4. 30 (açúcar orgânico) a redução de cor foi de 90 a 93%, com reduções de cinzas de 90% e amido de 72%. A redução da quantidade de cinzas condutimétricas pode ser observada na Figura 4. 42, em função do tempo de batelada empregado e do Brix que estava a solução durante a cristalização.

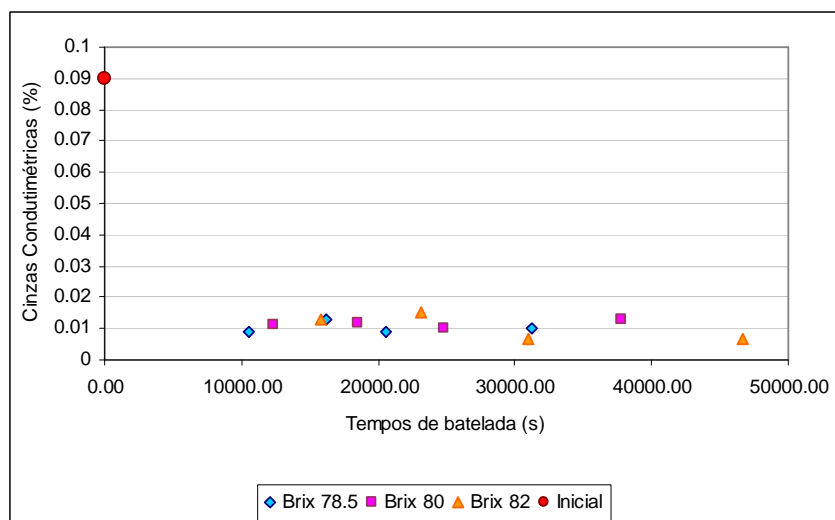


Figura 4. 42: Redução da quantidade de cinzas condutimétricas presentes no açúcar orgânico após cristalização por velocidade cúbica de resfriamento.

A Tabela 4. 31 (açúcar VVHP) mostra resultados de reduções de cor de aproximadamente 94% (Figura 4.22), cinzas de 96%, amido de 68% e aumento na reflectância de 85%. Essas reduções também são observadas na Tabela 4. 32 (açúcar VHP), onde temos 96% de cor, 95% de cinzas, 84% de amido e 60% de dextrana.

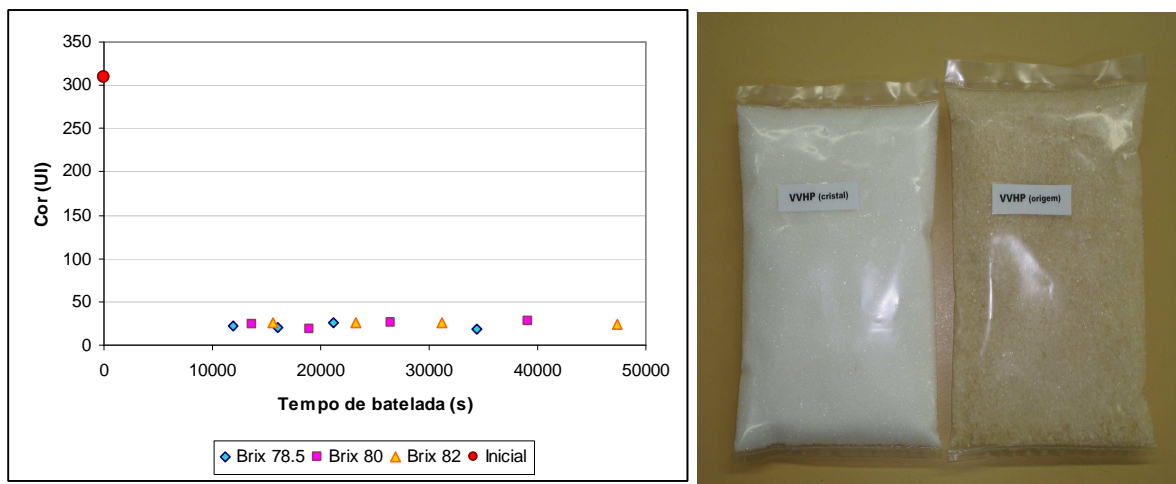


Figura 4. 43: Diminuição de cor do açúcar VVHP após cristalização por resfriamento.

Conforme podemos observar pelos dados da Tabela 4. 33, para o xarope de VVHP as reduções obtidas foram de 96% na cor do açúcar final (361 UI) em relação ao xarope original (10.100 UI), de 98% na quantidade de cinzas condutimétricas, de 84% na quantidade de amido e de 52% na quantidade de dextrana.

Na rampa linear, a redução da cor foi de 95% no açúcar final (453 UI) em relação ao xarope original (8.600 UI). Mantelatto (2005) sugeriu um maior crescimento dos cristais (de 0,6 a 0,7 mm) para que a retirada do licor-mãe da superfície do cristal, na centrifugação da massa fosse mais eficiente. A redução de cor ocorreu conforme a Figura 4. 44, mas ainda não o suficiente para atingir a cor do cristal abaixo de 200 UI, como sugerido por Mantelatto (2005).

