

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

ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SOLUÇÕES
IMPURAS DE SACAROSE DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
RESFRIAMENTO

PAULO EDUARDO MANTELATTO

SÃO CARLOS - SP

2005

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

ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SOLUÇÕES
IMPURAS DE SACAROSE DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
RESFRIAMENTO

PAULO EDUARDO MANTELATTO

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

SÃO CARLOS - SP

2005

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

M292ep

Mantelatto, Paulo Eduardo.

Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose por resfriamento / Paulo Eduardo Mantelatto. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

235 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Cristalização. 2. Sacarose. 3. Cana-de-açúcar. 4. Purificação de açúcar. 5. Engenharia Química. I. Título.

CDD: 664.115 (20^a)

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PAULO EDUARDO MANTELATTO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 24 DE OUTUBRO DE 2005.**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Giulietti
Orientador, PPGEQ / UFSCar

Prof.Dr. José Antonio Silveira Gonçalves
PPGEQ / UFSCAR

Prof.Dr.Silas Derenzo
APQ / DQ / IPT

Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell
G.E / UNICAMP

Dedico esta monografia a minha esposa
Angela e meus filhos Tassia e Rodrigo pela
paciência e compreensão que tiveram para
comigo durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Giulietti pela orientação, incentivo e dedicação dispensada na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Renato Coury pelo incentivo e ajuda dedicada na elaboração deste trabalho.

A todos os constituintes da Banca Examinadora, Prof. Dr. Silas Derenzo, Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell, Prof. Dr. José Antônio Silveira Gonçalves.

Ao Técnico em Química e colega de trabalho Nilton Oliveira (CTC) pela relevante e indispensável ajuda na elaboração deste trabalho.

A Microbióloga Márcia Regina L. de Carvalho (CTC) e ao Técnico em Química Dionísio Moreli Filho (CTC) pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores da PPGEQ-UFSCar que contribuíram incentivando e orientando, em especial a Profa. Dra Ana Maria da Silveira, ao Prof. Dr. José Teixeira Freire, ao Prof. Dr. Dílson Cardoso, ao Prof. Dr. Demerval José Mazzini Sartori e ao Prof. Dr. José Carlos Gubulin.

Aos estagiários em Engenharia Química do CTC João Ciambelli e Graciela do Amaral pela colaboração nos trabalhos.

Ao Centro de Tecnologia Canavieira – CTC, pela oportunidade oferecida em especial ao Diretor Tadeu Andrade, ao Dr. Enrico de Beni Arrigoni, ao Eng. Paulo de Tarso Delfini, ao Eng. Jaime Finguerut e a Psicóloga Márcia Regina Frasson.

A bibliotecária Iraneuda Cardinalli do CTC, pela incansável ajuda no levantamento bibliográfico.

A todos os colegas da PGEQ-UFSCar pelo companheirismo e colaboração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxiii
RESUMO	xxviii
ABSTRACT	xxxii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Introdução	5
2.2. A cana-de-açúcar e seus principais constituintes	5
2.3. Propriedades e reações envolvendo os principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar	8
2.3.1. Sacarose	8
2.3.1.1. Decomposição em meio ácido	8
2.3.1.2. Decomposição em meio alcalino	8
2.3.1.3. Decomposição térmica	9
2.3.1.4. Degradação bioquímica	9
2.3.1.5. Derivados de sacarose	10
2.3.2. Açúcares redutores	11

2.3.3. Ácidos orgânicos	11
2.3.4. Aminoácidos e proteínas	12
2.3.5. Ceras e graxas	13
2.3.6. Polissacarídeos e compostos coloridos	14
2.3.7. Sais inorgânicos	16
2.4. Purificação do caldo	17
2.4.1. Tratamento físico-químico do caldo	17
2.4.1.1. Objetivos da clarificação do caldo	17
2.4.1.2. Reações envolvidas no processo de clarificação	18
2.4.1.2.1. Tratamento com leite de cal	18
2.4.1.2.2. Tratamento com ácido fosfórico	19
2.4.1.2.3. Tratamento com dióxido de enxofre (sulfitação)	20
2.4.1.2.4. Tratamento com polieletrólito (agente floculante)	20
2.4.2. Remoção de polissacarídeos e compostos coloridos na fabricação de açúcar	21
2.4.3. Recentes desenvolvimentos na purificação do caldo	26
2.4.3.1. Membranas	26
2.4.3.2. Resinas de troca iônica	27
2.4.3.3. Separação cromatográfica	27
2.5. Processo convencional de produção de açúcar cristal bruto	28
2.5.1. Processo de produção de açúcar cristal branco	28

2.5.2. Processo de produção de açúcar cristal VHP e VVHP	30
2.6. Cristalização da sacarose	35
2.6.1. Princípios teóricos	35
2.6.1.1. Solução pura	35
2.6.1.1.1. Solubilidade da sacarose em água	35
2.6.1.1.2. Coeficientes de solubilidade, saturação e supersaturação	36
2.6.1.2. Nucleação	38
2.6.1.2.1. Nucleação primária	39
2.6.1.2.1.1. Largura da zona metaestável	42
2.6.1.2.2. Nucleação secundária	46
2.6.1.3. Crescimento de cristais	48
2.6.1.4. Morfologia dos cristais de sacarose	56
2.6.1.5. Formação de cristais gêmeos e conglomerados	58
2.6.2. Curvas de solubilidade de sacarose em água e a influência dos não-açúcares	60
2.6.3. Valores experimentais de velocidade de cristalização de sacarose	65
2.6.4. Influência das impurezas na morfologia e velocidade de crescimento dos cristais de sacarose	66
2.6.5. Fatores que afetam a distribuição granulométrica	69

2.6.6. Mecanismo de inclusão de cor e impurezas em cristais de sacarose	72
2.7. Modelagem da cristalização	74
2.8. Processo de produção de açúcar cristal branco utilizando a técnica de cristalização por resfriamento	80
3. MATERIAIS E MÉTODOS	87
3.1. Introdução	87
3.2. Materiais	87
3.2.1. Caracterização dos materiais utilizados	87
3.2.2. Preparo do xarope de caldo de cana-de-açúcar sem tratamento químico	88
3.2.3. Preparo de amostras de açúcar VHP e VVHP	90
3.3. Metodologia	91
3.3.1. Métodos analíticos	91
3.3.2. Ensaio de cristalização por resfriamento	91
3.3.2.1. Concentração e cristalização das amostras de xarope de caldo de cana	91
3.3.2.2. Preparo da solução concentrada e cristalização por resfriamento do açúcar PP-45, VVHP e VHP	95
3.3.2.3. Técnica de preparo e utilização de sementes para cristalização por resfriamento (semeadura)	96
3.3.2.3.1. Preparo da suspensão de sementes para cristalização	96
3.3.2.3.2. Semeadura	97

3.3.2.4. Cálculo da temperatura de saturação	97
3.3.2.5. Afinação	97
3.3.3. Caracterização granulométrica	98
3.3.4. Teste de rendimento na produção de cristais em três estágios (teste de esgotabilidade de sacarose do licor- mãe)	99
4. RESULTADOS	101
4.1. Introdução	101
4.2. Avaliação da viabilidade técnica de aplicação de cristalização por resfriamento para soluções impuras de sacarose.	101
4.3. Estudo da cinética de cristalização	104
4.3.1. Ajuste da distribuição granulométrica	104
4.3.2. Determinação do tamanho dominante dos cristais na distribuição	123
4.3.3. Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Nývlt	134
4.3.4. Comparação entre o tamanho dominante da amostra, L_m , calculado e experimental	149
4.3.5. Separação dos expoentes n e g	153
4.4. Remoção de cor e impurezas	157
4.4.1. Solução preparada a partir de açúcar PP-45	157
4.4.2. Solução preparada a partir de açúcar VVHP	159
4.4.3. Solução preparada a partir de açúcar VHP	163
4.4.4. Xarope industrial concentrado	171

4.5. Rendimentos na cristalização por resfriamento em três estágios	175
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	180
ANEXO A: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	192
A.1. Determinação de açúcares redutores por volumetria (EDTA) em açúcar	192
A.2. Determinação de amido por espectrofotometria em açúcar	194
A.3. Determinação de cinzas condutimétricas em açúcar	198
A.4. Determinação da cor ICUMSA em açúcar	200
A.5. Determinação de dextrana espectrofotometria em açúcar	203
A.6. Determinação da polarização em açúcar	207
A.7. Determinação de reflectância em açúcar	211
A.8. Determinação da turbidez nefelométrica (NTU) em açúcar	217
A.9. Determinação de umidade do açúcar por secagem em estufa	219
ANEXO B: ANÁLISE ESTATÍSTICA	221
BIBLIOGRAFIA	226

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo convencional de fabricação de açúcar-Parte I	32
Figura 2: Fluxograma do processo convencional de fabricação de açúcar – Parte II	33
Figura 3: Ilustração gráfica do processo de cristalização de açúcar por evaporação do solvente-processo convencional de fabricação de açúcar	34
Figura 4: Cristalizador agitado batelada	34
Figura 5: Representação esquemática da molécula de sacarose (LICHTENHALER et al., 1991)	35
Figura 6: Curva de solubilidade da sacarose pura em água	38
Figura 7: Diagramas esquemático da variação da energia livre de Gibbs no processo de nucleação	42
Figura 8: Largura da zona metaestável: definição do ΔT_{\max} e ΔC_{\max}	44
Figura 9: Desenho esquemático do modelo de crescimento bidimensional	48

Figura 10: Modelo de crescimento BCF e gráfico da variação da taxa de crescimento de cristais	49
Figura 11: Modelo de crescimento de cristais de sacarose trecho 1 – parabólico, trecho 2 – exponencial e trecho 3 - linear (AQUILANO et al., 1990)	50
Figura 12: Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (AQUILANO et al, 1983)	51
Figura 13: Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S , baseado no modelo de crescimento de cristais - PBCs.	52
Figura 14: Representação esquemática do modelo difusional (MULLIN, 1972c)	53
Figura 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 (BEDARIDA et al., 1988).	56
Figura 16: Morfologia do cristal de sacarose (COSSAIRT, 1982, MULLIN, 1972a e VAVRINECZ, 1965)	57

Figura 17: Efeito da temperatura e supersaturação na morfologia dos cristais (AQUILANO et al., 1990)	58
Figura 18: Cristais gêmeos tipo 1, de ocorrência mais comum na cristalização de sacarose	59
Figura 19: Comparação entre a taxa de nucleação de um cristal simples e de cristais gêmeos	60
Figura 20: Morfologia do cristal de sacarose crescendo em presença de rafinose (VACCARI et al., 1986)	67
Figura 21: Desenho esquemático do mecanismo de crescimento de cristais de sacarose (ELWELL e SCHEEL, 1975) modificado por KRUSE e ULRICH (1993)	68
Figura 22: Inclusão de licor-mãe em cristal de sacarose (HINKOVA et al., 2002)	72
Figura 23: Taxa de crescimento de cristais de sacarose pura, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)	86
Figura 24: Taxa de crescimento de cristais de sacarose em xarope , 1º estágio, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)	85
Figura 25: Taxa de crescimento de cristais de sacarose em xarope - 2º estágio, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)	87

Figura 26: Moenda para extração de caldo	88
Figura 27: Evaporador rotativo a vácuo, 20 L	90
Figura 28: Conjunto cristalizador, banho e controlador multiloop	94
Figura 29: Centrífuga tipo cesto	94
Figura 30: À esquerda: aglomerado de cristais, à direita: cristais gêmeos tipo 1. Ambos formados no ensaio 3, com açúcar PP-45	124
Figura 31: Variação do parâmetro z em função do tamanho de cristais para estimativa de L_m , do ensaio 3 do açúcar VVHP	125
Figura 32: Exemplo de curva de distribuição da frequência acumulada ajustada pelo L_m , calculado a partir do ajuste do z , em que houve um bom ajuste – ensaio 3 do açúcar VVHP	125
Figura 33: Variação do parâmetro z em função do tamanho de cristais para estimativa de L_m , do ensaio 3 do açúcar PP-45	126
Figura 34: Exemplo de curva de distribuição da frequência acumulada ajustada pelo L_m calculado a partir do ajuste do z em que não houve um bom ajuste – ensaio 4 do açúcar PP-45	126

- Figura 35: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o açúcar PP-45, considerando $c = 0$ 144
- Figura 36: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VVHP, considerando $c = 0$ 144
- Figura 37: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VHP⁽ⁱ⁾, considerando $c = 0$ 145
- Figura 38: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VVHP- semeado, considerando $c = 1$ 145
- Figura 39: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o xarope de cana-de-açúcar para fabricação de açúcar VVHP - semeado, considerando $c = 1$ 146
- Figura 40: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VHP - semeado, considerando $c = 1$ 146

- Figura 41: Comparação entre o L_m calculado e experimental para o Açúcar PP-45, VVHP, VHP e xarope VVHP semeado 151
- Figura 42: Comparação entre o L_m calculado e o experimental para o açúcar PP-45, VVHP, VHP e VVHP semeado 151
- Figura 43: Valores de $\Delta T_{\text{máximo}}$ em função da velocidade de resfriamento, V_R para os ensaios de açúcar VVHP, para diferentes valores de Brix iniciais – exemplo em que não foi possível efetuar a modelagem para separação dos parâmetros n e g 154
- Figura 44: Valores de $\Delta T_{\text{máximo}}$ em função da velocidade de resfriamento, V_R para os ensaios de açúcar PP-45, para diferentes valores de Brix iniciais 155
- Figura 45: esquerda: amostra de PP-45 original (cor 25 UI), direita: ensaio 1: açúcar original dissolvido e recristalizado (cor 4 UI). 157
- Figura 46: esquerda: Amostra de VVHP original (cor 310 UI) , direita: açúcar original dissolvido e recristalizado - ensaio 5 - açúcar VVHP - semeado (cor 14 UI). 159

- Figura 47: esquerda: açúcar VHP original (cor 846 UI),
direita: ensaio 1 com açúcar VHP original
dissolvido e recristalizado, utilizando-se
semeadura (cor 22 UI) 163
- Figura 48: Remoção de cor obtida através do processo
de cristalização por resfriamento do açúcar
VHP⁽ⁱ⁾ 166
- Figura 49: Remoção de cinzas obtida através do
processo de cristalização por resfriamento do
açúcar VHP⁽ⁱ⁾. 167
- Figura 50: Remoção de amido obtida através do
processo de cristalização por resfriamento do
açúcar VHP⁽ⁱ⁾ 167
- Figura 51: Remoção de dextrana obtida através do
processo de cristalização por resfriamento do
açúcar VHP 168
- Figura 52: esquerda: xarope industrial de VVHP (cor
8600 UI), direita: açúcar obtido - ensaio 6 –
xarope de VVHP - semeado (cor 390 UI) 172
- Figura 53: esquerda: açúcar obtido do xarope industrial
de VVHP- semeado- ensaio 6 (cor 390 UI),
direita: o mesmo açúcar após a afinação –
(cor 173 UI) 173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da cana-de-açúcar	6
Tabela 2: Composição dos caldos de cana-de-açúcar	7
Tabela 3: Polissacarídeos no processamento da cana e da beterraba (valores representativos)	25
Tabela 4: Cor no processamento da cana e da beterraba (valores representativos)	25
Tabela 5: Especificação de açúcar – safra 04/05 – (Copersucar, 2004)	31
Tabela 6: Valores experimentais de velocidade de crescimento de cristais de sacarose, G (kg/m ² .s), encontrados na literatura	65
Tabela 7: Caracterização do xarope e tipos de açúcar utilizados nos ensaios	89
Tabela 8: Características das peneiras da série ABNT – EB 22	99
Tabela 9: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do açúcar PP-45	105
Tabela 10: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP	106

Tabela 11: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	107
Tabela 12: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do xarope de VVHP - semeado	108
Tabela 13: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP - semeado	109
Tabela 14: Condições experimentais do ensaio de cristalização por resfriamento do açúcar VHP-semeado	110
Tabela 15: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com açúcar PP-45	111
Tabela 16: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com açúcar VVHP	112
Tabela 17: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	113
Tabela 18: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com xarope de VVHP- semeado	114
Tabela 19: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VVHP – semeado	115
Tabela 20: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com açúcar VHP - semeado	116

Tabela 21: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar PP-45	117
Tabela 22: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VVHP	118
Tabela 23: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VHP	119
Tabela 24: Valores de z calculados para os ensaios realizados com o xarope de VVHP – semeado	120
Tabela 25: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VVHP – semeado	121
Tabela 26: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VHP – semeado	122
Tabela 27: L_m experimental dos ensaios com o açúcar PP-45 para um intervalo de confiança de 99,5%	128
Tabela 28: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%	129
Tabela 29: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VHP ⁽ⁱ⁾ para um intervalo de confiança de 99,5%	130
Tabela 30: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VVHP-semeado para um intervalo de confiança de 99,5%	131

Tabela 31: L_m experimental dos ensaios com o xarope para VVHP - semeado para um intervalo de confiança de 99,5%	132
Tabela 32: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VHP - semeado para um intervalo de confiança de 99,5%	133
Tabela 33: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com açúcar PP-45	138
Tabela 34: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com açúcar VVHP	139
Tabela 35: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	140
Tabela 36: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com xarope de VVHP – semeado	141
Tabela 37: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com açúcar VVHP – semeado	142
Tabela 38: Tamanho médio e parâmetros cinéticos do ensaio com açúcar VHP – semeado	143
Tabela 39: Parâmetro cinético n/g para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%	147
Tabela 40: Parâmetro cinético B_N para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%	147

Tabela 41: Parâmetro cinético A para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%	148
Tabela 42: Parâmetro cinético $k_N/k_g^{n/g}$ para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%	148
Tabela 43: Quantidade de núcleos introduzidos e induzidos na cristalização do xarope de VVHP utilizando sementes com tamanho médio de 22 μm	150
Tabela 44: Comparação entre L_m experimental e L_m calculado dos ensaios	152
Tabela 45: Valores obtidos para os parâmetros A_1, A_2, A_3 e B do ajuste das retas por regressão, multilinear, para cálculo de m, açúcar PP-45	155
Tabela 46: Valores de n, g e m para o açúcar PP-45	156
Tabela 47: Valores de k_g e k_N obtidos para o açúcar PP-45	156
Tabela 48: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar PP-45	158
Tabela 49: Remoção de Impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP (nucleação)	161

Tabela 50: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP (semeadura)	162
Tabela 51: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	169
Tabela 52: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP – semeado	170
Tabela 53: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do xarope industrial de VVHP semeado	174
Tabela 54: Efeito da afinação nos cristais obtidos a partir do xarope concentrado	175
Tabela 55: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar PP-45	176
Tabela 56: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP	177
Tabela 57: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	177
Tabela 58: Rendimento da cristalização por resfriamento do xarope de VVHP	178
Tabela 59: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP- semeado	178

Tabela 60: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VHP- semeado	179
Tabela 61: Açúcar recuperado em três estágios de cristalização por resfriamento para solução preparada a partir de açúcar VVHP para uma concentração do xarope de 82º Brix	179

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Açúcar redutor (frutose e glicose)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BRIX	Brix refratométrico, representa a concentração mássica, em % de sólidos solúveis totais aparentes
COPERSUCAR	Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool no Estado de São Paulo
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
HMF	Hidróxi-metil-furfural
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis
ISP	Indigenous Sugarcane Polysaccharides
POL	Índice de polarização da sacarose, representa o teor de sacarose presente na solução, em % mássica
PUREZA	Relação POL / BRIX
UNICA	União Nacional da Agroindústria Canavieira de São Paulo
VHP	Açúcar bruto para exportação: “Very Hight Polarization”
VVHP	Açúcar bruto para exportação: “Very Very Hight Polarization”