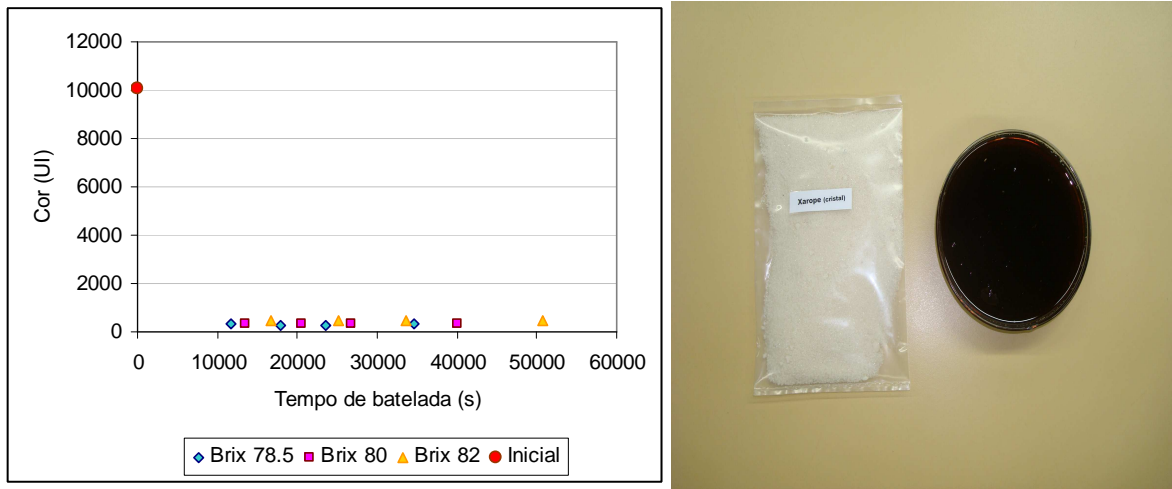


Figura 4. 44: Diminuição de cor do açúcar do xarope de VVHP após cristalização por velocidade cúbica de resfriamento.

O fator de processo que tornaria o açúcar obtido diretamente do xarope de VVHP atrativo ao mercado, além do fato dos cristais formados estarem com melhor qualidade, em termos de granulometria e redução de impurezas, seria a produção com um menor consumo de energia (em torno de 30%) em relação ao processo convencional, segundo Schliephake et al (1992).

CAPÍTULO 5: Conclusões e sugestões

De acordo com os resultados apresentados no capítulo 4, pode-se concluir que o emprego da técnica de controle da cinética de resfriamento por rampa cúbica, nos ensaios de cristalização foi satisfatório para que se atingisse um bom controle sobre o tamanho de cristais (soluções de açúcar em torno de 0,3 a 0,45 mm e para o xarope em torno de 0,50 a 0,70 mm), evidenciado pelos coeficientes de variação entre 30% e 40% para as amostras de açúcar orgânico, VVHP, VHP e xarope de VVHP e entre 35% a 45% para a mostra de PP45.

Observa-se que entre as amostras de açúcar, a solução de VVHP foi a que apresentou as maiores taxas de nucleação, nos ensaios em que o tempo de resfriamento foi determinado pela velocidade linear de resfriamento de 12°C/h, o que segundo analisado no capítulo 4, pode ter sido causada pela menor presença de amido nessa amostra, fator que a diferencia das outras. Sugere-se estudar e analisar melhor o comportamento das impurezas da solução de açúcar durante a cristalização por resfriamento.

Sobre o mecanismo de nucleação pode-se observar na Figura 4. 23, para a amostra de VVHP, que os números de cristais semeados e finais foram mais próximos entre si na cristalização por velocidade cúbica do que pela velocidade linear.

Os valores da relação n/g foram maiores com a aplicação da rampa cúbica para as amostras de VVHP e xarope de VVHP, o que sugere uma maior dependência dessas amostras com a supersaturação. No entanto, para a amostra de VHP, a relação de n/g na cristalização por resfriamento com a rampa cúbica não foi muito diferente da obtida com a aplicação da rampa linear.

Tentou-se encontrar um modelo para representar o tamanho mínimo na distribuição. Iniciou-se pela equação proposta por Derenzo (1994), a qual nos indicou o parâmetro pureza com grande influência na cristalização. Pelo programa Table Curve 3D, pode-se identificar

também um segundo parâmetro, o Brix da solução que deve ser relacionado na equação de L_n . Sugere-se continuar esse estudo para encontrar um modelo de L_n mais adequado.

Quanto à remoção de impurezas no açúcar final, produzido por resfriamento em velocidade cúbica, obteve-se resultados de reduções de cor para as amostras de açúcar em torno de 95%, amido de 30 a 85% e dextrana de 60 a 80%. Para o xarope de VVHP as reduções obtidas foram de 96% na cor do açúcar final (361 UI) em relação ao xarope original (10.100 UI), de 98% na quantidade de cinzas condutimétricas, de 84% na quantidade de amido e de 52% na quantidade de dextrana. Na rampa linear, a redução da cor foi de 95% no açúcar final (453 UI) em relação ao xarope original (8.600 UI).

O processo de cristalização por resfriamento testado no presente trabalho, se empregado nas indústrias de refino de açúcar, poderá permitir a obtenção de açúcares de elevada pureza sem utilização de colunas de carvão, colunas de troca iônica e sem adição de novos agentes químicos, além de eliminar os efluentes das colunas.

Ao processo convencional, ele poderá ser introduzido de três formas:

- Como produtor de magma para ser semeado nos cozedores: como a técnica desenvolvida produz açúcares com menor quantidade de impurezas e com granulometria controlada, esses quando semeados nos cozedores poderão melhorar a qualidade do açúcar do processo;
- Como cristalizadores controlados: a concentração continuaria a ser realizada nos cozedores, mas a cristalização se realizaria nos cristalizadores por resfriamento;
- Como unidade de refino anexa a fábrica atual de açúcar cristal, bruto ou orgânico.

A partir dos resultados obtidos, motivou-se a construção de uma unidade piloto (scale-up do processo), capacidade de 1 tonelada de açúcar por batelada, que se encontra em fase de testes em uma unidade industrial.

BIBLIOGRAFIA

ALLEN, A. T.; WOOD, R. M.; MC DONALD, M. P. Molecular association in the sucrose-water system. **Sugar Technology Review**, V. 2, p. 165-180, 1974.

AQUILANO, D.; FRANCHINI-ANGELA, M.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. Journal Crystal Growth. 61; p.369-376, 1983. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 655-659; 1998.

AQUILANO, D.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; VACCARI, G.; J. Crystal Growth. 74, 10-20, 1986. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim. p. 655, 658, 659; 1998.

AQUILANO, D.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; SGUALDINO, G. In: MYERSON, A. S.; TOYOKURA, K. (Eds). **Crystallization as a separation process**. American Chemical Society. Washington D. C. p. 72-84, 1990.

AUSTMEYER, K. E.; MARWEDE, R. Zuckerindustrie. 112; p. 193-201; 1987. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim. p. 674-675, 1998.

AZEVEDO, J. P. S. **Cobrança pela diluição de efluentes na bacia do rio Paraíba do Sul**. Chamada Pública MCT/FINEP/CT-HIDRO-GRH – 01/2004; Convênio FINEP nº 3511/04; Proponente: Fundação COPPETEC; 2007.

BEDARIDA, F.; ZEFIRO, L.; BOCCACI, P.; AQUILANO, D.; RUBBO, M., VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G. J. Crystal Growth. 88, p. 395-404, 1988. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 656, 1998.

BENNEMA, P. **The rate of growth of crystal from slightly supersaturation solution**. V.R.B. Kleine der; 3-4; Groningen, 1965.

BENNET, M.C.; FENTIMAN, Y.L. Growth rate of sucrose crystal related to krypton surface area of seed. **Int. Sugar Journal**, V. 71; p. 198-202; 1969.

BENRATH, A.; Z. Anorg. Allg. Chem.; 249; 245-250; 1942. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 657, 1998.

BRASIL ESCOLA. **História do açúcar**. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/curiosidades/historias-acucar.htm>>. Acesso em 03 de março de 2009.

BROUL, M. **Kinetics of crystallization of ammonium sulphate in the presence of admixtures**. PhD Thesis, Univ. of Chemical Technology, Prague, 1979.

BROWN, G. M.; LEVY, H. A.; 1973; Act. Cryst. B29, p. 790-797. In: POEL, P. H. V. D., SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 657, 1998.

BUBNÍK Z., KADLEC, P. Formulas for calculation of properties of sugar solutions and sucrose crystals. **Zuckerind**, V. 121, Nr. 1; 1996.

BUBNÍK Z., KADLEC, P. HINKOVA, A. **Recent progress at crystallization of sugar**. Department of Carbohydrate Chemistry and Technology; Institute of Chemical Technology Prague; 2002.

BUBNÍK Z., KADLEC, P. Solubility of sucrose in impure sugar solution. **Zuckerind**. V. 117, Nr. 8, p. 36-39, 1992.

BUBNÍK Z., KADLEC, P. Sucrose crystal shape factors. **Zuckerind**. V. 117, Nr 5, p. 345-350, 1992.

BUBNÍK Z., KADLEC, P.; URBAN, D.; BRUHNS. M. **Sugar technologists manual: chemical and physical data for sugar manufactures and users**. 8th; Dr. Albert Bartens; Berlin; Germany, 1995.

CEPEA. **Açúcar**. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/acucar/>. Acesso em 15 de janeiro de 2009.

CHARLES, D. F. Int. Sugar J. 62; 126-131; 1960. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: Beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 657, 1998.

CHERNOV, A. A. (1961): Soviet Phys. Usp. 4, p. 116-148. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: Beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 655, 1998.

CHERNOV, A. A. **Modern crystallography III – Crystal Growth**. Springer, Berlin, 1984.

CLUGSTON, M.J. **The new penguin dictionary of science**. Penguin Books, London, 1998.

COPERSUCAR. **Apostila do curso de engenharia açucareira – processo de fabricação de açúcar**. Parte 1; Centro de Tecnologia Copersucar – CTC, Copersucar, Piracicaba-SP, 1987.

COPERSUCAR. **Caderno Copersucar: Fundamentos dos processos de produção de açúcar e álcool**. Centro de Tecnologia Copersucar; Série industrial 020. 1ª edição, fev/1988.

COPERSUCAR. **Cana-de-açúcar**. Disponível em:
<http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp>. Acesso em 31 de julho de 2009.

COPERSUCAR. **Açúcar**. Disponível em:
<<http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/acucar.asp>>. Acesso em maio de 2008.

COPERSUCAR. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Centro de Tecnologia Copersucar – CTC, Piracicaba – SP. Assessoria de Comunicação – DEAC, São Paulo – SP, cap. 01, 05 e 07, 1987

COPERSUCAR. **Caderno Copersucar**. Trabalho elaborado pela divisão do Centro de Tecnologia Copersucar; Produção DEAC – junho/1984.

COSTA NETO; P. L. O. **Estatística**. Editora Blücher; São Paulo-SP; 2002.

CTC. **Fotos dos cristais aglomerados**. Banco de dados do departamento de Pesquisa & Desenvolvimento Industrial da área de produção de açúcar do Centro de Tecnologia Canavieira, 2006.

CTC. **O que é o CTC**. Disponível em:
http://www.ctcanavieira.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=13&Itemid=38. Acesso em 07 de março de 2009.

DERENZO, S. **Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes**. Tese de Doutorado; PPG – EQ/UFSCAR; São Carlos, 2003.

DERENZO, S. **Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório**. Dissertação de Mestrado; PPG – EQ/USP, São Paulo, 1994.

DIAS, J. A.. **A análise sedimentar e os conhecimentos dos sistemas marinhos**. Disponível em: < http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/ebooks/Sedim/SedimC_CG.pdf>. Acesso em: 03 de agosto de 2009.

DOHERTY, W. O. S.; WRIGHT, P. G. Laboratory studies of the partitioning of impurities in sugar crystals. **Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.**; 23; 330-336; 2001.

EKELHOF, B.; SCHLIEPHAKE, D. Assem. Comm. Inst. Tech. Sucr. 20; 216-235; 1995. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 663-664; 1998.