LISTA DE SIMBOLOS

A	constante de Arrhenius
A	constante da equação (2.7.17)
A_1, A_2, A_3	constantes da regressão multilinear
A_c	área de superfície do cristal
a', b', c'	constantes da equação (2.6.30)
B, k_H e k_o	constantes da equação (2.6.18) e (2.6.19)
B_N	constante do sistema, definido pela equação (2.7.18) (kg de soluto/kg de solvente) ^(g/n) . $s^{(g/n-1)}$
Brix	sólidos solúveis totais aparentes
c	expoente na equação (2.7.2), assume valores 0, 1 ou 2 em função do mecanismo de nucleação
c_o, c_1, c_2	concentração "bulk", concentração na interface cristal-solução e a de concentração equilíbrio no modelo difusivo equações (2.6.23 e 2.6.24)
C	concentração da solução (kg de soluto/kg solvente)
C_i, C_f	concentração da solução no início e no final da operação, respectivamente (kg de soluto/kg de solvente)
C_o	concentração inicial da solução (kg de soluto/kg de solvente)
C_{sat}	concentração de equilíbrio na saturação (kg de soluto/kg de solvente)
C_s	concentração de sólidos na suspensão (kg/m ³)
Δc	diferença de concentração na vizinhança de um cluster, em um sistema praticamente constante, equação (2.6.20)
ΔC	supersaturação (kg de soluto/kg de solvente)

ΔC_{\max}	supersaturação máxima atingida correspondente ao ΔT_{\max} , largura da zona metaestável (kg soluto/kg de solvente)
C'_H	concentração efetiva da solução que sofreu sobre-aquecimento preliminar de T_H , equação (2.6.18 e 2.6.19)
C'_o	concentração efetiva da solução que não sofreu sobre-
D	coeficiente de difusão
$f(z_n)$	função definida pela equação (2.7.5)
g	expoente da supersaturação na cinética de crescimento do cristal
G	taxa linear de crescimento do cristal ($m \cdot s^{-1}$) ou taxa específica de crescimento de cristais ($g/cm^2 \cdot s$)
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔG_{cr}	variação de energia livre de Gibbs, valor crítico
ΔG_{sup}	variação da energia livre de Gibbs necessária para criar um núcleo na superfície
ΔG_v	variação de energia livre de Gibbs liberada por uma molécula que migrou da solução para superfície cristalina
J	taxa de nucleação por unidade de volume
K	constante da equação (2.6.21)
k_D	constante de difusão da equação (2.6.23)
k_G	constante da equação (2.6.25)
k_g	constante cinética de crescimento de cristais [(ms^{-1}) (kg de soluto/kg solvente)]
k_N	constante cinética de nucleação [$m^{3(c-1)} s^{-1} (kg \text{ de sólidos})^{-c} (kg \text{ de soluto/kg de solvente})^{-n}$]
k'_n	constante velocidade de nucleação em solução agitada com rotação n_m , equação (2.6.20)

$k_{n\infty}$	constante de velocidade de nucleação para uma solução intensamente agitada, com rotação superiores a n_m , equação (2.6.20)
k_R	constante da superfície de reação da equação (2.6.24)
k_T	constante da equação (2.6.16)
L	tamanho característico do cristal (m)
$L_{cr,0}$	tamanho característico dos cristais na semente (m)
$L_{cr,1}$	tamanho característico dos cristais a serem produzidos (m)
L_m	tamanho médio ou predominante dos cristais (m)
L_n	tamanho mínimo dos cristais na distribuição (m)
m	ordem aparente de nucleação
m_c	massa de um cristal (g)
$m_{cr,0}$	massa de cristais a ser introduzida na semeadura (kg)
$m_{cr,1}$	massa de cristais a ser produzida na massa cristalizada (kg)
$M(L)$	fração acumulada de cristais maiores que L
n	expoente da supersaturação na nucleação
n°_N	número de núcleos por unidade de volume ($\#/m^3$)
N	número de cristais por unidade de volume de solvente ($\#/kg$)
N_m	número de moléculas
$n_{cr,0}$	número de cristais introduzidos com a semente
$n_{cr,1}$	número de cristais na massa final
n_m	rotação (rpm)
n_p	número de pontos considerados na análise estatística
$q_{sat,i}$	coeficiente de solubilidade de solução com impurezas (g de sacarose/g de água)
$q_{sat,p}$	coeficiente de solubilidade de solução pura (g de sacarose / g de água)

$q_{NS/W}$	relação não-açúcares/água (g de não-açúcares/g de água)
R	taxa de crescimento de cristais (g / cm ² .s) ou (kg / m ² .s)
r	o raio do núcleo de cristalização
r_{cr}	raio crítico do núcleo de cristalização
Re	Número de Reynolds: ($Re = v \cdot l \cdot \rho / \eta$)
Sc	Número de Schmidt: ($Sc = \eta / \rho \cdot D$)
Sh	Número de Sherwood: ($Sh = 1 / \delta$)
T	temperatura (°C)
ΔT_{max}	máxima variação de temperatura correspondente à largura da zona metaestável (°C)
t	tempo (s)
t_b	tempo de batelada (s)
t_{ind}	tempo para indução da nucleação na solução que sofreu sobre-aquecimento até a temperatura T_H
$t_{ind,o}$	tempo de indução da nucleação para a solução que não sofreu sobre-aquecimento além da temperatura de nucleação T_o ;
t_H	tempo de sobre-aquecimento
t_R	tempo de retenção médio da solução no cristizador MSMR
UI	unidade ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis)
V	volume (m ³)
V_R	velocidade de resfriamento (°C/h)
V_M :	volume da molécula na equação (2.6.7) e taxa específica de crescimento de cristais nas tabelas 33 a 38(kg/m ² .s)
W	concentração do soluto por unidade de volume (kg/m ³)
W_i, W_f	concentração do soluto na condição inicial e final respectivamente (kg/m ³)

W_{DS}	fração mássica de sacarose (% p/p)
w_s	massa de sacarose (g)
w_w	massa de água (g)
Y	variável dependente da equação (2.7.16)
y	coeficiente de supersaturação de uma solução de sacarose impura (g sacarose/g água)
y_{sat}	coeficiente de saturação de uma solução de sacarose contendo impurezas (g sacarose/g água)
y_p	coeficiente de supersaturação de uma solução de sacarose pura (g sacarose/g água)
z_n	adimensional de tamanho definido pela equação (2.74)

LETRAS GREGAS

α	fator de forma volumétrico
β	fator de forma de superfície
δ	espessura da camada limite laminar
γ	energia específica de superfície do núcleo
η	viscosidade dinâmica
ρ	densidade da solução
σ	supersaturação relativa de uma solução de sacarose pura ($1 - y_p$)
σ_1	supersaturação relativa crítica de uma solução de sacarose pura
$\Delta\mu$	diferença de potencial químico entre moléculas constituintes do cristal e em solução, na interface do núcleo cristalino
v	velocidade relativa cristal-solução

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de estudar a cinética da cristalização por resfriamento de soluções impuras de sacarose, preparadas a partir do açúcar bruto VVHP, VHP, xarope de cana-de-açúcar e para o açúcar granulado PP-45 de alta pureza (amostra de referência), como parte de um trabalho de desenvolvimento de tecnologia para produção de açúcar de alta pureza. A metodologia empregada foi à proposta por Nývlt, que permite efetuar o levantamento dos parâmetros cinéticos da cristalização sem a necessidade de medição da supersaturação da solução. Consiste, basicamente, em submeter uma solução de sacarose saturada a uma rampa linear de resfriamento até o aparecimento dos cristais, efetuar seu crescimento, separá-los do licor-mãe, submetendo-os à análise granulométrica (por exemplo em peneiras) para se determinar a curva de distribuição de tamanhos, e finalmente, submetê-los à modelagem matemática. Desta forma, foram realizados conjuntos de ensaios de cristalização em batelada, para o xarope de caldo de cana-de-açúcar e de soluções de sacarose com diferentes graus de pureza e concentração, para todos os casos citados anteriormente, utilizando-se ou não semeadura de cristais. A partir de cada conjunto de dados, foram determinados os tamanhos médios ou predominantes dos cristais das distribuições granulométricas (L_m), que permitiram a obtenção dos parâmetros cinéticos de cristalização: a razão entre ordem real da nucleação/taxa de crescimento, (n/g); constante cinética do reator (B_N), e a ordem aparente da nucleação (m). Os resultados indicaram boa correlação entre os parâmetros avaliados, para um intervalo de confiança de 99,5%, com pelo menos 90% das variações explicáveis (coeficiente de correlação $r > 0,9$). As equações, assim obtidas, permitiram prever com boa precisão o tamanho médio ou predominante de cristais para todos os casos estudados. Os melhores

ajustes do modelo proposto foram obtidos para o xarope semeado, açúcar bruto VVHP (por semeadura e nucleação), açúcar bruto VHP (semeadura) e para o açúcar granulado PP45, respectivamente. Os piores resultados foram para as soluções preparadas a partir do açúcar bruto VHP⁽ⁱ⁾ (obtido por nucleação) que, aparentemente, sofreram influência dos altos teores de amido, dextrana e impurezas presentes originalmente nesse açúcar. Os cristais obtidos, por sua vez, apresentaram um excelente coeficiente de variação, CV, entre 6,9% (melhor caso) e 28% (pior caso); curtose em torno de 3,0 (curva de distribuição do tipo mesocúrtica) demonstrando ser a distribuição bastante uniforme e pouco dispersa, principalmente para o caso em se utilizou semeadura. O processo se demonstrou eficaz na remoção de impurezas como amido, cinzas e principalmente cor. A cor dos cristais de açúcar obtidos variou desde a classificação como tipo 4 (cor 450 UI), partindo-se xarope (cor 8600UI) e não se efetuando a afinação até o padrão de açúcar refinado, isto é cristais com cor de 14 UI, partindo-se do açúcar VVHP com cor original de 310 UI, para cristais com cor 56 UI partindo-se do açúcar VHP⁽ⁱ⁾ com cor original 1040 UI e 22 UI partindo-se de açúcar VHP com cor original de 846 UI. Os resultados sugerem que a técnica de refino do açúcar bruto, empregando-se adequadamente a cristalização por resfriamento possa ser perfeitamente integrada ao processo convencional de fabricação de açúcar VHP, VVHP e outros tipos de açúcar cristal. O açúcar refinado, assim produzido, poderia ter a produção ajustada na proporção adequada à demanda de mercado para cada tipo de açúcar, na mesma planta utilizada para fabricação do açúcar cristal bruto. Esse processo, assim concebido ou arranjado, poderia ter uma significativa vantagem quando comparado com o processo convencional de refino de açúcar, uma vez que esse não necessitaria de colunas de carvão ou de troca iônica para remoção de cor e cinzas, não necessitaria de novos insumos e não geraria novos efluentes; o processo se tornaria mais flexível e poderia agregar mais valor ao produto. Deve-se

destacar, também, que se os resultados aqui apresentados forem confirmados no próximo estudo em escala piloto, o produto deverá ter além de uma melhor aceitação no mercado internacional de açúcar, uma expressiva redução nos custos de produção.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the crystallization kinetics of impure sugarcane sucrose solutions by cooling, prepared as of VVHP and VHP raw sugars, sugarcane syrup and for PP-45 high purity granulated sugar (reference sample), as a part of technology development work for high purity sugar production. The applied methodology was that one proposes by Nývlt, which allows finding out the crystallization kinetics parameters without knowing solutions supersaturation coefficient figures. This method basically consists of submitting a saturated sucrose solution under a cooling linear slope until crystal uprising and their growth, which are separated from mother liquor, submitted to crystal size distribution analysis (for example crystal retained in sieves) to determine the distribution size curve (DSC) and finally, to submit math modeling. This way batch crystallization trial of sugarcane syrup and sucrose solutions with different impure degrees and concentration were carried out in all cases mentioned before, using or not crystal seeding. As of which this data, the predominant medium crystal size of DSC were determined (L_m), which permitted to find out crystallization kinetics parameters: the relationship between real nucleation order and growth rate (n/g), reactor kinetics constant (B_N) and nucleation apparent order (m). The results showed a good correlation among evaluated parameters, for confidence intervals of 99,5%, with at least 90% of variation explained (correlation coefficient, $r > 0,9$). The equation found this way allowed to foresee with reasonable accuracy crystal predominant medium size for all studied cases. The best adjustment of proposed model was gotten for seeding syrup, VVHP raw sugar (obtained for seeding and nucleation), and VHP (by seeding) and for PP-45 granulated sugar, respectively. The worst results were for prepared solution as of

VHP^(l) raw sugar (by nucleation), which apparently, were influenced by high level of starch, dextran, and other impurities originally present in this raw sugar. The crystals obtained, in turn, presented an excellent coefficient of variation, C.V., between 6,9% (best case) and 28% (worst case), a flatness about 3,0, characterizing a type of normal distribution and showing to be a narrow distribution, specially for the case where seeding was applied. The process showed to be effective in impurities removal, specially starch, ash and mainly color compounds. The color of crystals obtained were classified as of sugar type 4 (450 UI), when syrup with 8600 UI was used and non affination was applied until refined type, with 18 UI of color, when VVHP row sugar (310 UI) was utilized, crystal with 56 UI when VHP^(l) raw sugar (1040 UI) was used and crystal with 22 UI when VHP raw sugar with original color of 846 UI. The results suggest that refining of raw sugar could be done using an adequate cooling crystallization technique perfectly integrated to a conventional sugar factory utilized to produce VHP, VVHP and other types of crystal raw sugars. The refined sugar so produced could be adjusted in the adequate market proportion for each sugar type in the same plant utilized for conventional raw sugar production. This process so conceived or arranged could have a significant advantage when compared to the conventional refining sugar process since it would not need an ionic or carbon column to color and ash removal, no new chemicals would not be necessary, no new wastes would be generated, the process would became more flexible and more value could be added to the product. It has pointed out also that if the results here present are confirmed in the next pilot scale study the product should have besides a better acceptance in the international sugar market an expressive production cost reduction.

1. INTRODUÇÃO

No portfólio das exportações brasileiras de agronegócios, o açúcar e mais recentemente o álcool ocupam posição de destaque. O Brasil, segundo a UNICA, é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido por Índia e Austrália. Na safra 2003-2004, em uma área de cerca de 5,5 milhões de hectares, 2,4% da área agricultável do país, foram produzidas 357,5 milhões de toneladas de cana. Em média, nas últimas cinco safras 52% da cana processada, foram destinadas à produção de etanol (anidro e hidratado) e 48% à fabricação de açúcar. Na safra 2003-2004 foram produzidos 24,82 milhões de toneladas de açúcar e 14,72 milhões de metros cúbicos de etanol (anidro e hidratado).

No mercado mundial de açúcar e do álcool, o Brasil se destaca por possuir o menor custo de produção, advindo de sua alta produtividade agrícola e industrial, conquistados a partir do advento do PROÁLCOOL (1975), além da condição impar, como destaca MANTELATTO (2003), de poder interferir na formação de preços no mercado internacional na medida em que pode controlar o volume de exportações através da alternância do destino da cana-de-açúcar à produção de açúcar ou à produção de álcool. No caso do álcool embora as perspectivas de exportação sejam boas e venham crescendo, por conta da assinatura do PROTOCOLO DE KYOTO por diversos países, estas ainda são relativamente pequenas, na safra 2003-2004 foram exportados apenas cerca de 760.000 m³, na 2004/2005 o volume foi ampliado para 2.390.000 m³ e a UNICA (União da Agroindústria Canavieira de São Paulo) estima que o volume possa chegar a 5.000.000 m³ até 2010. No caso do açúcar, as exportações brasileiras passaram de 5,42 milhões de toneladas, em 1996, para 12,91 milhões de toneladas em 2003, o que é equivalente à cerca de 52% da produção nacional e 9,3 % da produção mundial, que é de cerca de 138,6

milhões de toneladas. O volume exportado pelo Brasil representa cerca de 30% do total das exportações mundiais de açúcar de cerca de 42,6 milhões de toneladas. Do montante de açúcar exportado, pela COPERSUCAR quase que 100% foi na forma de VHP (“Very High Pol”) ou VVHP (“Very, Very High Pol”), tipos de açúcar bruto que devem ser produzidos com determinadas exigências de qualidade conforme descritos na tabela 5, e que, dentre outras características, devem ser produzidos sem a utilização do dióxido de enxofre (SO₂), tradicionalmente utilizados no processo de fabricação de açúcar no Brasil. Também são exigidos níveis extremamente baixos de amido. Esta última exigência, muitas vezes, obriga os tradicionais produtores nacionais de açúcar destinados a exportação a lançarem mão de recursos como a utilização de enzimas α -amilase, no processo convencional de produção, aumentando os custos de produção desta commodity. No mercado nacional, ao qual se destina perto de 50 % da produção de açúcar, ainda se permite a utilização do dióxido de enxofre no processo de produção do açúcar cristal branco, no entanto em patamares bastante reduzidos, muitas vezes não aceitos por determinados clientes como os das indústrias de refrigerantes e laticínios entre outras. A preocupação dos atuais produtores de açúcar se concentra, não só com as exigências de qualidade impostas pelo mercado internacional, mas também internamente, afinal na economia mundial globalizada, na grande maioria das vezes os clientes nacionais possuem a mesma bandeira que os clientes internacionais. Portanto, não demora muito, tais exigências também passarão a fazer parte do mercado doméstico nos mesmos níveis que os internacionais. Apesar do peso da imposição do mercado com relação à eliminação do uso do dióxido de enxofre no processo de produção do açúcar, sua substituição não é uma tarefa muito simples, pois dependendo da alternativa adotada para tal substituição haverá aumento nos custos de produção reduzindo-se as vantagens competitivas até então obtidas. Na mesma proporção em que crescem as

exigências de mercado aumentam as diversas alternativas que vêm sendo propostas em substituição ao dióxido de enxofre utilizado no tratamento do caldo de cana, alternativas que vão desde a simples substituição do dióxido de enxofre por outro insumo químico como o ácido fosfórico, até a utilização da filtração tangencial ou separação cromatográfica industrial. Conforme estudo preliminar realizado (MANTELATTO, 2004) o que pode se observar é que muitas destas alternativas dificilmente poderiam ser implementadas no processo de produção de açúcar em substituição ao processo convencional que utiliza o SO₂, dado aos atuais preços praticados pelo mercado com relação a esta commodity, o açúcar. Dentre a gama de potenciais possibilidades apontadas neste estudo preliminar, uma que se destaca é a utilização da cristalização por resfriamento do xarope concentrado de caldo de cana obtido, sem a utilização de dióxido de enxofre, como forma de obter cristais de sacarose de elevada pureza e baixa coloração ou emprego desta mesma metodologia na recristalização de xaropes obtidos da dissolução de açúcar de baixa pureza para obtenção de cristais de alta pureza e baixa coloração.

De acordo com o acima exposto, nos estudos propostos neste trabalho, foram considerados os seguintes objetivos:

1. Avaliar se a obtenção de açúcar cristal de alta pureza e baixa cor, partindo-se de xarope de caldo de cana sem utilização de dióxido de enxofre e utilizando-se como técnica a cristalização por resfriamento é factível;
2. Avaliar se a obtenção de açúcar cristal de alta pureza e baixa cor, partindo-se de xarope de caldo de cana sem qualquer tratamento

químico e utilizando-se a técnica de cristalização por resfriamento é factível;

3. Avaliar se obtenção de açúcar cristal de alta pureza e baixa cor, partindo-se de açúcar tipo VHP e VVHP, e utilizando-se como técnica a cristalização por resfriamento é factível;
4. Para os casos em que a aplicação da técnica de cristalização por resfriamento for positiva, proceder à determinação dos parâmetros cinéticos da cristalização e da largura da zona metaestável, onde a cristalização ocorre, utilizando o método proposto por Nývlt, para diferentes velocidades de resfriamento, que serão comparados com valores obtidos para açúcar de elevada pureza, o açúcar granulado PP-45;
5. Utilizar os parâmetros obtidos no projeto futuro de cristalizadores industriais de sacarose.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Neste capítulo são descritos, resumidamente, os processos de produção de açúcar e as principais características da matéria-prima, operações unitárias envolvidas e os produtos obtidos pelo processo convencional de fabricação de açúcar cristal, VHP e VVHP. Também são apresentadas as principais alternativas propostas para a fabricação de açúcar cristal de boa qualidade, obtido de cana-de-açúcar, sem utilização do dióxido de enxofre e finalmente um levantamento do estado da arte da técnica de cristalização de açúcar por resfriamento.

Especial atenção é dedicada ao levantamento da solubilidade de sacarose em soluções com diferentes graus de pureza, a metodologia proposta por Nývlt, empregada para determinação dos parâmetros cinéticos da nucleação e crescimento de cristais de sacarose, a determinação da largura da zona metaestável onde ocorre a nucleação em soluções impuras e para soluções de sacarose de alta pureza.

2.2. A cana-de-açúcar e seus principais constituintes

A cana-de-açúcar (espécie híbrida *Saccharum*) pertence à família das Gramíneas, e possui uma habilidade única de estocar sacarose nos colmos. De uma forma geral, a planta é constituída de um sistema radicular, dos colmos onde a sacarose é predominantemente estocada e das folhas que se encontram arranjadas ao redor de cana, nos nódulo inter colmos e também na parte superior da planta onde se localiza a gema apical (“palmito”).

Até recentemente a cana enviada para a fabricação de açúcar era queimada e colhida manualmente. Nos dias atuais cada vez mais, a cana é colhida

sem ser queimada, de modo mecanizado, normalmente picada e a parte separada, denominada palha, em parte fica no terreno e a outra parte é enviada juntamente com o colmo à fábrica onde é utilizada juntamente com o bagaço para produção de vapor e energia. A composição básica da cana-de-açúcar é apresentada na tabela 1 (COPERSUCAR, 1987).

Tabela 1: Composição da cana-de-açúcar

Componentes da Cana	% em peso na cana
Água	73 a 76
Sólidos totais	24 a 27
Sólidos solúveis	10 a 16
Fibras (base seca)	11 a 16

Durante o processo de extração do caldo, as diversas impurezas externas à cana como terra e também uma variedade de compostos constituintes da cana irão ser incorporados ao caldo extraído, denominado de caldo misto. A composição química do caldo misto pode variar largamente em função de uma série de fatores como variedade, estado de maturação, clima, região, idade, tipo de solo, adubação, presença de inflorescência entre outros fatores.

Do ponto de vista tecnológico, pode-se dividir a cana em bagaço e caldo extraído. O bagaço é predominante constituído por fibras, caldo remanescente, e o caldo extraído que por sua vez, conforme descreve a literatura (HONIG, 1953; MEAD e CHEN, 1977; MEAD, 1963, COPERSUCAR, 1987; CLARKE, 1988), possui uma composição básica descrita na tabela 2.

Comumente são denominados de não-açúcares, todo aqueles compostos presentes no caldo que não são sacarose, glicose e frutose. A natureza dos não-açúcares é significativamente importante para se distinguir usinas de diferentes regiões. Deve-se ressaltar que além das substâncias descritas, o caldo oriundo do processo de extração contém outras impurezas normalmente em suspensão, como finas partículas de bagaço (bagacilho), terra (argila e areia) e ar dissolvido no caldo e ligado às partículas de bagacilho.

Tabela 2: Composição dos caldos de cana-de-açúcar

Constituintes do Caldo	% Sólidos Solúveis
1. Açúcares	75 a 93
1.1. Sacarose	70 a 91
1.2. Glicose	2 a 4
1.3. Frutose	2 a 4
2. Sais	3 a 5
3. Ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
4. Ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
4.1. Ácidos carboxílicos	1,1 a 3,0
4.2. Aminoácidos	0,5 a 2,5
5. Proteínas	0,5 a 0,6
6. Amido	0,001 a 0,05
7. Gomas	0,3 a 0,6
8. Ceras e graxas	0,05 a 0,15
9. Corantes e outros	3,0 a 5,0

2.3. Propriedades e reações envolvendo os principais constituintes do caldo de cana-de-açúcar

As principais reações envolvendo os componentes do caldo estão muito bem descritas na literatura (HONIG, 1953; MEADE e CHEN, 1977; MEADE, 1963; CLARKE, 1988; GODSHALL et al., 1987, 1988) e são sumarizadas a seguir.

2.3.1. Sacarose

2.3.1.1. Decomposição em meio ácido

O principal componente constituinte do caldo, a sacarose, em meio ácido sofre um processo de hidrólise que obedece a uma reação de primeira ordem, resultando em açúcares redutores: glicose e frutose. Este processo é função do pH, temperatura, concentração de sacarose, presença de eletrólitos, entre outros. Em soluções fortemente ácidas os monossacarídeos resultantes da hidrólise da sacarose, sofrem decomposição a hidroxi-metil-furfural (HMF) e em seguida a ácidos orgânicos, predominantemente ácidos levulínico e fórmico, e posteriormente a gás carbônico.

2.3.1.2. Decomposição em meio alcalino

Em meio alcalino a molécula de sacarose é bem mais estável que em meio ácido, até temperaturas próximas a 80°C. Acima desta temperatura a sacarose se decompõe formando furfural, 5-hidroximetil-2-furfural, metil glioxil, gliceraldeído, dioxiacetona, acetona, ácido láctico, ácido trioxiglutarico e trioxibutírico, ácido acético, ácido fórmico, dióxido de carbono e outros. O ponto de maior estabilidade da sacarose é conseguido em pH entre 8,0 e 9,0, onde a concentração de íons hidrogênio, causadores da inversão e hidróxido agentes causadores da formação de cor, são relativamente baixas.

2.3.1.3. Decomposição térmica

A decomposição térmica da sacarose ocorre em temperaturas superiores a 140°C. Com o aquecimento por tempos mais longos há a formação de compostos amarelados e a formação de espuma, resultantes do desprendimento do gás carbônico e dos ácidos orgânicos. O aquecimento continuado da sacarose leva a perda de água de hidratação, rompimento da ligação glucosídea e em seguida a polimerização, levando a formação de compostos fortemente coloridos, de coloração escura, que são os termo-oligossacarídeos, comumente denominados de “caramelos”.

2.3.1.4. Degradação bioquímica

Inúmeros agentes bioquímicos podem degradar a sacarose presente no caldo, principalmente enzimas e microorganismos. A invertase, uma exo-enzima produzida por levedura, pode catalisar a hidrólise da sacarose a glicose e frutose, e metabolizar estes elementos. Alguns polissacarídeos podem ser formados através de reação bioquímica a partir da sacarose. Um dos mais importantes é a “goma dextrana”, altamente viscosa, produzida pelo *Leuconostoc mesenteroides*, *L. dextranicum* e *Betacoccus arabinosaceus*. A dextrana é um polissacarídeo, de cadeia longa, cujos monômeros contêm cinco moléculas de D-glucose ligados por ligação cruzada alfa 1-6. O caldo a temperatura ambiente, e pH próximo a 8,0 favorecem a produção de dextrana. A sacarose em condição que se encontra no caldo pode servir como fonte de substrato para uma infinidade de microorganismos que podem utilizá-la como fonte de energia no seu ciclo metabólico (HONIG, 1953; COPERSUCAR, 1987).

2.3.1.5. Derivados de sacarose

a) Hidratos de sacarose

Os hidratos de sacarose, reportados na literatura ocorrem normalmente a temperaturas muito baixas, no ponto de eutético, não sendo importantes para o processo convencional de fabricação de açúcar. YOUNG e JONES (1948) isolaram cristais de sacarose hemi-penta-hidratada a $-10,4^{\circ}\text{C}$ e hemi-hepta-hidratada a $-8,9^{\circ}\text{C}$;

b) Combinação de sacarose com sais

O principal efeito de sais em soluções de sacarose é a alteração da solubilidade, discutida posteriormente no item 2.3.7.

c) Formação de sacaratos

A formação de sacarato de metais alcalinos terrosos, ocorre quando uma solução de sacarose é colocada em contato com os hidróxidos dos metais. Como resultado pode se obter soluções opticamente claras, suspensões coloidais, gelatinosos ou precipitados cristalinos. Uma reação importante é a do óxido de cálcio com a sacarose para formar o sacarato de cálcio, freqüentemente utilizado no tratamento do caldo e que substitui, com vantagens, a calagem. A importância deste composto, está em aumentar a solubilidade do óxido de cálcio e assim sua reatividade. Os sacaratos podem ser mono, di ou tri-sacaratos dependendo da concentração dos reagentes e temperatura. Os dois primeiros diferem do último, por possuírem alta solubilidade em água a temperatura ambiente.

2.3.2. Açúcares redutores

Açúcares redutores (AR) ou açúcar invertido é o termo que se usa para designar a glicose (dextrose) e frutose (levulose). O termo origina-se na capacidade que estes monossacarídeos possuem de reduzirem o óxido de cobre. A principal influência dos açúcares redutores no processo de fabricação decorre dos efeitos causados pelos produtos advindos de sua decomposição e sua interferência negativa na cristalização. Em condições de elevada acidez e alcalinidade, se decompõem formando compostos altamente coloridos (itens 2.3.1.1 e 2.3.1.2) (HONIG, 1953; CLARKE, 1988; GODSHALL et al., 1987; GODSHALL et al., 1998; GODSHALL et al., 2000), sua presença na etapa de cristalização exerce influência na solubilidade da sacarose (VAVRINECZ, 1978,1979; BUBNIK e KADLEC, 1992 e 1996) e na morfologia final dos cristais de sacarose.

No processo de fabricação de açúcar é desejável que não sejam produzidos açúcares redutores e que os originalmente provenientes do caldo permaneçam o máximo possível inalterados (VAN DER POEL et al., 1998).

2.3.3. Ácidos orgânicos

O caldo de cana recém colhida apresenta um pH entre 5,0 e 5,6. Caldo de cana em processo de deterioração ou proveniente de canas queimadas podem apresentar acidez mais elevada. A acidez é decorrente da presença de ácidos orgânicos, dos quais merecem destaque os ácidos: aconítico, cítrico, málico, oxálico, glicólico, mesacônico, succínico, fumárico e serínico. Dos ácidos presentes o que aparece em maior quantidade é o ácido aconítico, que normalmente apresenta uma concentração de cerca de três vezes todos os demais juntos. A maioria destes ácidos e seus sais alcalinos, decorrentes da reação com leite de cal na calagem, são

solúveis em solução de sacarose. O principal efeito destes ácidos é competir com o ácido fosfórico na reação com a cal no tratamento químico do caldo e sua capacidade de tamponamento do meio, ocasionando consumo adicional de insumos. Na solubilidade e na cristalização da sacarose seu efeito está embutido no efeito causado pelos não açúcares.(HONIG, 1953; COPERSUCAR, 1987; VAN DER POEL et al., 1998).

2.3.4. Aminoácidos e proteínas

Os compostos nitrogenados estão presentes nas raízes, colmos, folhas e no caldo da cana, pois participam e promovem todo o ciclo vital da planta. Do ponto de vista tecnológico, a presença destes compostos exerce influência na clarificação, na formação de compostos coloridos, na centrifugação, na formação do cristal e na quantidade de açúcar recuperável.

As proteínas e aminoácidos são moléculas complexas de alto peso molecular, sendo a primeira constituída de unidades da última. São nucleoproteínas constituintes do DNA presente no núcleo das células vegetais e RNA presente no citoplasma das mesmas. Os principais aminoácidos presentes no caldo são o ácido aspártico, o ácido glutâmico, a serina, a glicina, a alanina, o ácido γ -aminobutírico, a lisina, a valina e leucina e seus isômeros ópticos. Embora em quantidade pequena no caldo, normalmente entre 0,5 e 2,5%, essas substâncias exercem efeitos importantes no processo de fabricação de açúcar. Na calagem e aquecimento parte das proteínas contidas no caldo são coaguladas e removidas juntamente com o lodo, entretanto, parte destas ainda permanece no caldo na forma coloidal. Essas partículas com dimensões coloidais, com grande área superficial, podem exercer forte influência na cristalização, funcionando como núcleos indesejáveis de formação de cristais (nucleação), afetando a velocidade de cristalização, além de aumentarem

a viscosidade da massa (licor-mãe), prejudicando o processo de recuperação de cristais na centrifugação (HONIG, 1953; VACCARI et al., 1993). A maior eficiência na remoção de proteínas ocorre para o caldo aquecido à cerca de 70°C e pH entre 7 e 8. Os aminoácidos em meio alcalino funcionam como catalisadores nas reações de decomposição de açúcares redutores (reação de Maillard), desencadeando a formação de compostos fortemente coloridos. HONIG (1953), baseado no trabalho de diversos pesquisadores (LAFAR, 1913; HERZEFELD, 1914; KOPFLER, 1936; HUCKER e BROOKS, 1942), sugere que uma remoção eficiente dos aminoácidos remanescentes no caldo só é conseguida através de resinas de troca iônica.

2.3.5. Ceras e graxas

As ceras e graxas estão presentes, na forma de uma fina película recobrendo toda a superfície exposta da cana-de-açúcar, no entanto apresentando-se em maior quantidade na região da casca dos colmos. Durante o processo de extração as ceras se desprendem da casca e são incorporadas ao caldo misto e bagaço. Dependendo da temperatura da água, maior ou menor quantidade de cera será incorporada ao caldo. As ceras apresentam ponto de fusão que pode variar entre 70 e 90 °C e são constituídas por uma mistura de ésteres, polialcóis de cadeia longa, ácidos livres e hidrocarbonetos. Entre as graxas se destacam o ácido oléico e linoleico, que compreende 50% dos ácidos e outros como: ácido caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico e etc. Estão presentes ainda ésteres de ácidos, polialcóis e fitoesteróides, como o policosanol e stigmaesterol e o campesterol. A maior parte das ceras permanece no bagaço e boa parte da quantidade presente no caldo, é removida no processo de clarificação, juntamente com a espuma e lodo nos decantadores. São encontradas em abundância na torta efluente do filtro rotativo, onde freqüentemente provocam problemas de impermeabilização do meio filtrante e

entupimento das telas (“enceramento”), prejudicando o processo de filtração (HONIG, 1953; COPERSUCAR, 1987).

2.3.6. Polissacarídeos e compostos coloridos

Os polissacarídeos são geralmente classificados como compostos de alto peso molecular, constituídos de unidades de monossacarídeos, que no caso de cana e beterraba se encontram na faixa de vários milhões de Daltons. Os polissacarídeos, com baixo peso molecular não são muito bem conhecidos, mas estão na faixa de 5.000 a 10.000 Daltons. A fração abaixo de 3.000 Daltons é denominada de oligossacarídeos. Os principais polissacarídeos presentes no processamento da cana-de-açúcar incluem dextranas, amido, polissacarídeos nativos da cana (ISP - “Indigenous Sugarcane Polysaccharide”), glucanas de Roberts, sarkaran, e possivelmente diversos outros (BLAKE e LITLEMORE, 1984; BLAKE e CLARKE, 1984; CLARKE et al., 1986). As dextranas produzidas por microorganismos e seu efeito no processamento do caldo foram discutidos no item 2.3.1.4. As pectinas são compostos coloidais gelatinosos presentes, principalmente, nas paredes celulares, e sua quantidade no caldo depende do processo de extração e temperatura. Quando presentes no xarope aumentam sensivelmente a solubilidade da sacarose na proporção de até 100 a 500 partes de sacarose por 100 g de água, por parte de pectina presente.(COPERSUCAR, 1987; HONIG, 1953; MEAD e CHEN, 1977). O amido vem recebendo especial atenção recentemente nas usinas brasileiras, devido a exigência de que, no açúcar para exportação (VHP e VVHP) o nível deve ser muito baixo para não causar transtornos no processo de filtração e refinação. O amido é um polissacarídeo de reserva na cana. Sua quantidade aumenta à medida que a cana amadurece e varia de variedade para variedade. Embora seja pouco solúvel em água na temperatura ambiente, acima de 70°C, torna-se solúvel incorporando-se ao caldo

na forma coloidal. No processo de clarificação, em que as temperaturas do processo são superiores a 95°C, apenas uma pequena parte do amido é removida. Nos casos em que o nível de amido no caldo clarificado é elevado, verifica-se que os cristais de sacarose deste obtidos através do processo convencional de cristalização, também possuem quantidades consideráveis de amido residual neles aderidos. Nesta situação é comum empregar a enzima α -amilase na evaporação para hidrolisar o amido e assim reduzir a sua presença nos cristais produzidos.

Os compostos coloridos presentes no caldo apresentam peso molecular que variam de 126 para hidroximetilfurfural até 1.000.000 Daltons. Uma grande quantidade de trabalhos tem sido feita no sentido de se elucidar a natureza dos corantes presentes na cana, particularmente os fenólicos ou os derivados da planta como: a clorofila, a antocianina, a xantofila, o caroteno e as sacaretinas. (FARBER e CARPENTER, 1971; SMITH e PATON, 1985). Outras categorias de corantes incluem as melanoidinas, as melaninas, os caramelos, e os produtos da degradação da frutose. A clorofila que é um pigmento de coloração verde, é o principal composto colorido originalmente presente no caldo. Devido sua baixa solubilidade em solução de sacarose é em grande parte precipitado no processo de clarificação do caldo. O mesmo ocorre com a xantofila e o caroteno, que são pigmentos de coloração amarelada. A antocianina, em solução alcalina apresenta uma coloração verde-escura, e por ser solúvel em água não é removida no processo de clarificação. A concentração de sacaretina depende da quantidade de bagacilho presente no caldo. Em condições ácidas é incolor e em condição alcalina amarelo brilhante. Os compostos polifenólicos (taninos) e amino-compostos dependendo do pH podem ser incolor ou de coloração escura, especialmente em meio alcalino e na presença de oxigênio ou na presença de íons ferro. Parte destes compostos são removidos no processo clarificação do caldo. A presença de amino-compostos, ácidos carboxílicos

associados à temperatura alta favorece a degradação dos açúcares redutores e a formação de termo-oligossacarídeos (“caramelos”) de coloração escura intensa.

Estudos conduzidos por MONTOVANI et al. (1986b), demonstraram que muitos compostos coloridos extrapolam a etapa de clarificação do caldo de cana, indo afetar o hábito cristalino dos cristais de sacarose, devido ao processo de oclusão em certas faces de crescimento do cristal. GODSHALL et al.(1987) caracterizaram os principais polissacarídeos presentes no caldo e quais destes compostos resistiram ao processo de clarificação e estavam presentes nos cristais de sacarose. Este assunto é mais profundamente examinado no item 2.5.7.