GARSIDE, J.; DAVEY, R. J.; JONES, A. G. **Advances in industrial crystallization**. Butterworth-Heinemann; Oxford, 1991.

GARSIDE, J.; MERSMANN, A.; NÝVLT, J. **Measurement of crystal growth rates**. European Federation of Chemical Engineering, 1990.

GODSHALL, M. A.; CLARKE, M. A.; DOOLEY, C. D.; BLANCO, R. S. Progress in beet sugar colorant research. **J. Sugar Beet Research**; V. 28; 155-165; 1991.

GODSHALL, M. A.; VERCELLOTTI, J. R.; TRICHE, R. **Effect of macromolecules on sugar processing**: comparison of cane and beet sugar. Sugar Processing Research Institute, 2002.

GRIMSEY, I. M.; HARRINGTON, T. M. The information of inclusions in sucrose crystal. **International Sugar Journal**; V. 96 (1152), 504-514; 1994.

GROS, H.; KILPIO, T.; NURMI, J. Continuous cooling crystallization from solution. **Powder Technology**, V. 121, 106-115, 2001.

GRUT, E. W. **Zuckerind.** V. 6; p. 411-416, 1953.

GUARANI. **Açúcar Guarani**. Disponível em:
<<http://www.acucargarani.com.br/br/institucional/TudoSobreoAcucar.aspx>>. Acesso 03 de março de 2009.

GUIMARÃES, L.; SUSANA, S.; BENTO, L. S. M.; ROCHA, F. Investigation of crystal growth in laboratory fluidized bed. **International Sugar Journal**. V. 97 (1157); p. 199-204, 1994.

HARTEL, R. W. **A kinetic study of the growth and nucleation of sucrose crystals in a continuous cooling crystallizer**. Ph. D. Dissertation; Colorado State University; Fort Collins; CO., 1980.

HARTMANN, P.; PERDOK, W. G.; 1955; Act. Cryst. 8, p. 49-52; 521-524; 525-529. In: POEL, P. H. V. D., SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: Beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, 1998.

HONIG, P. **Principle of sugar technology**, vol.1, vol.2, vol.3; Elsevier Publishing Company. New York, 1963.

HOOK, V.W. A. In HONIG, P. Principle of sugar technology. vol. 2; Elsevier Amsterdam, 176, 1959.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Mestre Jou, vol I e II, 1969.

JESUS, C. D. F. **Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em usinas industriais**. Tese de Doutorado, PPG-EQ, São Carlos, junho 2004.

KELLY, F. H. C. Sugar Tech. Rev. 9; p. 271-323; 1982. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 662-663; 1998.

KOSSEL, W. (1934): Ann. Phys. 21, p. 457-480. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 653-654, 1998.

KRAUS, J.; NÝVLT, J. Crystallization of anhydrous glucose III: Shape factors and growth rate of crystal. **Zuckerind**; V. 119(4), p. 298-303, 1994.

KRUSE, M.; ULRICH, J. Chem. Ing. Tech. 65; p.60-63, 1993. In POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar Technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 715, 1998.

LIANG, B.; HARTEL, R. W. **J. Crystal growth**. V. 108, 129, 1991.

LICHTENHALER, F. W.; IMMEL, S.; KREIS, U. In: LICHTENHALER, F. W. (Ed.): **Carbohydrates as organic raw materials**. VCH, Weinheim, 1-32, 1991.

LIONNET, G.; MOODLEY, M. **Color transfer in the South African cane sugar industry**. ISSCT, 22; p. 217-225; Cartagena; 1995.

LIONNET, G. **Some comparisons between refinery pans and the SMRI pilot pan**. Sugar Milling Research Institute, Memorandum, 4pp; 1996.

LIONNET, G. Impurity transfer rates during crystallization of sucrose. **Proc. South Africa Sugar Technol. Ass.**, 72, 261-268, 1998.

MADSEN, R. F.; KOFOD NIELSEN, W.; WINTRONS OLSEN, B.; NIELSEN, T. E. Sugar Techn. Review 6, p. 49-115, 1978/1979. In: POEL, P. H. V. D., SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 702, 1998.

MANTELATTO, P.E. **Estudo da cinética da cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G. Cooling crystallization of thick and raw juices, University of Ferrara, ISSCT Congress 21. **Proceedings Bangkok**, mar.5-14, 1992

MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; ACCORSI, C. A.; AQUILANO, D.; RUBBO, M. **Journal Crystal Growth**. V. 62; p. 602-695; 1983.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; AQUILANO, D.; RUBBO, M. Investigation on industrial factors decreasing sugar crystal colour. **Zuckerindustry**. V. 111, n°7, p. 643-648, 1986.

MATHLOUTHI, M.; KASPRZY, P. Sugar technology, Review; 11, 209-287, 1984. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 649-650, 1998.

MAURANDI, V. **Colour precursors in sugar beet juices**. Flavonoids; L' Industria Saccarifera Italiana, V. 81, p. 47-52, 1988.

MAURANDI, V.; MANTOVANI, G. Influence of non-sugar on sucrose crystallization in impure beet syrup. **Sucrierie Belge**. V. 101, 243-253; 1982.

MAURANDI, V.; MANTOVANI, G. **Sucrierie Belge**. V. 98, p. 389-404; 1979.

MAURANDI, V.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. Sucrose crystal growth activation energies. **Zuckerind**. V. 109(8), p. 734-739, 1984.

MC GINNIS, R.A. Sugar Technology Review 5, p.155-286; 1978. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 649-650, 1998.

MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook**. Marcel Dekker, Inc, 1995.

MILLER, C. **Int. Sugar Journal**. V. 85; p. 163-165; 1983.

MILLER, S. M. **Modelling and quality control strategies for batch cooling crystallizer**. Ph.D. dissertation; University of Texas at Austin, 1993.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Secretaria de produção e agroenergia**. Departamento da cana-de-açúcar e agroenergia. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>> Acesso em 10 de junho de 2009.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 3^a ed. Butterworth; London, 1972 a.

MULLIN, J. W.; *ibid*, p.10;1972 b.

MULLIN, J. W.; *ibid*, p.161; 1972 c.

MULLIN, J. W.; NÝVLT, J. **Chem. Eng. Sci**. V. 26 (3); 369; 1971.

MUSEU VIRTUAL DO AÇÚCAR. **Ministério da Ciência e Tecnologia**. MCT. República de Moçambique. Disponível em: <http://museu.mct.gov.mz/acucar/Historia%20do%20Acucar_1.htm>. Acesso em: 03 de março de 2009.

MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. 2^oedition, Butterworth Heinemann, 2002.

NETO, J. D.; FIGUEREDO, J. L. C.; FARIAS, C. H. A.; AZEVEDO, H. M.; AZEVEDO, C. A. V. Resposta da cana-de-açúcar, primeira soca, a níveis de irrigação e adubação de cobertura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol. 10; nº2; p.283-288; 2006.

NEVES, M.F. CANEJERO, M. A. e AMARAL, R. O. **Estratégias para bioenergia da cana-de-açúcar**. Uma Agenda para Manter a Liderança Mundial. Markestrat. 2009.

NÝVLT, J., SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The kinetics of industrial crystallization**. Academia Prague, 1985.

NÝVLT, J. **Design of crystallizers**. CRC Press, Inc. 1992.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. Edufscar, São Carlos, 2001.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO, M. M. M.; JÚNIOR, J. F. S. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência Tecnol. Alimentos**, Campinas, V. 27 (supl.): 99-102, ago.2007.

OUIAZZANE, S; MESSNAOUI, B; ABDERAFI, S.; WOUTERS, J.; BOUNAHMIDI; T. Estimation of sucrose crystallization kinetics from bath crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**. 310; p. 798-803; 2008.

PANCOAST, H. M.; JUNK, W. R. **Handbook of sugars: for processors, chemists and technologists**, Westport Connecticut, The AVI Publishing Company, Inc., 1973.

PARK, Y. K.; MARTENS, I. S. H.; SATO, H. H. Enzymatic removal of starch from sugarcane processing. Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP). **Process Biochemistry**. p. 57-59, abril 1985.

PERRY, R. H. **Manual de engenharia química**. 5ª edição; editora Guanabara dois; 1980.

POEL, P. W. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Cristalização**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC). Disponível em: <http://vega.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=42&Itemid=159>. Acesso em 07 de março de 2009.

QUINTANA, P.; BOLANOS, E.; SALCEDO, I. **AIChE J**. V. 50, p. 1407, 2004.

RANDOLPH, A. D.; LARSON; M. A. **Theory of particulate processes**. New York, Academic Press, 1971.

RANDOLPH, A. D.; LARSON; M. A. **Theory of particulate processes**. 2th ed.; New York, Academic Press, 1988.

RODITI, I. **Dicionário Houaiss de Física**. 1ª ed., Editora Objetiva, Rio de Janeiro; 2005.

ROZSA, L. Sugar crystallization: Look for devil in details-Part 1. **International Sugar Journal**. V. 110, nº 1315, p.403-412, 2008.

SÁ, S.; GUIMARÃES, L.; ROCHA, F.; BENTO, L. **13th Symp. on Ind. Cryst.** vol.1; Toulouse; p.385, 1996.

SCHLIEPHAKE, D. Assem. Comm. **Int. Techn. Sucr.** V. 12, p. 264-298, 1963.

SCHLIEPHAKE, D.; EKELHOF, B. Assem. Comm. Inst. Tech. Sucr. 19; 153-173; 1991. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 663-664; 1998.

SCHLIEPHAKE, D.; EKELHOF, B.; SITTEL, G. Prospects for sugar technology, **Zuckerind.** V. 117, 549-556 Nr. 7., 1992.

SCHLIEPHAKE, D.; EKELHOF, B. Zuckerind. 108; 1127-1137; 1983. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**, Dr. Albert Bartens, Berlim, 1998.

SGUALDINO, G.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. The CCC System of Continuous Cooling Crystallization. **Int. Sugar J.**, V. 90, nº 1079, 1988.

SHORE, M.; BRUGTON, N. W.; SARGENT, D.; JONES, G. C.; BROWN, B. W. In: CLARCK, M. A.; GODSHALL, M. (Eds): **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**; 1 ed. Elsevier; Amsterdam; p. 46-95, 1989.

SHORE, M.; BRUGTON, N. W.; DUTTON, J. V.; SISSONS, A. Factors affecting white sugar colour. **Sugar Technol. Review**, p. 1-99; 1984.

SILIN, P. N. Assem. Comm. Int. Technol. Rev.1, p. 191-231, 1963. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 660-661, 1998.

SILVA, J.E. **Valorização de lamas galvânicas por via hidrometalúrgica**. Tese de Doutorado (D.R.); Universidade do Minho, 2006.

SILVEIRA, A. M. **A relação entre os preços do açúcar no mercado doméstico e internacional**. Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP, Piracicaba, 2004.

SMYTHE, B. M. Sugar Technology Rev. 1; 191-231, 1971. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**, Dr. Albert Bartens; Berlim, 1998.

SÖHNEL, O; GARSIDE, J. **Precipitation**: basis principles and industrial applications. Oxford; Butterworth – Heinemann; 1992.

STALDER, S. H. G. M. **Análise da participação do Brasil no mercado internacional de açúcar**. Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP, Piracicaba, 1997.

STRANSKI, I. N.; KAISCHEW, R. Z. Phys. Chem. (B) 26, 81; 114-312; 1934. Sugar Technology Review, 6; p. 117-129; 1978/1979. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 652-653, 1998.