2.3.7. Sais inorgânicos

Os sais inorgânicos, originalmente, presentes no caldo em quantidades significativas são, em termos de cátions: potássio, cálcio, ferro, alumínio, sódio, magnésio, manganês, cobre, zinco, boro entre outros. Os principais ânions são os fosfatos, cloretos, sulfatos, nitratos, silicatos, oxalatos e outros. O potássio é o elemento que aparece em maior quantidade, constituindo cerca de 60% do total presente nas cinzas. Os sais inorgânicos exercem forte influência no processo de clarificação, na medida em que participam de várias reações no tratamento químico, alterando o ponto isoelétrico do caldo, removendo ou formando compostos coloridos; e nas etapas posteriores exercendo influência na solubilidade da sacarose, na velocidade de crescimento dos cristais e na esgotabilidade dos méis (VAN DER POEL et al., 1998).

2.4. Purificação do caldo

As principais etapas para a remoção de impurezas incorporadas ao caldo de cana (caldo misto), no processo de fabricação de açúcar, envolvem a sulfitação e fosfatação, calagem, clarificação e cristalização da sacarose. As operações que antecedem os tratamentos citados anteriormente e sucedem a extração podem ser resumidas em:

- a) Peneiramento do caldo para remoção de bagacilhos;
- b) Remoção de areia por processo de decantação (caixas de areia ou decantadores) ou hidrociclonagem;
- c) Pré-aquecimento do caldo até cerca de 40°C, antes da etapa de sulfitação.

2.4.1. Tratamento físico-químico do caldo

2.4.1.1. Objetivos da clarificação

O objetivo do processo de clarificação está em remover o máximo possível de impurezas presentes no caldo. Conforme já discutido, no item 2.3, as impurezas no caldo podem estar na forma solúvel, coloidal e insolúvel em suspensão. O processo consiste em promover a coagulação e floculação das partículas indesejáveis e subsequente separação. Normalmente este processo se dá aquecendo, corrigindo o pH, adicionando agentes coagulantes e floculantes e finalmente decantando. Todas estas operações devem ser feitas de modo a preservar a sacarose e os açúcares redutores presentes.

Os objetivos da clarificação residem em (COPERSUCAR, 1987):

- a) Promover a máxima eliminação de não-açúcares, materiais coloidais e compostos coloridos;

- b) Obter um caldo clarificado com um nível mínimo possível de turbidez, de modo a minimizar a formação de cor e a menor concentração possível dos agentes químicos utilizados;
- c) Maximizar a taxa de sedimentação;
- d) Obter um volume de lodo mínimo;
- e) Obter um caldo clarificado com pH adequado à preservação da sacarose e de modo a evitar a decomposição os açúcares redutores.

2.4.1.2. Reações envolvidas no processo de clarificação do caldo

Os objetivos do tratamento químico concordam em gênero e número com os objetivos da clarificação. Os agentes químicos empregados para realização da coagulação, floculação e posterior decantação no processo convencional de fabricação são: a cal (ou sacarato de cálcio), o ácido fosfórico, o dióxido de enxofre e um polieletrólito aniônico (agente floculante) normalmente uma poliacrilamida de alto peso molecular.

2.4.1.2.1. Tratamento com leite de cal

À adição da cal ao caldo dá-se o nome de calagem ou defecação. A cal, que é composta basicamente de hidróxido de cálcio, é o agente mais comumente utilizado na clarificação do caldo e atua removendo impurezas do caldo através de sua precipitação, ou adsorção nos coágulos formados. Normalmente é utilizada numa fração de 500 a 1000 g por tonelada de cana, de modo a obter-se um pH no caldo entre 7,0 e 7,5. Este processo está muito bem detalhado em HONIG (1953), mas de uma maneira geral, a cal atua neutralizando os ácidos orgânicos e os fosfatos presentes no caldo, que após o aquecimento levam à formação de um precipitado de composição complexa onde se encontram precipitados de fosfatos e

sais insolúveis (sulfatos, aconitatos, citratos, tartaratos, oxalatos e etc.) de cálcio, proteínas desnaturadas, parte de ceras e graxas, gomas entre outras. Embora diversas impurezas sejam precipitadas no processo de calagem, este não se demonstra efetivo na remoção de polissacarídeos e compostos coloridos. De fato, a cor caldo, muitas vezes é aumentada no processo de calagem ao invés de reduzida. Isto se dá primariamente devido a ação combinada dos complexos envolvendo os compostos de polifenólicos-ferro (ver item 2.3). Um mínimo de fosfato, no caldo, é requerido para que o processo de coagulação desse e remoção de cor se dê de maneira eficaz, a ação deste agente é discutida no próximo item.

2.4.1.2.2. Tratamento com ácido fosfórico

Normalmente são necessários níveis de P_2O_5 da ordem de 300 a 500 ppm para se conseguir níveis satisfatórios de remoção de cor no tratamento do caldo. Variedades de cana que possuem níveis baixos de fósforo exigem a adição complementar do mesmo, que normalmente é efetuada adicionando-se ácido fosfórico antes da calagem (HONIG, 1953; COPERSUCAR, 1987). A adição de ácido fosfórico, e posterior neutralização com hidróxido de cálcio permitem a formação de fosfatos de cálcio, que além de agregar as impurezas, principalmente coloidais, permitem a adsorção de vários tipos de compostos coloridos. O teor de fosfatos no caldo clarificado depende do pH atingido na neutralização; se acima de 8,0 favorece maior solubilização de cálcio e fosfato no caldo clarificado, e favorecem a destruição de açúcares redutores. Portanto recomenda-se não ultrapassar a faixa de pH de 7,0 a 7,5. O tratamento combinado ácido fosfórico e calagem no tratamento do caldo de cana permitem a remoção da maioria dos compostos coloidais dos complexos de ferro-polifenólicos, que apresentam uma coloração verde amarronzada. Os níveis de remoção de cor alcançados são da ordem de 20 a 40% (SPENCER e MEAD, 1945).

2.4.1.2.3. Tratamento com dióxido de enxofre (sulfitação)

A sulfitação consiste em aplicar dióxido de enxofre na forma de gás em contato com o caldo de cana é, ainda, largamente empregada no Brasil na fabricação de açúcar cristal branco para consumo doméstico. Esta técnica foi muito difundida devido, principalmente, ao baixo custo do insumo enxofre que é queimado nos fornos para produção do dióxido de enxofre. Nas usinas brasileiras o sulfito é adicionado ao caldo misto até se obter um pH entre 4,0 e 4,5 (de 150 a 300 g de enxofre por tonelada de cana), sendo o caldo misto pré-aquecido a 40°C e em seguida enviado a calagem. A neutralização do caldo sulfitado conduz à formação de sulfito de cálcio que age adsorvendo compostos coloridos, bem como outras impurezas. O sulfito também atua na descoloração temporária de alguns elementos, provavelmente devido à combinação do SO₂ com os açúcares redutores presentes, bloqueando o grupo funcional carbonila, impedindo a formação de oligossacarídeos coloridos (caramelos) (HONIG, 1953). De acordo com SPENCER e MEADE (1945) a antocianina é também descolorada pela ação de sulfito. A sacaretina não é afetada pela sulfitação.

2.4.1.2.4. Tratamento com polieletrólito (agente floculante)

A ação do polieletrólito como agente floculante no tratamento do caldo está muita bem descrita em WAYMAN (1974), CHEN (1974) e BENNETT (1975).

Após o tratamento do caldo misto pela sulfitação, calagem, aquecimento, remoção do ar dissolvido, o caldo tratado recebe, então, a adição de 2 a 3 ppm de um polieletrólito dissolvido em água numa concentração de 0,1%. Nestas condições o caldo tratado, que se apresenta coagulado e com uma densidade de carga positiva, recebe a adição de um polieletrólito aniônico de cadeia longa, normalmente uma poliacrilamida, com peso molecular entre 18 e 25 milhões e um grau de hidrólise de 25 a 30%, sofre um rápido processo de floculação. Desta

forma, o polieletrólito age agrupando os coágulos em flocos maiores, e assim favorecendo o processo subsequente de decantação. O polieletrólito tem ainda um segundo efeito muito importante, que reside na remoção de bagacilhos em suspensão no caldo juntamente com o floco, através de um aprisionamento da partícula (“trap”) no seio do floco por um processo puramente mecânico, uma vez que estas partículas (fibras) não possuem carga. Essa ação combinada, permite altas velocidades de sedimentação da ordem de 20 a 40 cm/min, e a obtenção de um caldo clarificado de baixa turbidez, um lodo relativamente concentrado e adequado ao processo de filtração.

2.4.2. Remoção de polissacarídeos e compostos coloridos na fabricação de açúcar

BROUGHTON et al. (1987), estudaram os precursores de cor na fabricação do açúcar de beterraba dando ênfase à ação das enzimas sobre os compostos fenólicos. GROSS e COOMBS (1976), WRINSTON-OLSEN, et al. (1979), MAURANDI (1988) e RHINIFELD et al. (1984) em seus estudos deram ênfase à ação das enzimas sobre os compostos fenólicos, no desenvolvimento de cor na estocagem do açúcar. SHORE et al. (1984) e MONTOVANI et al. (1986b) estudaram a distribuição de cor nos cristais de sacarose. Recentemente, GODSHALL e BAUNSGAARD (2000) chegaram a um bom entendimento das diferenças de comportamento na transferência de cor entre o xarope e o cristal no caso da cana e da beterraba.

Em trabalhos recentes, verificou-se que os compostos de alto peso molecular, presentes no caldo, têm uma grande tendência a migrarem para os cristais, exercendo um efeito negativo no processo de refinação (TU, et al., 1977, GODSHALL et al., 1987; LINDEMAN e O’SHEA, 2001). Segundo BROUGHTON et al. (1986), os pesos moleculares dos corantes, para a beterraba, estão na faixa de

5.000 a 40.000 Daltons e no caso da cana-de-açúcar, segundo GODSHALL et al. (1988) entre 30.000 e 1.000.000 Daltons.

Os polissacarídeos predominantes na beterraba são as pectinas, presentes numa fração mássica que vai de 1 a 2%, e que são na sua maioria degradados ou removidos ao longo do processo de fabricação de açúcar (VOGEL e SCHIWECK, 1988). Uma gama de outros polissacarídeos como “galactan” e “araban”, hemi-celuloses solúveis também estão presentes no processamento da beterraba (CLARKE et al., 1991).

CURTOIS (2001) em seu estudo destaca a importância dos compostos de alto peso molecular no processamento de açúcar, especialmente na transferência de cor do xarope para o cristal.

GODSHALL et al. (2002) comparam os efeitos das principais etapas de fabricação de açúcar a partir da cana-de-açúcar e da beterraba, na remoção de polissacarídeos e compostos coloridos. Os resultados são respectivamente apresentados nas tabelas 3 e 4. Dos compostos avaliados, em maior quantidade estão os corantes e polissacarídeos e em menor quantidade as proteínas, lignina solúvel, silicatos coloidais e possivelmente complexos de cálcio. Estes compostos de alto peso molecular afetam negativamente a produção de açúcar a medida que estão envolvidos na inclusão de cor nos cristais de sacarose, na formação de cor na estocagem, nos problemas de processamento e provocam a formação de turbidez e floco ácido em bebidas. Conforme se pode observar, originalmente o caldo extraído da cana contém muito mais agentes coloridos e polissacarídeos que o caldo de beterraba. Enquanto que a maioria dos corantes envolvidos no processamento da beterraba são formados durante o processo de fabricação de açúcar, os da cana-de-açúcar vêm junto com a planta, permanecendo praticamente inalterados ao longo do processo de fabricação. Por outro lado, os polissacarídeos

de cana possuem grande afinidade com a sacarose, tendendo a permanecer em maior quantidade no cristal final.

A análise dos resultados apresentados com relação à remoção de polissacarídeos e compostos coloridos nos processos de fabricação de açúcar e beterraba permite afirmar que:

- a) Os polissacarídeos estão presentes na cana numa quantidade que é o dobro da quantidade presente na beterraba;
- b) Após o tratamento químico e clarificação os polissacarídeos são reduzidos em cerca de 77,4% para o caldo de beterraba, enquanto que para o caldo da cana remove-se apenas 41,5 %;
- c) A quantidade de polissacarídeos contidos no açúcar branco refinado, de cana, é 2,2 vezes maior que a contida no açúcar de beterraba;
- d) A cor do caldo misto de cana é cerca de 10 vezes maior que o da beterraba;
- e) No caso da cana e também da beterraba, praticamente, não há mudança no nível de polissacarídeos e da cor durante o tratamento do caldo e evaporação, sendo que mudança significativa só ocorre no processo de cristalização;
- f) A relação entre o nível de cor do xarope e do açúcar branco final, proporcionado pela cristalização, é de cerca de 14:1 para o caso da cana;
- g) O melaço de cana contém cerca de 2 vezes mais cor que o de beterraba;
- h) Durante a primeira carbonatação a cor sobe para 2145 UI (150%) abaixando em seguida para 1635 UI devido à formação de compostos oriundos da degradação alcalina; no caso da cana não há variações

significativas de pH para que ocorra degradação de açúcares redutores, (AR);

i) O nível de AR em cana é de cerca de 4,5% em peso, sendo 2% glicose e 2,5% frutose. Na beterraba é de 1,8% em peso, sendo 1,2% de glicose e 0,62% de frutose. No caso do processamento da cana quase todo o AR é preservado após a decantação, no caso da beterraba após o tratamento praticamente toda a frutose é destruída permanecendo a glicose inalterada.

Os autores finalmente concluem que, a cana originalmente possui uma quantidade significativamente maior de agentes coloridos e polissacarídeos do que a beterraba, o que explica em parte porque a eliminação de cor é muito mais alta no processamento da beterraba que da cana. Na beterraba a redução de cor do caldo em relação ao açúcar refinado é de 100:1 e na cana 10:1. A eliminação de polissacarídeos do caldo clarificado até o açúcar é de 12:1 em beterraba e 6:1 em cana, duas vezes maior para o caso da beterraba.

Os polissacarídeos de cana e beterraba são arabino-galactanas, porém de natureza diferenciada, sendo que os da cana possuem muito maior afinidade com a sacarose que aqueles presentes na beterraba, e na grande maioria são proveniente da cana. Os elementos coloridos e polissacarídeos resultantes do processamento da beterraba são na sua maioria formados no processo, pela degradação alcalina de frutose, possuem baixo peso molecular e são de mais fácil eliminação.

Tabela 3: Polissacarídeos no processamento da cana e da beterraba (valores representativos)

<i>Amostra / Processo</i>	<i>Beterraba</i>	<i>Cana-de-açúcar</i>
Caldo misto / Caldo bruto	4.067	8.237
Caldo afinado/ Caldo clarificado	918	4.812
Caldo concentrado/ Xarope	932	4.148
Açúcar bruto (cana)	--	712
Açúcar branco refinado	77	169
Melaço	4.518	18.411

Tabela 4: Cor no processamento da cana e da beterraba (valores representativos)

<i>Amostra / Processo</i>	<i>Beterraba</i>	<i>Cana-de-açúcar</i>
Caldo misto / Caldo bruto	14.057	14.848
Caldo afinado/Caldo clarificado	1.373	14.388
Caldo concentrado/ xarope	1.635	14.131
Açúcar bruto (cana)	--	1.005
Açúcar branco refinado	23	20
Melaço	37.038	81.298

2.4.3. Recentes desenvolvimentos na purificação do caldo

Diversas alternativas vem sendo propostas para substituir o processo convencional de purificação dos caldos de cana-de-açúcar de beterraba, tendo em vista a redução dos efluentes, a minimização do consumo de energia, a simplificação dos equipamentos e melhora dos rendimentos. Há alternativas no campo da micro, ultra e nanofiltração; na purificação por resinas de troca iônica e até mesmo por cromatografia. Por outro lado aparecem idéias como a de utilizar a técnica de cristalização por resfriamento para se obter açúcar diretamente do caldo misto sem tratamento, ou promover o refino do açúcar em substituição às técnicas convencionalmente aplicadas. De todas as técnicas propostas atualmente, as descritas primeiramente apresentam investimentos e custos de manutenção relativamente altos, são de difícil implantação tendo em vista os preços atualmente praticados no mercado internacional da commodity, açúcar. Por outro lado, a técnica de cristalização por resfriamento descrita, parece possuir um bom potencial de implementação a curto-médio prazo. Nos itens abaixo são apresentadas as descrições sumárias das novas propostas, e no item 2.8 é discutido, com maior detalhe, a técnica de cristalização por resfriamento para obtenção de açúcar direto do caldo misto sem tratamento, ou para refino de açúcar, partindo-se de açúcar cristal bruto.

2.4.3.1. Membranas

A utilização de membranas na indústria açucareira vem sendo cogitada nas últimas décadas. Embora muitos experimentos tenham sido feito em pequena escala, os resultados para aplicação em larga escala não são muito animadores. Os métodos de filtração por membrana, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e hiperfiltração (osmose reversa) continuam sendo usados somente

experimentalmente. O que se tem notícia é de apenas uma unidade comercial utilizando eletrodíálise em uma refinaria de açúcar no Japão (VAN DER POEL et al., 1998). A principal razão de estas tecnologias alternativas permanecerem no estágio experimental decorre, provavelmente, dos altos custos de investimentos requeridos e incertezas com relação à vida útil das mesmas. Maiores detalhes sobre estas tecnologias podem ser encontrados em VAN DER POEL et al. (1998).

2.4.3.2. Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são comumente utilizadas no refino de açúcar. O maior problema envolvendo esta tecnologia é a quantidade de efluentes gerados no processo de regeneração, que contém altas concentrações de sódio, cloretos, hidróxidos e resíduos orgânicos. Na fabricação de açúcar refinado esta alternativa vem sendo avaliada para ser utilizada em complementação a sulfitação e carbonatação na refinaria de Malelane, na África do Sul. Na década de sessenta foram instaladas na Alemanha várias unidades para abrandamento de caldo carbonatado filtrado. Desde a década de noventa a DSM, a Netherlands, e diversas usinas de açúcar vêm utilizando esta tecnologia para descalcificação (abrandamento) do caldo filtrado, efluente da carbonatação. Uma extensa revisão sobre o assunto é apresentada por LANCRENON e HERVÉ (1988) e SHORE et al. (1990).

2.4.3.3. Separação cromatográfica

A separação cromatográfica vem sendo aplicada há algumas décadas na separação de frutose e glucose no processo de produção de HFCS (“High Fructose Corn Syrup”) nos Estados Unidos. Na fabricação de açúcar esta técnica vem sendo testada, em escala piloto, pela Amalgamated Research Inc. para remoção de

impurezas do caldo clarificado, que é previamente filtrado, abrandado em resinas de troca iônica e concentrado. Por este processo podem ser removidas impurezas como sais inorgânicos, açúcares invertidos, vários componentes de baixo peso molecular e substâncias coloridas, produzindo-se açúcar refinado de cana ou beterraba. Diversas companhias oferecem esta tecnologia, entre estas a Applexion e Netherlands. Uma revisão mais completa sobre o assunto pode ser encontrada em SASKA e BUBNIK (1999) e BUBNIK et al. (2002). A utilização de separação cromatográfica associada à cristalização por resfriamento pode ser vista com maiores detalhes em VACCARI et al. (2001) e VACCARI et al. (2003).