TERRA BRASILEIRA. **População e Açúcar no Nordeste do Brasil**. M. Diegues Jr. – Rio de Janeiro: Ed. Casa do Estudante Brasileiro, 1954. In: ALENCAR, F.; RAMALHO, L. C.; RIBEIRO, M. V. T. História da Sociedade Brasileira. RJ, 1996. Disponível em: <<http://www.terrabrasileira.net/folclore/manifesto/oficios/engenho2.html>>. Acesso em 03 de março de 2009.

UNICA. **Açúcar**. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em agosto/2008.

UNIVERSITÉ DE REIMS. Disponível em: <<http://www.univ-reims.fr/externs/AVH/c03062>>. Acesso em março de 2008.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G. Standpoint of cooling crystallization as a method of beet or cane sugar purification. **Association AVH**, 6^o symposium – Reims, p.36-44, mar. 1999.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G. Potential application of cooling crystallization to cane sugar refining. University of Ferrara, Italy, **Sugar y Azucar**, vol 91, n^o1, p. 33-40, 1996.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, DOSI, E. Cooling crystallization of raw juice: Laboratory investigations of sucrose crystal growth kinetics. **Zuckerind.**, V. 121, n^o 2, 111- 117, 1996

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, DOSI, E. Cooling crystallization of raw juice. **Zuckerind.**, V. 124, n^o 12, 947- 954, 1999.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G. Cooling crystallization of raw juice. **International Sugar Journal**. V. 93, n^o1108, p. 71-78, 1991.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. A pilot plant for continuous crystallization from raw juice. **Int. Sugar J.**, V. 97, n^o1157, p. 209-218, 1995.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. Cooling crystallization of raw juice: Results of the second year's pilot plant experimentation. **Int. Sugar J.** V. 95, n^o1138, p. 381-390, 1993

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. Cooling crystallization of raw juice: Determination of sucrose solubility. **Zuckerind.** V. 118, n°10, p. 780-784, 1993.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F.; FREZZOTTI, R. Cooling Crystallization of raw juice: Further testing and achievements. **International Sugar Journal.**, V. 93, n°1114, 213-216, 1991.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F.; VALLINI, G. Continuous counter-current concentration and cooling crystallization of raw juice. **Zuckerind.** V. 121, n°10, 802 – 806, 1996.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; COLONNA, W. J. Cooling crystallization of SMB – fractionated molasses. **Int. Sugar J.** V. 100, n°1195, p. 345-351, 1998.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; KERNEY, M.; KOCHERGIN, V.; COSTESSO, D. Cooling crystallization applied to extract of a chromatographic separation process (SMB) of beet raw juice. **Zuckerind.**, V. 126; n°8; p. 619-624; 2001.

VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; TAMBURINI, E.; PEZZI, G.; CITTERIO, P.; VERARDI, P. New proposal for sucrose crystallization from raw juice. **Zuckerind.**, V. 128, n°11, p. 821-828, 2003.

VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; TAMBURINI, E.; PEZZI, G.; CITTERIO, P.; VERARDI, P.; URBANIEC, K. New eco-friendly proposal for the crystallization of beet raw juice. **Journal of Cleaner Production**, V. 13, p. 1447-1460, 2005.

VAN ROSMALEN, G. M.; VAN DER HEIJDEN, A. E. **Science and Technology of Crystal Growth**. Van der Eerden, J.P. and Bruinsma, O.S. L.; Eds. Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, 1995.

VAN ROSMALEN, G. M.; BERMINGHAM, S.; BRUINSMA, D.; KRAMER, H.; DERENZO, S.; SECKLER, M.; RÉ, M. I.; CEKINSKI, E.; GIULIETTI, M. **Tu Delft – IPT Lectures on Industrial Crystallization and Precipitation**. 2004.

VAVRINECZ, G.: Z. **Zuckerind.** V. 12, 481-487, 1962.

VAVRINECZ, G. **Atlas of sugar crystals**. Dr. Albert Bartens; Berlin; 1965.

VAVRINECZ, G. Sugar Technology Review, 6; p. 117-129; 1978/1979. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 661-662, 1998.

WIN, D.; DOHERTY, M. F. Modeling crystal shapes of organic materials grown from solution. **AIChE Journal**, V. 46 (7), p. 1348-1367, 2000.

ZAGRODZKI, S. Assem. Comm. Inst. Techn. Sucr. 13; 233-247, 1967. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**; Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 662, 1998.

ZAORSKA, H. Assem. Comm. Inst. Techn. Sucr. 13; 233-247, 1967. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar technology: beet and cane sugar manufacture**; Dr. Albert Bartens; Berlin, 1998.

GLOSSÁRIO

Açúcar

Sólido cristalino, orgânico, constituído basicamente por cristais de sacarose, envolvidos, ou não, por película de mel de alta pureza.

Açúcares redutores

Substâncias redutoras da cana-de-açúcar e seus produtos, constituídas principalmente por glicose e frutose, que têm a propriedade de reduzir o cobre em solução cúprica (Licor de Fehling) e calculadas como açúcar invertido.

Bagaço

Resíduo da cana após a moagem em um terno ou em um conjunto de ternos. Os bagaços são chamados sucessivamente por bagaço do 1º terno, 2º terno, etc. O bagaço do último terno também é chamado de bagaço final ou simplesmente bagaço.

Brix

Porcentagem em massa de sólidos solúveis contida em uma solução de sacarose quimicamente pura.

Brix refratométrico

Unidade da escala de um refratômetro que, através do índice de refração da luz, expressa a porcentagem em massa dos sólidos dissolvidos em uma solução açucarada a 20°C.

Caldo misto

Caldo obtido no processo de extração e enviado para a fabricação.

Caldo sulfitado

Caldo que contém certa quantidade de anidrido sulfuroso integrado ao caldo misto, após passagem pela coluna de sulfitação.

Caldo clarificado

Caldo de cana-de-açúcar resultante do processo de clarificação.

Caldo filtrado

Caldo obtido nos filtros como resultado da filtração do lodo.

Cinzas condutimétricas

Teor de sais solúveis ionizados presentes em uma solução açucarada, medido através de condutividade elétrica.

Embebição

Processo no qual a água ou caldo é aplicado ao bagaço em benefício da extração.

Lodo

Fração pesada obtida da decantação do caldo, constituída de material insolúvel sedimentado.

Magma

Mistura de açúcar com xarope, caldo clarificado, água ou mel, para ser usada como pé de cozimento.

Massa cozida

Produto resultante da concentração de xarope ou mel constituído de cristais de açúcar envoltos no mel-mãe.

Mel

Solução resultante da centrifugação da massa cozida.

Mel final ou melaço

Mel obtido da massa cozida final e do qual não se retira mais açúcar.

Pol

Porcentagem em massa de sacarose aparente, contida em uma solução açucarada de peso normal, determinada pelo desvio provocado pela solução no plano de vibração da luz polarizada.

Pureza

Relação entre a porcentagem em massa de sacarose e a de sólidos solúveis contidos em uma solução açucarada.

Pureza aparente refratométrica

Relação entre a pol e o Brix refratométrico, expressa em porcentagem.

Pureza real

Relação entre a sacarose e os sólidos totais, expressa em porcentagem.

Sacarose

Dissacarídeo da família dos carboidratos, dextrógiro, não redutor, de forma cristalina definida, opticamente ativo, com rotação específica $[\alpha]_D^{20} = +66,53^\circ$ e fórmula geral $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Semente para granagem

Suspensão em álcool de partículas de açúcar moído, utilizada para granagem.

Sólidos insolúveis

Porcentagem em peso de sólidos não dissolvidos contidos em uma solução e removíveis por processos químicos ou físicos.

Sólidos totais (ou matéria seca)

Material remanescente após secagem do produto examinado até massa constante sob condições tais que não haja alterações químicas, expresso em porcentagem.

Torta

Resíduo obtido da filtração do lodo dos decantadores.

Xarope

Material resultante da evaporação parcial do caldo de cana clarificado de concentração aproximada de 65 °Brix.

ANEXO A: Tabelas de frequências acumuladas

Tabela A. 1: Frequências acumuladas dos ensaios com o açúcar PP45.

CÓDIGO ABNT	ABERTURA MM	ENSAIOS											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	1,410	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	1,190	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,850	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	0,710	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,590	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
35	0,500	8,23	12,86	20,39	28,51	18,95	18,23	28,39	23,20	36,59	39,21	37,69	37,98
40	0,420	28,78	35,17	48,58	55,73	46,52	44,87	55,05	49,27	61,34	63,45	62,24	61,51
45	0,350	52,55	57,02	68,32	74,92	69,26	67,41	75,03	69,87	78,53	79,74	79,54	77,45
50	0,300	63,64	68,05	77,31	80,68	77,68	75,75	82,19	78,43	84,22	83,89	83,53	82,88
60	0,250	84,78	85,66	91,58	92,73	92,07	91,25	94,71	92,19	93,97	94,30	94,86	93,40
70	0,212	85,06	85,98	91,79	92,88	92,30	91,39	94,85	92,37	94,20	94,47	94,98	93,59
80	0,177	93,87	94,32	96,93	97,19	97,30	96,76	98,32	97,91	97,74	97,78	98,28	97,67
100	0,150	96,47	96,78	98,70	98,39	98,48	98,09	99,10	99,34	98,76	98,70	99,09	98,73
120	0,125	99,13	98,89	99,43	99,50	99,51	99,44	99,75	99,34	99,61	99,59	99,75	99,62
140	0,105	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
170	0,088	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	0,075	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
325	0,044	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
400	0,037	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
500	0,025	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela A. 2: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar orgânico.

CÓDIGO ABNT	ABERTURA MM	ENSAIOS											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	1,410	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	1,190	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,850	1,35	0,54	0,59	1,20	0,54	0,64	0,98	0,60	0,82	1,69	1,56	6,54
25	0,710	3,66	1,52	2,40	2,88	1,73	2,09	2,64	1,83	3,15	5,02	5,05	22,04
30	0,590	6,18	2,54	4,37	4,57	2,90	3,89	4,29	3,47	6,46	8,36	9,04	31,89
35	0,500	32,74	20,83	28,95	26,17	22,04	27,76	22,92	28,60	39,51	48,20	43,22	69,83
40	0,420	59,50	45,08	52,96	51,17	45,86	54,47	46,71	51,90	64,80	72,42	66,54	83,51
45	0,350	77,08	67,81	73,79	68,94	67,61	75,03	68,94	72,18	82,27	85,85	82,28	91,24
50	0,300	85,96	81,37	82,15	81,54	77,87	84,72	79,40	80,99	87,85	92,07	88,44	93,51
60	0,250	96,17	95,36	94,71	93,14	92,42	95,91	93,45	93,44	96,66	98,04	96,19	97,80
70	0,212	96,48	95,69	94,86	93,89	92,63	96,11	93,73	93,73	96,85	98,16	96,49	97,95
80	0,177	99,28	98,76	98,45	97,89	97,70	99,31	98,37	97,93	99,11	99,71	98,90	99,33
100	0,150	100,00	99,57	99,40	99,28	98,86	100,00	99,30	99,11	99,63	100,00	99,53	99,70
120	0,125	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
140	0,105	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
170	0,088	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	0,075	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
325	0,044	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
400	0,037	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
500	0,025	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela A. 3: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VVHP.