2.5. Processo convencional de produção de açúcar cristal bruto

O açúcar cristal branco do tipo 1 a 4, normalmente se destina ao mercado nacional, quer para consumo direto, uso industrial, ou para refinamento para produção de açúcar amorfo, líquido, ou granulado. Até pouco tempo o açúcar exportado era o açúcar tipo demerara, que hoje se encontra numa versão muito mais melhorada na forma dita VHP e VVHP. As especificações destes produtos são apresentadas na tabela 5.

2.5.1. Processo convencional de produção de açúcar cristal branco

O processo convencional de produção de açúcar a partir de cana-de-açúcar está muito bem descrito na literatura em HONIG (1953), HUGOT (1969), MEADE & CHEN (1977), MEADE (1963) e VAN DER POEL et al. (1998). As variações existentes no processo convencional de produção de açúcar branco de cana-de-açúcar no Brasil e no mundo são poucas. A menos de pequenas variações, inerentes à produção de alguns tipos especiais de açúcar, as operações unitárias são aquelas descritas na figura 1 e 2. A cana colhida manualmente ou mecanicamente é encaminhada à indústria, onde é limpa (via seca ou úmida),

passa por um processo de preparo onde é picada e desfibrada, é alimentada na extração que pode ser efetuada em moendas de múltiplos estágios em contracorrente (normalmente 4 a 6), onde recebe a adição de água no último estágio, que pode ser em difusores, de uso pouco comum no Brasil. Desse processo inicial resulta o bagaço que é enviado para queima em caldeiras (de média ou alta pressão) para geração de vapor e energia elétrica, e o caldo misto, que é enviado ao tratamento para a fabricação de açúcar e álcool. Nas usinas anexas, que são objeto deste estudo, em média o equivalente a cerca de 48 % da cana processada é encaminhado à fabricação de açúcar e 52% à de álcool. O caldo destinado à fabricação de álcool passa por um tratamento físico-químico específico e é enviado para as dornas de fermentação, juntamente com o mel final esgotado (licor-mãe) proveniente da fabricação de açúcar. O caldo misto destinado à fabricação de açúcar passa pela operação de separação do bagacilho em peneiras tipo “cush-cush” (ou peneiras rotativas), é aquecido até cerca de 40 °C e é encaminhado à sulfitação (normalmente em colunas ou hidrojatores) onde, mediante a adição de dióxido de enxofre resultante da queima do enxofre nos fornos, tem seu pH abaixado para cerca de 4,0 a 4,5. Após a sulfitação o caldo recebe a adição do leite de cal (ou sacarato de cálcio) onde o pH é elevado até cerca de 7,0 a 7,2. O caldo caleado (ou dosado) é então aquecido até cerca de 105°C, passando em seguida por um processo de vaporização (“balão de flash”) para remoção de gases dissolvidos, recebe a adição de um agente floculante (normalmente um polieletrólito de poliacrilamida) e é então submetido à decantação em decantadores estáticos (com ou sem bandejas). Esta operação também é comumente chamada de clarificação. Do processo de clarificação resultam duas correntes: uma de lodo e uma outra que é o caldo clarificado. O lodo após receber a adição de bagacilho (um tipo de “meio filtrante natural”) recebe a adição do leite de cal e eventualmente polieletrólito, é então filtrado em filtros rotativos a vácuo ou tipo “belt press”,

gerando-se desta forma a torta de filtro, que é encaminhada à lavoura e o caldo filtrado, que é re-enviado ao processo. O caldo clarificado obtido é encaminhado para a evaporação em evaporadores de múltiplos efeitos a vácuo (normalmente evaporadores tipo Robert de 4 ou 5 estágios), gerando-se um caldo concentrado, denominado xarope, com uma concentração de cerca de 65 ° Brix. No primeiro estágio de evaporação, normalmente denominado de pré-evaporação, efetua-se uma sangria de vapor (V_1) utilizado nas operações de evapo-cristalização, aquecimento do caldo misto e destilação na fabricação de álcool. O xarope obtido na evaporação é encaminhado à etapa posterior de cristalização, que é efetuada em evapo-cristalizadores tipo calandra a vácuo em sistemas de duas ou três “massas” (ver os esquemas de cristalização, figura 2). Normalmente o processo de cristalização leva de 3 a 5 horas (ver esquema gráfico de cristalização descontínua figura 3), e a massa de cristais assim obtida é encaminhada a cristalizadores horizontais dotados de camisa de resfriamento até a temperatura ambiente. A massa final é então submetida a um ciclo de centrifugação, em centrífugas de cesto, onde os cristais são lavados mediante aplicação de água e vapor e então encaminhados à secagem e ensaque. O mel (licor-mãe) obtido na centrifugação é reutilizado nos cozimentos para obtenção dos açúcares de segunda e, eventualmente, terceira, que são também recirculados no processo de fabricação do açúcar de primeira. Os tipos de açúcar produzidos para atender o mercado nacional e externo, e suas especificações são apresentados na tabela 5.

2.5.2. Processo de produção de açúcar VHP e VVHP

O processo de produção de VHP, é praticamente o mesmo que o utilizado na produção do açúcar convencional, com a diferença que na produção de VHP, não é utilizado processo de sulfitação. No processo de produção de VVHP, além de não ser utilizado 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 dextrana respectivamente, quando necessário.

Tabela 5: Especificação de açúcar – safra 04/05 – (COPERSUCAR, 2004)

Características	Unidade		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	VVHP
Cor ICUMSA	UI	máx.	100	150	200	480	500
Resíduos insolúveis (comparativo)	1 a 10	máx.	5	5	9		
Pontos pretos	nro/ 100g	máx.	7	7	15		
Partículas magnéticas	mg/kg	máx.	2	2	5		
Polarização	°Z	min.	99,8	99,7	99,7	99,5	99,6
Umidade	%	máx.	0,04	0,04	0,04	0,1	0,1
Cinzas	%	máx.	0,04	0,05	0,07	0,1	
Sulfito	mg/kg		15	15	15	20	< 1
Dextrana	mg/kg	máx.		150			
Amido	mg/kg	máx.					
Dextrana + Amido	mg/kg	máx.					
Turbidez	NTU	máx.		20	20		
Resíduos insolúveis grav.	mg/kg	máx.					250
Aparência			Cristal branco, sem empedramento.				
Sabor			Doce característico				
Odor			Característico, sem odor desagradável.				

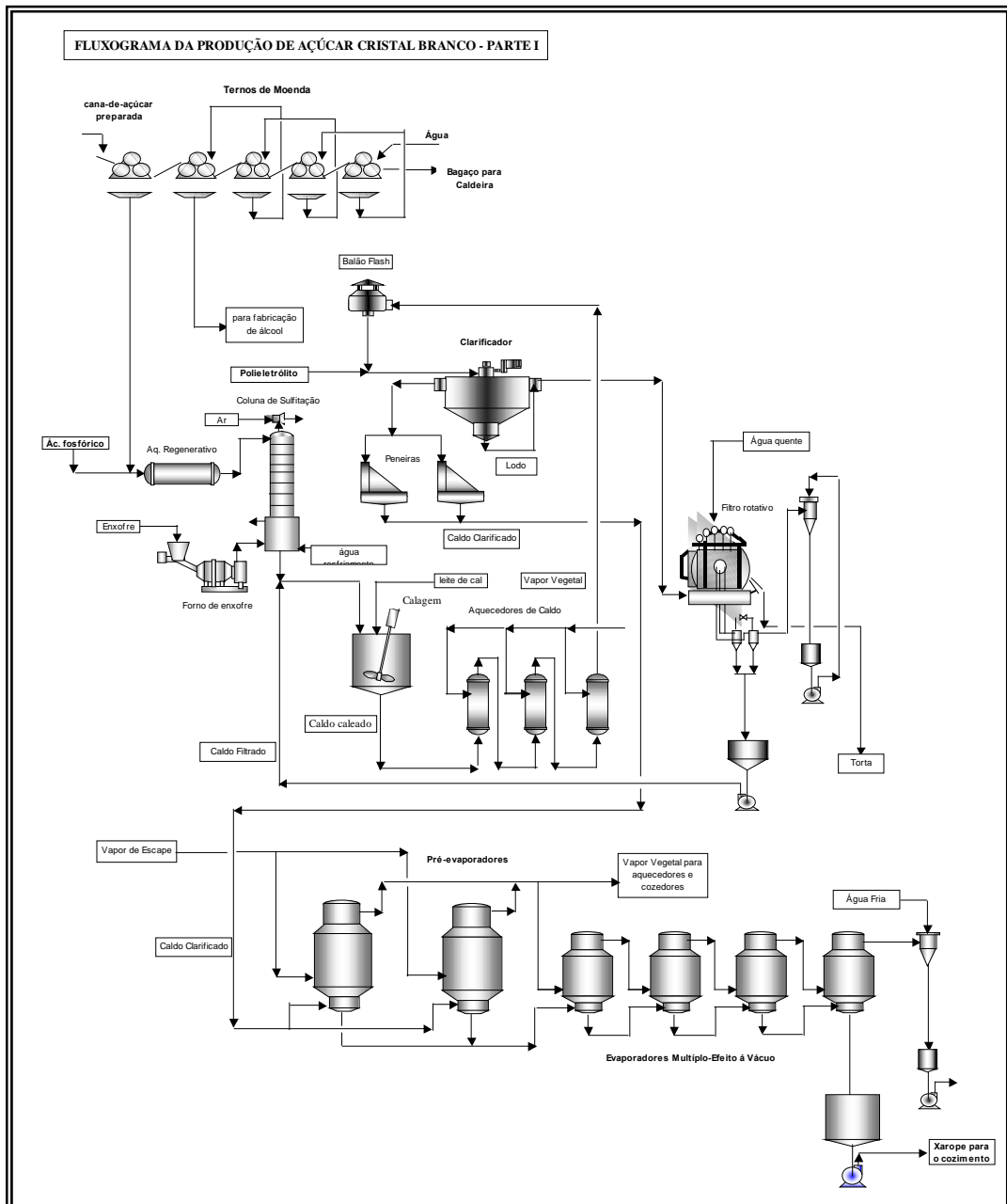


Figura 1: Fluxograma do processo convencional de fabricação de açúcar - Parte I

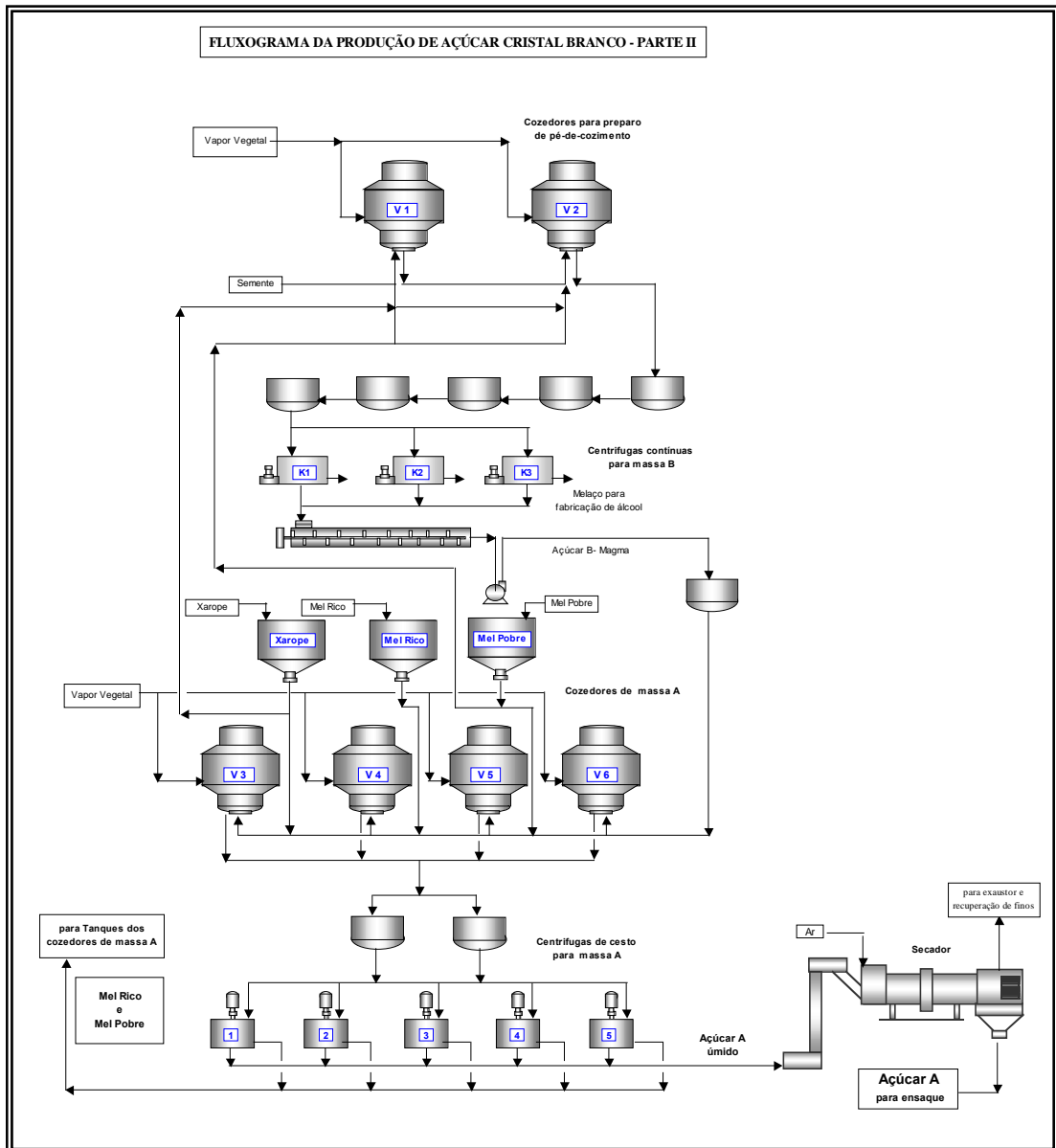


Figura 2: Fluxograma do processo convencional de fabricação de açúcar – Parte II

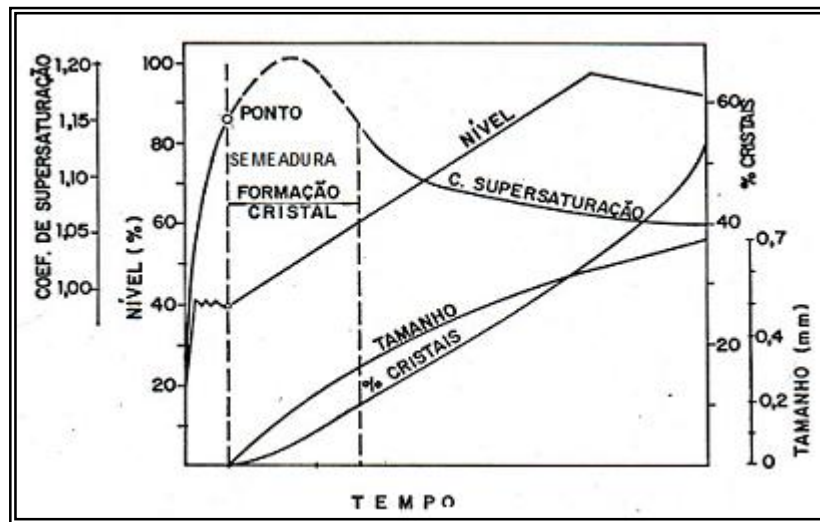


Figura 3: Ilustração gráfica do processo de cristalização de açúcar por evaporação do solvente – processo convencional de fabricação de açúcar

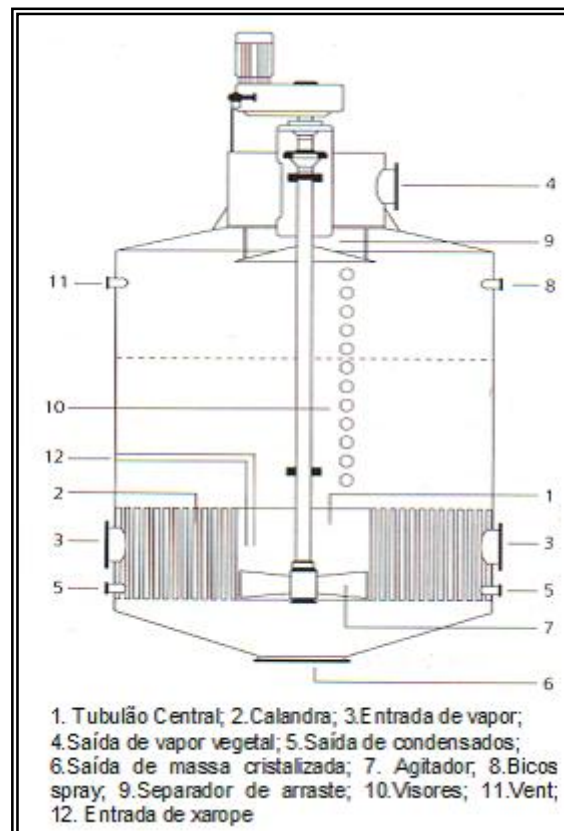


Figura 4: Cristalizador agitado batelada

2.6. Cristalização de sacarose

Neste capítulo são apresentados os princípios teóricos básicos referentes à cristalização da sacarose pura, e os principais fatores que exercem influência alterando o comportamento do sistema sacarose-água.

2.6.1. Princípios teóricos

2.6.1.1. Solução pura

2.6.1.1.1. Solubilidade da sacarose em água

A estrutura molecular da sacarose em água pode ser representada de acordo como figura 5. A molécula de sacarose contém oito grupos hidroxilas: dos quais três deles (MATHLOUTHI, 1981) podem formar pontes de hidrogênio intramolecular e os cinco grupos hidroxilas restantes podem formar pontes de hidrogênio intermolecular (ALLEN et al., 1974; AQUILANO et al., 1983; MANTOVANI et al., 1983), sendo estes últimos os responsáveis pela formação dos “clusters” que darão origem aos cristais no processo de cristalização ou pela solvatação no processo de dissolução.

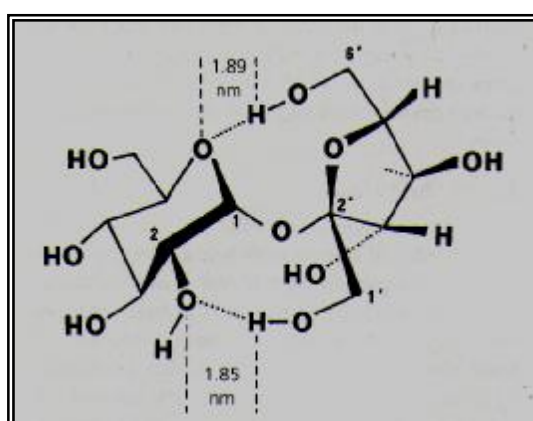


Figura 5: Representação esquemática da molécula de sacarose (LICHTENHALER et al., 1991)

A alta solubilidade da sacarose em água pode ser explicada pela grande possibilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de sacarose e água. Em soluções diluídas há suficiente quantidade de moléculas de água para formarem pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila da sacarose, o que torna essas unidades solvatadas praticamente independentes, possibilitando formar o que SCHIELIEPHAKE (1963) denomina “estruturas hidratadas” ou “clusters”. Em soluções concentradas não há suficiente quantidade de moléculas de água para se ligarem a todos os grupos hidroxila, o que dá origem à agregação entre moléculas de sacarose. Essa agregação pode continuar a medida em que a concentração aumenta, a ponto de formar um pequeno núcleo composto de algumas moléculas de sacarose agrupadas. Segundo VAN HOOK (1959) para soluções de sacarose pura são necessários o agrupamento de cerca de 80 moléculas de sacarose, o que corresponde a um raio crítico de 190 nm, para que o núcleo se forme e sobreviva.