CÓDIGO ABNT	ABERTURA MM	ENSAIOS											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	1,410	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	1,190	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,24	0,00	0,14	0,12	0,29
18	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,62	0,00	0,40	0,34	0,65
20	0,850	0,08	0,07	0,08	0,19	0,09	0,00	2,50	2,41	0,19	1,41	1,75	3,18
25	0,710	0,15	0,20	0,17	0,47	0,23	0,09	5,91	4,87	0,37	2,76	4,70	8,43
30	0,590	0,34	0,41	0,47	1,05	0,62	0,30	10,24	8,05	0,89	4,68	8,89	14,64
35	0,500	34,11	22,69	26,35	41,23	39,94	24,01	48,25	41,37	36,41	35,01	49,17	53,29
40	0,420	59,36	47,29	52,00	65,55	65,31	51,40	69,65	64,84	62,59	59,86	70,32	72,18
45	0,350	78,46	67,81	72,06	81,61	81,64	72,17	83,71	81,70	79,83	77,56	83,51	84,82
50	0,300	84,50	77,29	78,83	86,46	87,81	79,68	89,02	86,77	85,37	85,00	86,96	88,59
60	0,250	95,24	91,42	91,62	94,93	95,71	92,43	96,32	96,46	94,61	95,43	96,30	96,07
70	0,212	95,44	91,63	91,77	95,07	95,92	92,58	96,48	96,59	94,77	95,60	96,43	96,20
80	0,177	98,32	96,67	96,72	97,81	98,35	96,86	98,86	99,04	97,91	98,49	98,85	98,67
100	0,150	99,04	98,00	97,91	98,62	99,05	97,94	99,42	99,50	98,65	99,24	99,42	99,28
120	0,125	99,56	99,06	98,89	99,25	99,51	98,84	99,84	99,85	99,28	99,76	99,83	99,79
140	0,105	99,80	99,53	99,47	99,55	99,74	99,31	100,00	100,00	99,59	100,00	100,00	100,00
170	0,088	99,94	99,78	99,80	99,76	99,88	99,62	100,00	100,00	99,79	100,00	100,00	100,00
200	0,075	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,90	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
325	0,044	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
400	0,037	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
500	0,025	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela A. 4: Freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VHP.

CÓDIGO ABNT	ABERTURA MM	ENSAIOS											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	1,410	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	1,190	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	1,000	0,00	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,60	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,850	2,17	2,21	1,52	3,13	2,90	3,59	5,09	5,82	1,26	1,30	3,70	3,13
25	0,710	4,47	7,09	3,46	7,65	8,89	11,02	15,17	18,98	3,84	3,75	11,80	11,42
30	0,590	7,18	13,05	5,97	13,07	16,14	18,42	24,21	28,73	7,41	7,34	19,21	19,55
35	0,500	35,74	58,24	37,49	54,21	62,15	62,41	66,55	71,72	47,32	46,19	61,90	62,86
40	0,420	61,81	77,34	60,41	73,27	79,86	80,81	80,97	84,12	68,90	67,09	80,15	79,31
45	0,350	78,69	89,25	79,24	86,58	90,73	90,16	90,35	91,95	84,36	82,69	89,52	89,30
50	0,300	86,42	91,49	84,91	90,64	92,97	93,35	92,41	93,51	87,60	86,33	92,97	92,34
60	0,250	95,61	97,59	95,38	96,99	98,02	98,00	97,51	97,88	96,44	96,05	97,77	97,48
70	0,212	95,85	97,69	95,55	97,12	98,11	98,11	97,61	97,98	96,56	96,17	97,89	97,64
80	0,177	98,62	99,28	98,58	99,09	99,45	99,40	99,24	99,28	98,97	98,82	99,32	99,24
100	0,150	99,51	99,69	99,38	99,61	99,75	99,78	99,62	99,70	99,56	99,49	99,73	99,68
120	0,125	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
140	0,105	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
170	0,088	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	0,075	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
325	0,044	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
400	0,037	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
500	0,025	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela A. 5: Freqüências acumuladas dos ensaios com o xarope de VVHP.

CÓDIGO ABNT	ABERTURA MM	ENSAIOS											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,05	0,25	0,37	0,14	0,12	0,11	0,53	0,72	0,72	0,48	0,34	0,42
14	1,410	0,16	0,68	0,99	0,39	0,32	0,44	1,19	2,29	1,88	1,56	1,01	2,01
16	1,190	0,75	3,92	6,10	2,52	1,78	6,08	7,32	21,37	19,53	15,75	9,89	19,49
18	1,000	3,43	21,01	27,21	14,64	16,57	34,00	42,48	52,31	54,80	51,90	46,63	59,14
20	0,850	60,48	79,24	87,00	82,51	71,41	79,85	86,17	87,48	81,86	81,94	78,61	88,61
25	0,710	73,65	84,01	92,88	92,23	75,41	83,15	90,58	91,90	83,58	84,05	80,93	91,91
30	0,590	76,20	84,91	93,91	93,88	76,40	84,12	91,58	92,85	84,34	84,93	81,82	92,79
35	0,500	78,83	88,04	95,10	95,31	80,17	89,16	93,32	94,64	87,43	87,91	86,22	95,03
40	0,420	81,68	92,15	96,32	96,15	84,70	94,08	94,63	96,43	90,45	91,92	90,35	96,57
45	0,350	85,41	95,58	97,65	97,42	88,73	96,85	96,15	97,95	92,90	95,06	93,85	97,74
50	0,300	87,57	96,70	98,22	97,95	90,47	97,75	96,82	98,44	93,98	96,27	95,26	98,36
60	0,250	93,55	98,83	99,28	99,42	95,03	99,15	98,75	99,52	96,87	98,75	98,24	99,37
70	0,212	93,66	98,92	99,34	99,47	95,14	99,22	98,78	99,53	96,98	98,84	98,32	99,40
80	0,177	98,02	99,71	99,81	99,90	98,49	99,78	100,00	100,00	99,10	99,78	99,63	99,85
100	0,150	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
120	0,125	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
140	0,105	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
170	0,088	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	0,075	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
325	0,044	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
400	0,037	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
500	0,025	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00