2.6.1.1.2. Coeficientes de solubilidade, saturação e supersaturação

As seguintes terminologias são utilizadas são utilizadas para definir o estado da solução com respeito às propriedades na cristalização:

Coeficiente de solubilidade, $q_{\text{sat},p}$: é definido como a fração mássica de sacarose em água pura, saturada a uma determinada temperatura. Indica quantos gramas de sacarose podem ser dissolvidas em 1 grama de água pura a uma determinada temperatura T.

$$q_{\text{sat}, p} = (W_s / W_w)_{\text{sat}, p} \quad (2.6.1)$$

Coeficiente de saturação, y_{sat} : é definido como a relação entre o coeficiente de saturação da solução contendo impurezas e o coeficiente de saturação da solução pura:

$$y_{\text{sat}} = (w_s/w_w)_{\text{sat}, i} / (w_s/w_w)_{\text{sat}, i} = (w_s/w_w)_{\text{sat}, i} / q_{\text{sat}, p} = q_{\text{sat}, i} / q_{\text{sat}, p} \quad (2.6.2)$$

Coeficiente de supersaturação, y : é o resultado da divisão da fração mássica de sacarose em água pela concentração de saturação de sacarose, numa determinada temperatura:

$$y = (w_s/w_w) / (w_s/w_w)_{\text{sat}} \quad (2.6.3)$$

De acordo com recomendação da ICUMSA os coeficientes de supersaturação devem ser definidos para uma solução de idêntica relação “não sacarose / água”, (y_{NS}), que são genericamente definidos como y_p , para solução pura e y_q , para soluções de sacarose contendo impurezas.

Curvas de saturação e supersaturação: são gráficos típicos utilizados nos processos de cristalização de sacarose e são apresentado na figura 6. São normalmente plotados o coeficiente de solubilidade ($q_{\text{sat}, p} = (w_s / w_w)_{\text{sat}, p}$, correspondente a $y_p=1$) e os coeficientes de supersaturação ($y_p = 1,2$ e $1,3$) contra a temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Nesse gráfico são definidas duas zonas importantes, a zona subsaturada que se encontra definida na parte abaixo da curva de saturação ($y_p = 1$), e a zona supersaturada acima da curva de saturação que, por sua vez, se divide em três partes: uma zona metaestável, para $1,0 < y_p < 1,2$, uma zona intermediária, para $1,2 < y_p < 1,3$ e uma zona lábil, para $y_p > 1,3$. Partindo-se de uma solução subsaturada, pode-se atingir a supersaturação de três maneiras distintas: por resfriamento, por evaporação flash ou por evaporação isotérmica. VAN DER 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 para o procedimento escolhido para atingi-lo serão, de fundamental importância na condução e otimização dos processos de cristalização.

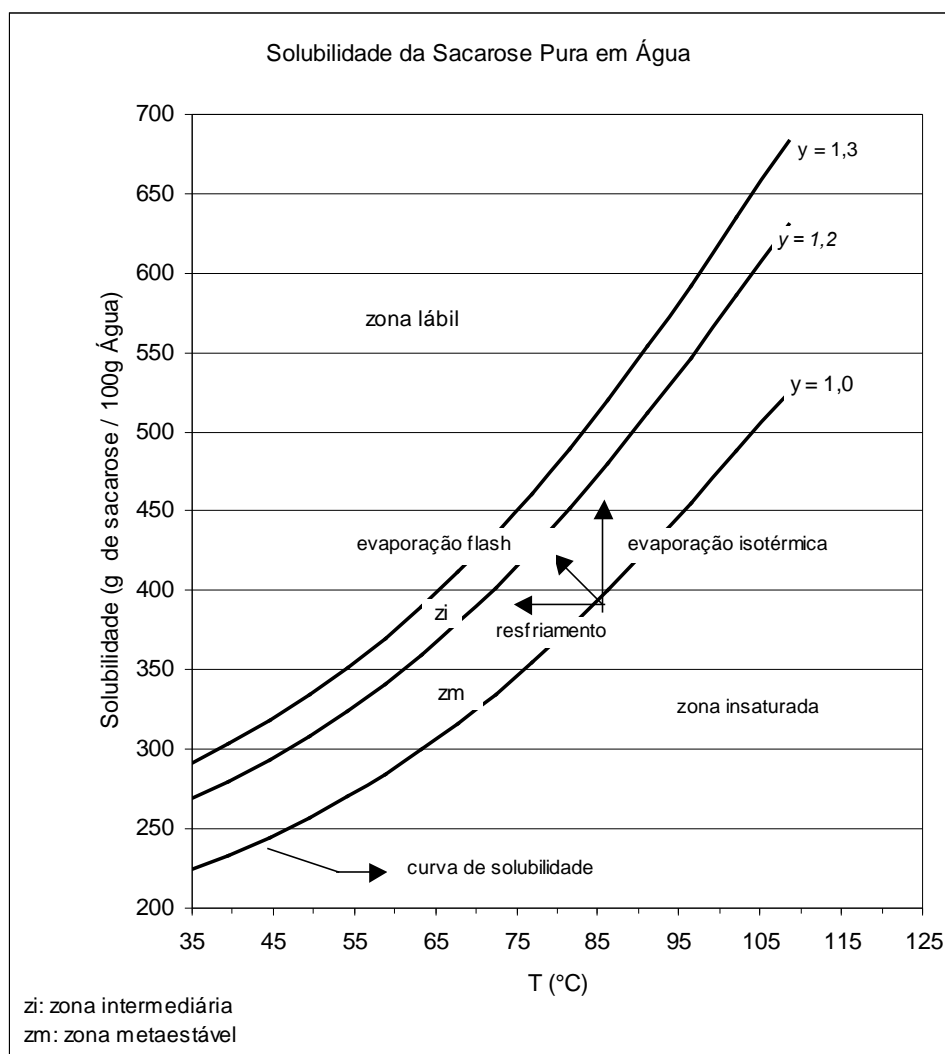


Figura 6: Curva de solubilidade da sacarose pura em água.

2.6.1.2. Nucleação

VAN DER POEL et al. (1998) definem a nucleação como sendo uma particular fase de transição em que um certo número de moléculas de soluto, neste

caso a sacarose pode se agregar de acordo com uma regra cristalográfica, para formar uma estrutura estável e ordenada.

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. Se a nucleação se dá em uma suspensão cristalina, esta é dita nucleação secundária. Parece provável que todas as nucleações ocorram simultaneamente, no entanto a nucleação secundária prevalece fortemente em cristalizadores, sendo que a nucleação primária é importante em elevadas saturações, como é o caso das precipitações, e em soluções muito puras.

2.6.1.2.1. Nucleação primária

VAN DER POEL et al. (1998) descreve a variação total de energia livre de Gibbs como composta da soma da variação de energia livre de superfície e de volume por:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{sup}} + \Delta G_{\text{v}} \quad (2.6.4)$$

Sendo a cristalização um processo exotérmico tem-se que:

$$\Delta G_{\text{sup}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad (2.6.5)$$

$$\Delta G_{\text{v}} = -N \cdot \Delta \mu \quad (2.6.6)$$

sendo

$$N \cdot V_M = 4 \cdot \pi \cdot r^3 / 3 \quad (2.6.7)$$

tem-se que:

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma - (4 \cdot \pi \cdot r^3 / 3 V_M) \cdot \Delta \mu \quad (2.6.8)$$

Agora derivando a equação da variação total de energia livre, tem-se que:

$$d(\Delta G)/dr = 8 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r - (4 \cdot \pi \cdot r^2 / V_M) \cdot \Delta \mu = 0 \quad (2.6.9)$$

Derivando-se pela segunda vez encontra-se que:

$$d^2(\Delta G)/dr^2 = -8 \cdot \pi \cdot \gamma < 0 \quad (\text{ponto de máximo}) \quad (2.6.10)$$

e portanto ΔG_{\max} ocorre onde $r = r_{\text{cr}}$, da (2.6.9) vem que $r_{\text{cr}} = 2 \cdot \gamma \cdot V_M / \Delta \mu$, que em (2.6.5) resulta:

$$\Delta G_{\text{cr}} = 16/3 \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \gamma^3 / (\Delta \mu)^2 \quad (2.6.11)$$

como $\Delta \mu = k \cdot T \cdot \ln y$ (ISTRANSKI E KAISCHEW, 1934 apud VAN DE POEL et al., 1998).

Onde k é a constante de Boltzmann, y coeficiente de saturação e T é a temperatura absoluta. Finalmente obtém-se que:

$$\Delta G_{\text{cr}} = 16/3 \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \gamma^3 / (k \cdot T)^2 \cdot (\ln y)^2 \quad (2.6.12)$$

Definindo-se um $\omega = 16/3 \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \gamma^3$, tem-se que:

$$\Delta G_{cr} = \omega / (k.T)^2 \cdot (\ln y)^2 \quad (2.6.13)$$

onde :

N: é o número de moléculas

r: é o raio do núcleo de cristalização

r_{cr} : é o raio crítico

V_M : volume da molécula

y: coeficiente de supersaturação

γ : energia específica de superfície

ΔG_{cr} : variação de energia livre para o valor crítico

ΔG_{sup} : variação da energia livre para criar um núcleo na superfície

ΔG_v : variação de energia livre liberada por uma molécula que migrou da solução para superfície cristalina.

$\Delta\mu$: diferença de potencial químico entre moléculas constituintes do cristal e em solução na interface do cristal

Uma representação esquemática do processo é ilustrada na figura 7.

O processo de cristalização ocorre espontaneamente, quando a energia livre ΔG decresce. Desta forma quando um agregado de moléculas alcança o tamanho $r > r_{cr}$, superando a barreira do ΔG_{cr} , haverá crescimento do núcleo e se $r < r_{crit}$ o núcleo cristalino se dissolverá.

A taxa de nucleação, J por unidade de volume, em regime estacionário escrita na forma da equação de Arrhenius é dada por:

$$J = dN/dt = A \cdot e^{(-\Delta G_{cr} / k.T)} = A \cdot e^{-\omega / (k.T)^3 \cdot (\ln y)^2} \quad (2.6.14)$$

A: constante de Arrhenius

$r_{cr} = 190 \text{ nm}$ (80 moléculas de sacarose – VAN HOOK, 1959)

Na equação (2.6.14) fica evidenciada a forte dependência da taxa de nucleação com relação à temperatura e coeficiente de supersaturação.

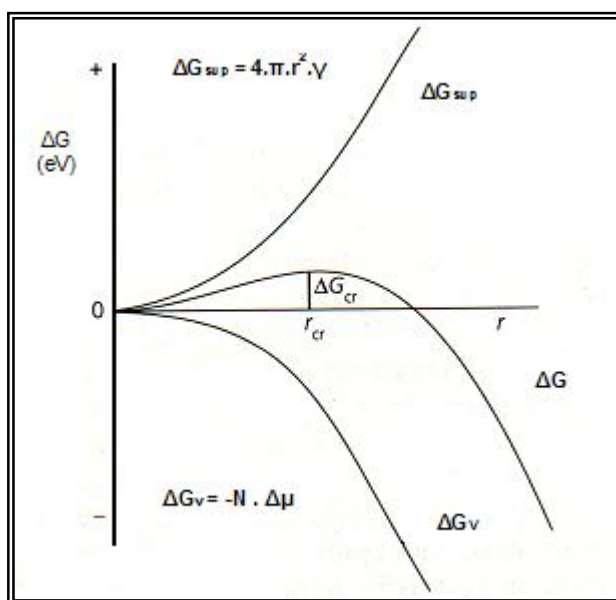


Figura 7: Diagrama esquemático da variação da energia livre de Gibbs no processo de nucleação.

2.6.1.2.1.1. Largura da zona metaestável

NÝVLT et al. (2001) descrevem a dependência positiva da solubilidade com temperatura para o sistema binário sólido-líquido com $dC_{eq}/dT > 0$. Tendo em mente a figura 8, partindo-se de um ponto A, localizado na região de solução subsaturada e procedendo-se um resfriamento a partir deste ponto, necessariamente se atingirá a curva de solubilidade num ponto B. Dando seqüência ao resfriamento haverá um ponto na região de supersaturação, cuja fronteira esta definida no ponto C, em que dar-se-á o início da nucleação, definindo a largura da

zona metaestável, a intersecção BC é denominado ΔT_{\max} . Neste ponto haverá uma correspondente supersaturação máxima atingida denominada ΔC_{\max} , que é a intersecção CD.

Essas duas grandezas se correlacionam através da relação:

$$\Delta C_{\max} = \Delta T_{\max} \cdot dC_{\text{eq}}/dT \quad (2.6.15)$$

NÝVLT et al. (2001) propõem dois métodos para se determinar a largura da zona metaestável:

Método politérmico: uma solução saturada com concentração C_{eq} é submetida a um resfriamento a uma taxa de resfriamento constante, V_R , até que se formem os primeiros cristais visíveis em um tempo definido como t_c . Estabelece-se dessa forma a dependência da largura da zona metaestável com a taxa de resfriamento. As equações referentes a esse método são apresentadas no item modelagem da cristalização (2.7)

Método isotérmico: para uma dada supersaturação da solução mede-se um tempo de indução t_N necessário para que os primeiros cristais visíveis apareçam. Estabelece-se desta forma a dependência do período de indução da nucleação com a supersaturação.

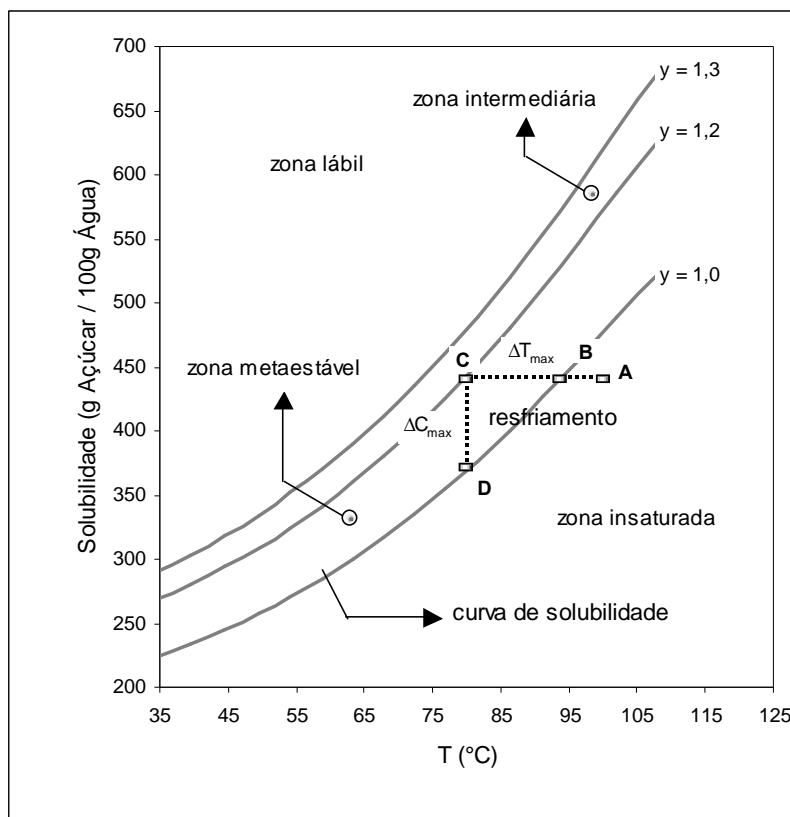


Figura 8: Largura da zona metaestável: definição do ΔT_{\max} e ΔC_{\max} .

Os fatores que afetam a largura da zona metaestável podem ser resumidos em:

Efeito da temperatura: o aumento da temperatura reduz a largura da zona metaestável, ΔC_{\max} de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta C_{\max}/C_{\text{eq}} = \exp(k_T/T^{2/3}) \quad (2.6.16)$$

onde k_T é uma constante.

Efeito da pureza da solução: dois tipos básicos de impurezas podem interferir na largura da zona metaestável, impurezas insolúveis que provocam efeito semelhante ao exercido pelo germen de cristalização, induzindo a nucleação e

impurezas solúveis que podem exercer influência no coeficiente de saturação ou viscosidade da solução. No item 2.4.2 é discutida a influência de impurezas, ditas não sacarose, na cinética de cristalização.

Efeito da história térmica da solução: NÝVLT et al. (2001) destacam a importância do efeito da história térmica na largura da zona metaestável. Observam que soluções mantidas por determinados períodos de tempo, normalmente horas, em temperaturas suficientemente acima de suas temperaturas de equilíbrio apresentavam zonas metaestáveis mais largas, ou seja, possuíam velocidades de nucleação menores quando comparadas a soluções cujas temperaturas não ultrapassam significativamente sua temperatura de saturação. O autor apresenta uma equação semi-empírica para expressar quantitativamente o fenômeno descrito:

$$\ln (C'_H / C'_o) = B (t_{ind}/t_{ind,o} - 1) \quad (2.6.17)$$

onde:

$$C'_H = C_H - (C_H - C'_o) \exp (-k_H t_H) \quad (2.6.18)$$

$$C'_o = C_o + (C'_H - C_o) \exp (-k_o t_{ind}) \quad (2.6.19)$$

e B, k_H e k_o : constantes;

C'_H : concentração efetiva da solução que sofreu sobre-aquecimento preliminar de T_H ;

C'_o : concentração efetiva da solução que não sofreu sobre-aquecimento preliminar além da temperatura de nucleação T_o ;

t_{ind} : tempo para indução da nucleação na solução que sofreu sobre-aquecimento até a temperatura T_H ;

$t_{ind,o}$: tempo de indução da nucleação para a solução que não sofreu sobre-aquecimento além da temperatura de nucleação T_o ;

t_H : tempo de sobre-aquecimento.

Efeito de ação mecânica na solução: a ação mecânica pode se dar através da agitação, vibração, impacto nas pás ou paredes e etc. Esta ação transfere energia mecânica para solução reduzindo a largura da zona metaestável. Verifica-se experimentalmente que soluções estagnadas possuem zona metaestável mais larga que soluções agitadas. O tempo de indução, t_{ind} bem como a supersaturação relativa, $S_{max} = C_{max}/C_{eq}$, diminuem com o aumento da intensidade de agitação até um certo limite, sem sofrer significativas alterações a partir deste limite. A equação que representa este efeito é dada por:

$$k_N = k_{N\infty} \exp[-\text{const}_1 (\Delta c) \exp(-\text{const}_2 \cdot n_m)] \quad (2.6.20)$$

onde,

Δc : diferença de concentração na vizinhança de um “cluster”, em um sistema praticamente constante;

n_m : rotação;

k_N : constante velocidade de nucleação em solução agitada com rotação n_m ;

$k_{N\infty}$: constante de velocidade de nucleação para uma solução intensamente agitada, com rotação superiores a n_m .

2.6.1.2.2. Nucleação secundária

NÝVLT et al. (2001) descrevem como principal causador da nucleação secundária, principalmente em reatores industriais, a ação inconteste da superfície cristalina, mesmo para baixas supersaturações. Estas ocorrem 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 e pode, também, ser consequência da desintegração de aglomerados de cristais formados em condição de supersaturação elevada. A nucleação por contato decorre, normalmente, de micro-atrito entre cristais que acabam por gerar novos núcleos e também decorrem do desprendimento por desgaste de dendritos eventualmente formados em altos níveis de supersaturação. Nesta 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. Finalmente a nucleação na camada intermediária decorre da ação de núcleos que se formam na camada líquida aderida à superfície do cristal. Nesta categoria se enquadra a nucleação vegetativa que diz respeito ao “cluster” ou blocos formados proximalmente 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.

2.6.1.3 Crescimento de cristais

O crescimento de cristais é um assunto bastante complexo, uma vez que o processo se dá na superfície de diferentes faces cristalinas e na interface cristal-solução. Diversas teorias são propostas e largamente discutidas na literatura especializada (BENNEMA, 1965; HARTMAN, 1973; CHERNOV, 1984; NÝVLT, 1982; NÝVLT et al., 1985; GARSIDE et al., 1991; MULLIN, 1993). Os modelos apresentados, de uma maneira geral, buscam definir a morfologia do cristal por meio da modelagem molecular, tomando por princípio a minimização da energia de formação das superfícies. Um sumário dos modelos é apresentado a seguir:

- a) Modelo de crescimento bidimensional (KOSSEL, 1934): considera uma superfície de crescimento simplificada, onde os diferentes tipos de sítios são representados por superfícies planas, degraus, saliências, bordas e superfícies vazias. Pelo modelo, uma unidade de crescimento aporta na superfície plana do cristal movendo-se até se encaixar em um sítio de crescimento (“kinks”), o processo se repete até o sítio de crescimento (“kinks”) ser preenchido e tornar-se um degrau (“step”), que migra, após sucessivos preenchimentos para uma superfície plana (“flat”) (figura 9).

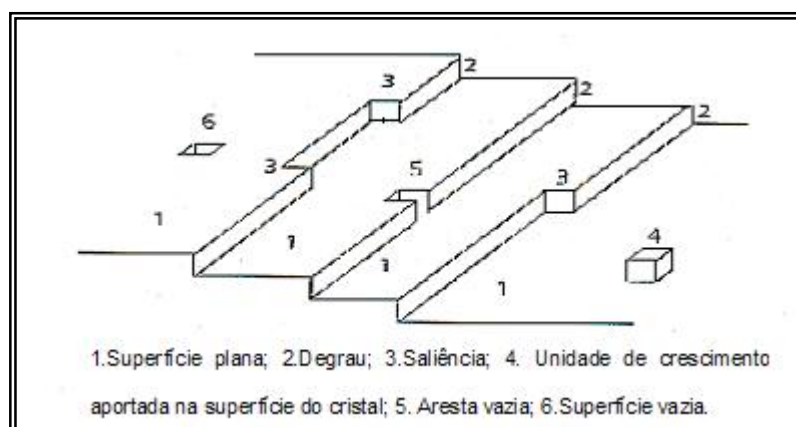


Figura 9: Desenho esquemático do modelo de crescimento bidimensional

b) Modelo BCF (Burton, Cabrera e Frank) (BURTON et al., 1951): também denominado modelo do crescimento rugoso (figura 10), define que para uma dada temperatura, existe uma supersaturação crítica, abaixo da qual o crescimento ocorre por faces planas, sendo a taxa de crescimento uma função parabólica da supersaturação e acima da qual o crescimento das faces é rugoso e a taxa de crescimento é linear com a supersaturação:

$$R = K \cdot (\sigma^2/\sigma_1) \cdot \tanh(\sigma^2/\sigma_1) \quad (2.6.21)$$

e $\sigma = 1 - y_p \quad (2.6.22)$

onde

K: constante para cada T;

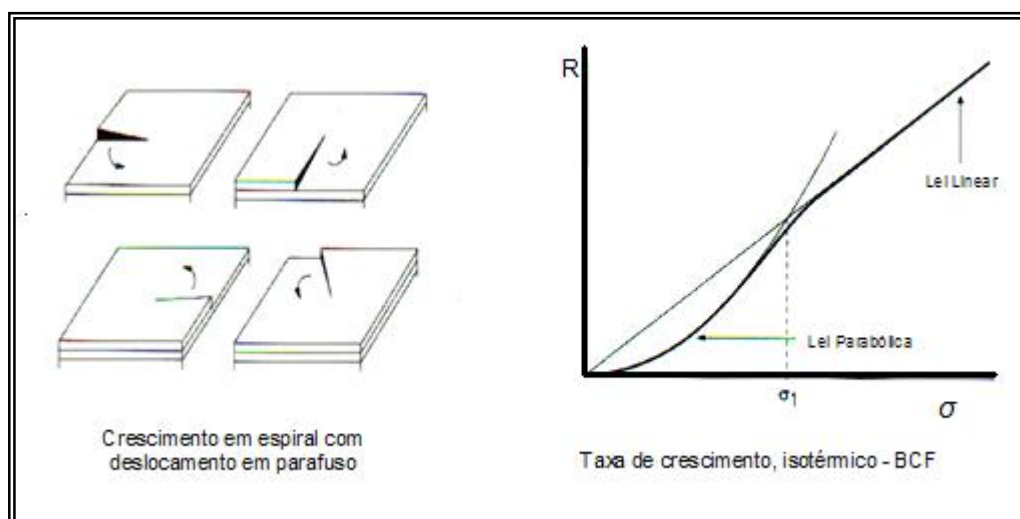


Figura 10: Modelo de crescimento BCF e gráfico da variação da taxa de crescimento de cristais

CHERNOV (1961) e GILMER et al. (1971) estudando, cuidadosamente, o assunto e considerando os vários estágios de difusão volumétrica, adsorção, difusão superficial e a borda de difusão obtiveram uma equação particularmente complexa. Parece que no caso da cristalização da sacarose há um trecho

exponencial entre a parte parabólica e linear da curva de crescimento de cristais, representada na Figura 11, que é correspondente a ocorrência da nucleação bi-dimensional, representada pelo modelo exponencial, conforme descreve a equação (2.6.14) (AQUILANO et al.,1990).

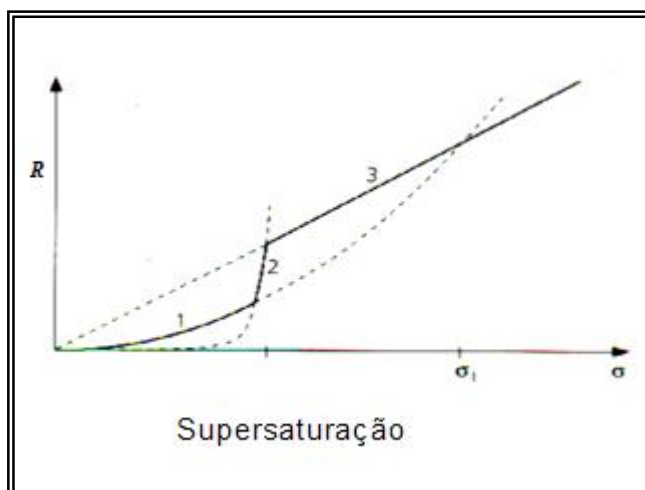


Figura 11: Modelo de crescimento de cristais de sacarose: trecho 1 – parabólico, trecho 2 – exponencial e trecho 3 - linear (AQUILANO et al.,1990)

c) Cadeia de Ligações Periódicas (ou Teoria PBCs, “Periodic Bond Chains”):este modelo estabelece uma relação entre a morfologia e a estrutura interna do cristal baseada em considerações estruturais e energia de ligação. O modelo assume que a energia de superfície está diretamente relacionada com energia de ligações químicas e 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 pelo 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. AQUILANO et al. (1983) (figuras 12) apresentam um exemplo de aplicação da teoria de PBCs aplicada a uma fatia de cristal de sacarose.

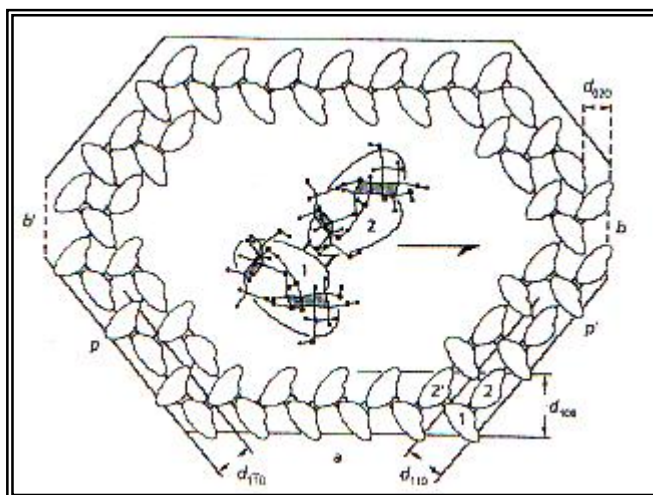


Figura 12: Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (AQUILANO et al., 1983)

HARTMAN e PERDOK (1955)- HP (esquema na figura 13), explicam com maior profundidade a teoria o crescimento morfológico dos cristais, baseando seus estudos das PBCs que se formam durante a cristalização. Com base nesta teoria classificam as faces cristalinas em três tipos: a face-F (“Flat”, lisa) com 2 ou mais PBCs, a 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 face F. Desta 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 por exemplo os não-açúcares.

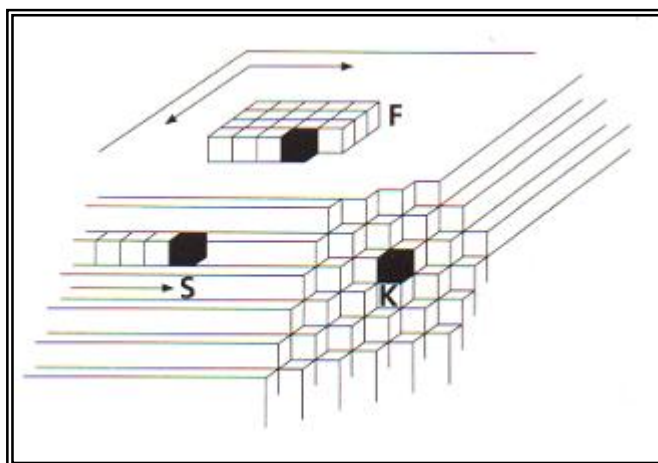


Figura 13: Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S , baseado no modelo de crescimento de cristais- PBCs.

d) Modelo BFDH (Bravis-Friedel-Donnary-Harker): este modelo desenvolvido no início do século XX, relaciona a forma do cristal com a geometria da estrutura básica, que esta relacionada às distâncias interplanares. As regras gerais consideram-nas submúltiplos das distâncias interplanares, devido à simetria dos grupos espaciais. De acordo com esta teoria a velocidade de crescimento de uma face é inversamente proporcional a sua distância interplanar, que é utilizada para minimizar a energia de superfície. O modelo não leva em consideração os tipos de ligação, ou as cargas locais, que podem afetar o crescimento cristalino (WIN & DOHERTY, 2000).

e) Energia de Ligação: neste modelo, o local onde o soluto vai ser incorporado depende da energia de ligação liberada pela molécula quando uma nova camada

deste é incorporada à superfície do cristal. De acordo com este modelo a velocidade de crescimento relativa de uma face é diretamente proporcional a energia de ligação. (WIN & DOHERTY, 2000)

f) Teoria da Difusão: esta teoria considera que a taxa de cristalização é regulada pelo processo de difusão das moléculas através da camada limite estagnante e o processo de reação corresponde à integração da molécula dentro da estrutura cristalina, através da camada de adsorção (ver modelo figura 14).

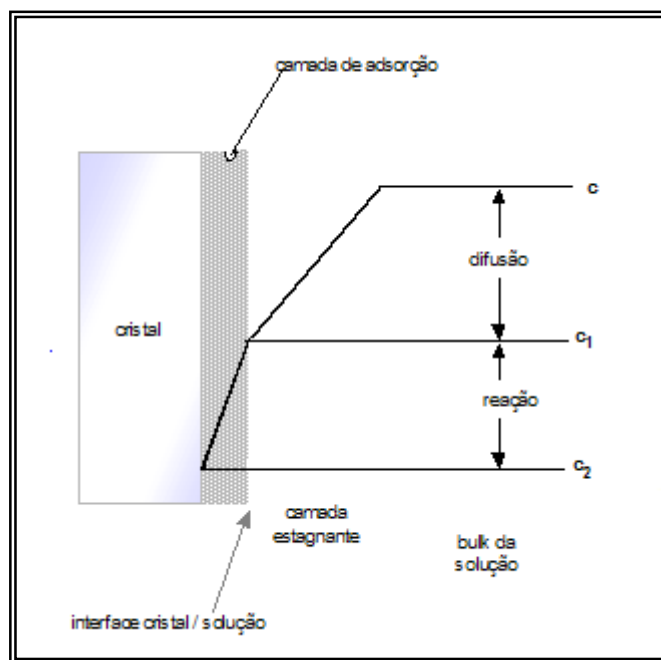


Figura 14: Representação esquemática do modelo difusional (MULLIN, 1972c)

Assim:

$$dm/dt = k_D \cdot A_c \cdot (c - c_1) \quad (\text{Difusão}) \quad (2.6.23)$$

$$dm/dt = k_R \cdot A \cdot (c_1 - c_2) \quad (\text{reação de superfície}) \quad (2.6.24)$$

A_c : área de superfície do cristal

c, c_1, c_2 : concentração “bulk”, concentração na interface cristal-solução e concentração de equilíbrio

m : massa

t : tempo

dm/dt : taxa de cristalização

k_D : constante difusão

k_R : constante da superfície de reação

Combinando as equações (2.6.23) e (2.6.24) e supondo que a equação (2.6.25) é de ordem 1:

$$dm/dt = k_G \cdot A \cdot (c - c_2)^n \quad (2.6.25)$$

onde

$$k_G = (k_D \cdot k_R) / (k_D + k_R) \quad (2.6.26)$$

e $n = 1$, para soluções de sacarose pura (VAN DER POEL et al., 1998), k_D e k_R variam dependendo das condições de cristalização, em especial da temperatura, agitação e da presença de não-açúcares. MULLIN (1972b) 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 for, maior é a movimentação do fluido ao redor dos cristais e menor será a espessura da camada limite laminar. A espessura da camada limite laminar pode ser avaliada pela equação (VAN DER POEL et al., 1998):

$$Sh = 2/3 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.6.27)$$

sendo que:

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

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

Número de Sherwood: ($Sh = l / \delta$)

A espessura da camada limite, ilustrada na figura 15, é dada por :

$$\delta = 3/2 \cdot l \cdot (v \cdot l \cdot \rho / \eta)^{-1/2} \cdot (\eta / \rho \cdot D)^{-1/3} \quad (2.6.28)$$

onde:

δ : espessura da camada limite

l: dimensão linear dos cristais

ρ : densidade da solução

v: velocidade relativa entre cristal e solução

η : viscosidade dinâmica

D: coeficiente de difusão



Figura 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 (BEDARIDA et al., 1988)

2.6.1.4. Morfologia dos cristais de sacarose

O hábito cristalino do cristal é definido pela taxa relativa de crescimento das diferentes faces, $h-k-l$ (HARTMAN e PERDOK, 1955). As taxas podem variar em função de diferentes parâmetros como a temperatura, a supersaturação e a presença de não-açúcares. BROWN e LEVY (1973) utilizando a técnica de difração de nêutrons tornaram possível diferenciar a estrutura das diferentes faces do cristal. Um estudo detalhado com relação aos cristais de sacarose é apresentado por KELLY e MAK (1975).

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. Este eixo coincide com o eixo-B, é polar, sendo que a extremidade definida pelo pólo esquerdo, tem diferentes propriedades físicas do pólo direito (figura 16, lado esquerdo). O comportamento diferenciado das faces e suas características peculiares são discutidos no item 2.6.1.3c. A morfologia normal do

crystal de sacarose crescido em solução pura é descrita na figura 16 (lado esquerdo), sendo a relação altura largura (c/b) é igual a 0,7. Na figura 16 (lado direito) é possível identificar as características das diferentes faces: normalmente a face-s não aparece na morfologia de crescimento do cristal e a face-d que pode ser estabilizada na presença de solvente (AQUILANO et al., 1986) exibe alta frequência de ocorrência.

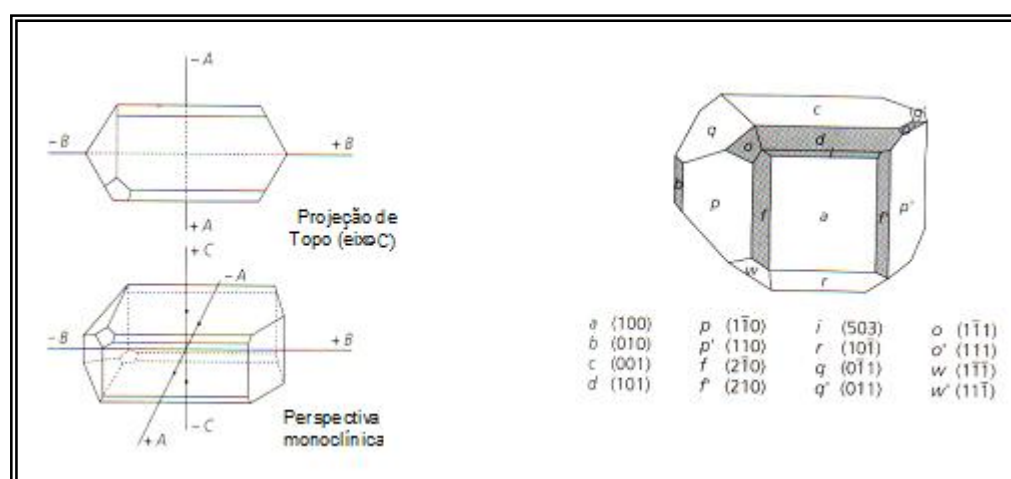


Figura 16: Morfologia do cristal de sacarose (COSSAIRT, 1982; MULLIN, 1972a; VAVRINECZ, 1965)

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 17.

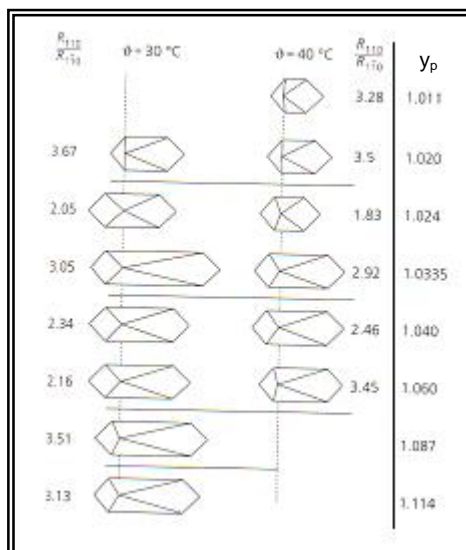


Figura 17: Efeito da temperatura e supersaturação na morfologia dos cristais
 AQUILANO et al. (1990)

SASKA (1990), baseado no emprego de superprogramas específicos de computador conseguiu simular as interações entre moléculas do solvente e superfície do cristal, o que contribuiu para o melhor entendimento do processo de cristalização.

2.6.1.5. Formação de cristais gêmeos e conglomerados

Os processos de formação de cristais gêmeos (figura 18) e aglomerados são bastante distintos (VAN DER POEL et al., 1998). Os conglomerados constituem-se de dois ou mais cristais crescendo juntos e obedecendo a uma orientação randômica. Dependem de fatores como agitação, tipo de sementeira, tamanho de cristais, taxa de crescimento, nucleação e supersaturação. A formação de conglomerados é discutida no item 2.6.5.

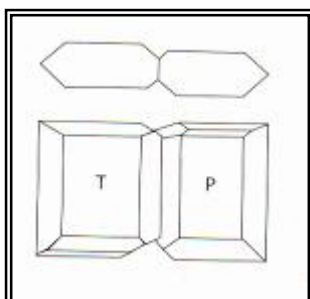


Figura 18: Cristais gêmeos tipo 1, de ocorrência mais comum na cristalização de sacarose

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 VAVRINECZ (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). VAVRINECZ (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. MONTOVANI et al. (1983), demonstraram que para solução de sacarose pura, somente os gêmeos do tipo 1 (mais comuns) são obtidos (figura 18), 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. No processo de formação de cristais gêmeos uma molécula de sacarose se junta a outra através do pólo esquerdo num caminho reverso, sendo que este processo se dá através do grupo hidroxila ligado ao carbono quatro na molécula de açúcar (ver figura 5). 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 (ver figura 19). Alta ocorrência de cristais gêmeos, portanto, só são observadas em soluções relativamente puras e em altos níveis de supersaturação.

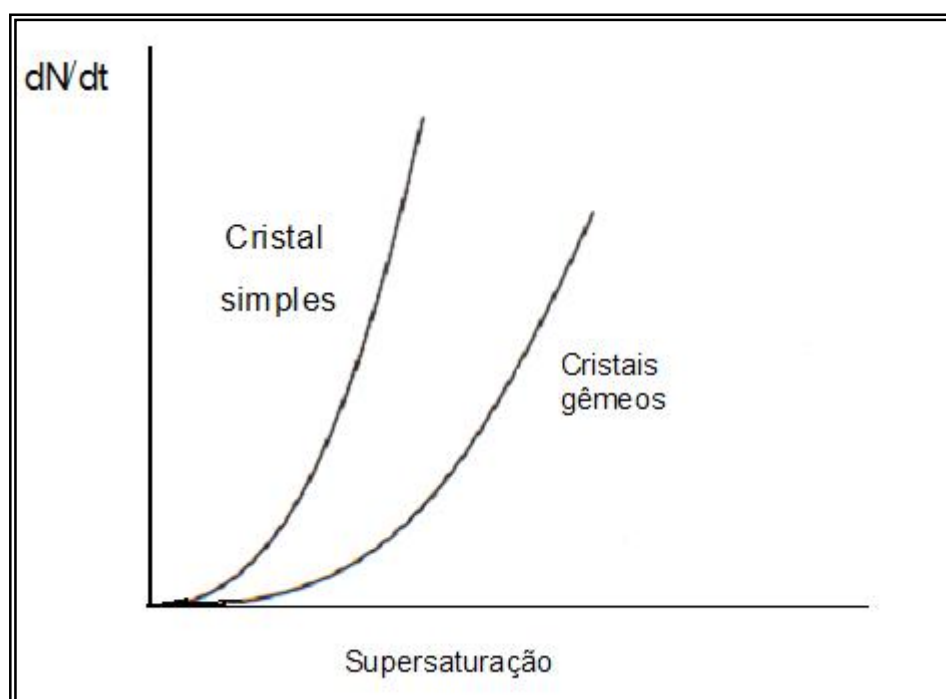


Figura 19: Comparação entre a taxa de nucleação de um cristal simples e de cristais gêmeos

2.6.2. Curvas de solubilidade da sacarose em água e a influência de não-açúcares

A equação que expressa a solubilidade da sacarose pura em água, que é a recomendada pela ICUMSA e dada por:

a) Válida para temperatura entre -13°C e 100°C.(VAVRINECZ, 1962)

$$W_{DS} = 64,447 + 0,08222 \cdot T + 1,6169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,558 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.6.29a)$$

b) Válida para temperatura entre 100°C a 145°C.(SMELÍK, 1970 apud BUBNIK, 1995)

$$W_{DS} = 71,0615 + 0,053625 \cdot T + 0,000655303 \cdot T^2 \quad (2.6.29.b)$$

Com erro de mais ou menos 0,05%, a temperatura está em °C e W_{DS} representa a fração mássica de sacarose % (p/p).

Na presença de impurezas, dita não-sacarose, o comportamento do sistema sacarose-água bem como o da cristalização torna-se bem mais complexo. Isso decorre da variabilidade de compostos orgânicos e inorgânicos que constituem tais elementos. Essas impurezas variam para o caso de cana ou beterraba, variam ao longo da safra e também variam de região para região e principalmente em função da concentração. Devido à importância e complexidade desta questão, que esta intimamente relacionada com os rendimentos da cristalização, uma gama relativamente grande de estudos tem sido realizada. Mc GINIS (1978) efetuou um extenso trabalho de revisão referente a exaustabilidade de melaço de beterraba e relacionado ao teor de impurezas contidas no mesmo. MAURANDI et al. (1988) conduziu uma recente revisão com relação ao açúcar C de beterraba. VAVRINEZ (1978, 1979) relacionou uma grande quantidade de dados referentes à influência de não-açúcares presentes no melaço na formação de cristais de sacarose. VAN HOOK (1959) avaliou o efeito da concentração de não-açúcares no decréscimo da taxa de crescimento dos cristais de sacarose. Diversos autores, em particular SILIN (1963), estudaram o efeito que algumas impurezas causam individualmente na

cristalização de sacarose. De uma maneira geral uma equação que representa bem o efeito dos não-açúcares no coeficiente de saturação é dada por:

$$y_{\text{sat}} = a \cdot (q_{\text{NS/W}}) + b + (1 - b) \cdot (-c \cdot \exp(q_{\text{NS/W}})) \quad (2.6.30)$$

onde:

$$y_{\text{sat}} = (w_s/w_w)_{\text{sat},i} / (w_s/w_w)_{\text{sat},i} = (w_s/w_w)_{\text{sat},i} / q_{\text{sat},p} = q_{\text{sat},i} / q_{\text{sat},p} \quad (2.6.31)$$

$q_{\text{sat},i}$: coeficiente de solubilidade de solução com impurezas (g de sacarose/g de água)

$q_{\text{sat},p}$: coeficiente de solubilidade de solução pura (g de sacarose/g de água)

$q_{\text{NS/W}}$: relação não-açúcares/água (g de não-açúcares/g de água)

w_s : massa de sacarose (g)

w_w : massa de água (g)

Os valores dos coeficientes variam de acordo com diferentes autores para distintas regiões na faixa de: a , entre 0,20 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 BUBNIK et al. (1992), que são: $a = 0,178$, $b = 0,82$ e $c = 2,1$. Desta forma a equação (2.6.30) pode ser escrita como:

$$y_{\text{sat}} = 0,178 \cdot q_{\text{NS/W}} + 0,820 + 0,180 \cdot \exp(-2,1 \cdot q_{\text{NS/W}}) \quad (2.6.32.)$$

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 podem ser encontrados em VAVRINEZ (1978, 1979) e BUBINIK et al. (1995).

VACCARI et al. (1993) estudaram a solubilidade da sacarose em xaropes obtidos de caldo de beterraba na ausência do tratamento químico e 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 são:

Solubilidade da sacarose obtida de caldo concentrado sem tratamento:

$$W_{DS} = 63,268 + 0,0795 \cdot T + 1,67569 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,058 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.6.33)$$

E para mel efluente da primeira cristalização foi:

$$W_{DS} = 62,75 + 0,081 \cdot T + 1,63169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,169 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,58 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.6.34)$$

onde:

W_{DS} : representa a fração mássica de sacarose %;

T: temperatura em °C.

Para o coeficiente de saturação em função a quantidade de não-açúcares as equações obtidas para o melaço foram:

T = 40°C a 60°C

$$y_{sat} = 0,0595 \cdot q_{NS/W} + 0,8335 + 0,1665 \cdot \exp(-1,56 \cdot q_{NS/W}) \quad (2.6.35)$$

T = 60°C a 80°C

$$y_{sat} = 0,0280 \cdot q_{NS/W} + 0,8410 + 0,1590 \cdot \exp(-1,10 \cdot q_{NS/W}) \quad (2.6.36)$$

acima de 80°C

$$y_{\text{sat}} = 0,0455 \cdot q_{\text{NS/W}} + 0,8342 + 0,1658 \cdot \exp(-1,30 \cdot q_{\text{NS/W}}) \quad (2.6.37)$$

onde:

$$y_{\text{sat}} = \frac{(w_s/w_w)_{\text{sat},i}}{(w_s/w_w)_{\text{sat},i}} = \frac{(w_s/w_w)_{\text{sat},i}}{q_{\text{sat},p}} = q_{\text{sat},i} / q_{\text{sat},p} \quad (2.6.38)$$

e:

$q_{\text{sat},i}$: coeficiente de solubilidade de solução com impurezas (g de sacarose/g de água)

$q_{\text{sat},p}$: coeficiente de solubilidade de solução pura (g de sacarose/g de água)

$q_{\text{NS/W}}$: relação não-açúcares/água (g de não-açúcares/g de água)

w_s : massa de sacarose (g)

w_w : massa de água (g)

2.6.3. Valores experimentais de velocidade de cristalização de sacarose

Alguns valores experimentais da velocidade de crescimento de cristais de sacarose encontrados na literatura são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores experimentais de velocidade de crescimento de cristais de sacarose, G (kg/m².s) encontrados na literatura

Autor(es)	Velocidade de crescimento de cristais G (kg/m ² .s)		
	mínimo	máximo	médio
Lionnet (1998)	6,010E-06	5,000E-05	2,000E-05
Guimaraes 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 (1989)	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 VAN HOOK et al. (1997), VAN DER POEL et al.(1998), GRÜT (1953), ZAORSKA (1967a), MAURANDI e MANTOVANI (1979, 1982), SHLIEPHAKE e EKELHOF (1983), BUBNIK e KADELEC (1992) e EKELHOF e SHLIEPHAKE (1995).

2.6.4. Influência das impurezas na morfologia e velocidade de crescimento dos cristais de sacarose

A presença de impurezas, não-açúcares, na solução de sacarose não só afetam a hidrodinâmica na interface cristal e licor-mãe e a solubilidade da solução, como podem interagir diretamente com as faces dos cristais. ZAGRODZKI (1967) e KELLY (1982) observaram alterações na taxa de crescimento e morfologia dos cristais de sacarose devido à presença de impurezas. As alterações hidrodinâmicas decorrentes da presença de impurezas podem afetar de maneira distinta as diferentes faces do cristal, alterando toda a cinética e a taxa de crescimento de cada face de maneira diferenciada. A taxa total de crescimento pode aumentar ou diminuir dependendo da maneira como as diferentes impurezas possam afetar a solubilidade da sacarose, aumentando-a ou diminuindo-a. Os não-açúcares podem, também, mudar o coeficiente de supersaturação e a taxa de crescimento de cristais. Se os não-açúcares interagem diretamente com a superfície do cristal, podem alterar a velocidade de crescimento da face que os mesmos estão interagindo e conseqüentemente provocar alterações no hábito cristalino. O efeito de tais interações, de aumentar ou diminuir a velocidade de crescimento dependem não somente da concentração de uma determinada impureza, mas do conjunto de impurezas presentes e suas concentrações, isto é, pode advir de um efeito sinergia positiva, nula ou negativa da combinação.

Sendo a composição dos não-açúcares complexa e bastante variável, dependendo se tratar de cana-de-açúcar ou beterraba, ou mesmo de diferentes tipos da matéria-prima, ou de diferentes regiões ou o efeito de deterioração, o entendimento exato do fenômeno torna-se uma tarefa complexa. Diante deste fato, o que se observa é que há grandes discrepâncias nas interpretações e nos resultados apresentados por diferentes autores.

O efeito de alguns não-açúcares na morfologia e taxa de crescimento dos cristais, avaliados individualmente, são apresentadas por VAN DER POEL et al. (1998). VACCARI et al. (1986) apresenta com detalhes os efeitos causados pela rafinose na morfologia cristalina da sacarose, bloqueando a face de crescimento p' e a, e abaixando a espessura da face c, mas mantendo a face r, resultando num alongamento do cristal ao longo do eixo-B. Efeito este indesejado pois afeta sensivelmente a operação de centrifugação (figura 20).

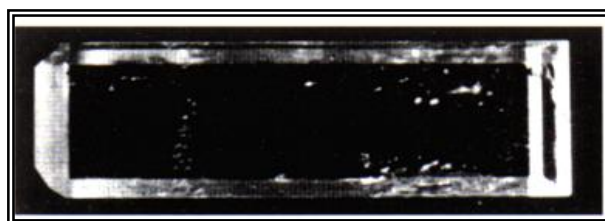


Figura 20: Morfologia do cristal de sacarose crescendo em presença de rafinose (VACCARI et al., 1986)

MANTOVANI et al. (1991) apresentam uma grande quantidade de dados referentes as principais substâncias responsáveis pelos efeitos da categoria 2, isto é oligossacarídeos, dextranas, glucose e frutose. VACCARI et al. (1991) apresentam os efeitos da frutose na morfologia dos cristais. SMYTHE (1967) apresenta as modificações causadas no hábito cristalino do cristal de sacarose por diversos compostos orgânicos e inorgânicos. SCHLIEPHAKE e EKELHOF (1991), EKELHOF e SCHLIEPHAKE (1995) apresentaram um modelo da cinética de crescimento de cristais de sacarose em presença de impurezas, modificando o expoente da equação (2.6.25) tornando parabólica a curva. VAN DER POEL et al. (1998) destaca que o crescimento de cristais de sacarose em uma solução de açúcar, grau técnico, não segue uma reação de primeira ordem até mesmo para altos valores de supersaturação. A taxa de crescimento deve seguir o modelo de

três estágios, onde as interações da solução, na superfície e na integração na estrutura cristalina são mais complicadas que na solução de sacarose pura. A ordem global de reação aumenta com o aumento da concentração de não-açúcares. EKELHOF E SCHLIEPHAKE (1995) determinaram que o valor de n chega a 2, para $q_{NS} > 1,5$. Os autores, no entanto, advertem que os valores obtidos só são válidos para composição de não-açúcares daqueles experimentos.

EWELL e SCHELL (1975) propõem um modelo esquemático da cinética de crescimento de cristais de sacarose e inferem como as impurezas poderiam ser incorporadas à superfície cristalina. Este modelo modificado por KRUSE e ULRICH (1993) é esquematicamente representado na figura 21.

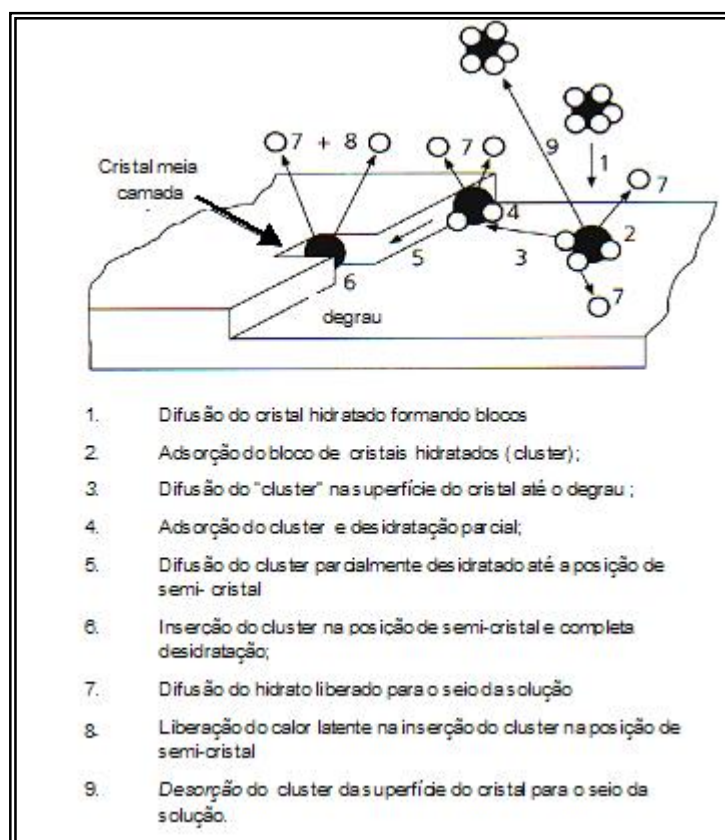


Figura 21: Desenho esquemático do mecanismo de crescimento de cristais de sacarose (ELWELL e SCHEEL, 1975), modificado por KRUSE e ULRICH (1993)

2.6.5. Fatores que afetam a distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica dos cristais de sacarose, não é só importante devido ao aspecto qualidade do produto, mas também para assegurar a alta “escoabilidade” do licor-mãe por entre os cristais no processo purificação, na etapa de centrifugação. Garantindo-se uma granulometria uniforme, dentro de uma determinada faixa de tamanho, garante-se uma boa escoabilidade do licor-mãe por entre os cristais, na etapa de centrifugação.

Na fabricação de açúcar de cana ou de beterraba, é prática comum, a indução da cristalização por sementeira como forma de se minimizar a nucleação secundária e assim obter-se cristais com uma distribuição granulométrica mais uniforme.

VAN DER POEL et al. (1998) relaciona um conjunto de fatores, além da supersaturação, que devem ser observados com cuidado à medida que podem afetar a velocidade de crescimento dos cristais. Estes, estão relacionados à distribuição granulométrica e podem ser resumidos em:

- Cristais de sacarose menores que 10 μm são mais solúveis do que cristais maiores;
- Uma grande dispersão ocorre durante o crescimento dos cristais, uma vez que cristais de mesmo tamanho, crescendo nas mesmas condições apresentam variações na taxa de crescimento;
- Partículas menores que 100 μm seguem um mecanismo de crescimento diferente das partículas maiores. As partículas maiores crescem mais rapidamente do que as menores, achatando a curva de distribuição, pelo aumento da dispersão;

- A nucleação secundária é minimizada, se a semeadura for efetuada num nível de supersaturação entre 1,1 e 1,2. Supersaturações maiores, entre 1,2 e 1,3 conduzem a formação de falsos grãos;
- Quando os cristais são menores que 30 μm , recomenda-se aplicar uma taxa crítica de crescimento de 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ para prevenir nucleação secundária.

A indução da nucleação pode se dar, basicamente, de três maneiras: por espera (“waiting”), por choque (“shock seeding”), ou semeadura (“full seeding”) (HONIG, 1953). 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 neste 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. Recomenda-se, neste caso, que a supersaturação não ultrapasse o limite da zona metaestável para que não haja formação de aglomerados. Finalmente, o processo de indução mais recomendado, por semeadura é esquematizado na figura 3. 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, com um tamanho médio da ordem de 10 μm , em isopropanol, etanol ou glicerina. Neste ponto o processo de concentração é interrompido até a definição dos núcleos, prosseguindo-se com o mesmo em seguida (COPERSUCAR, 1987).

A massa de cristais necessária na semeadura pode ser calculada pela regra do diâmetro ao cubo (no caso, a dimensão característica do cristal, L), que é dada por:

$$L_{cr,1}^3 = L_{cr,0}^3 \cdot (m_{cr,1}/m_{cr,0}) \cdot (n_{cr,0}/n_{cr,1}) \quad (2.6.39)$$

onde

$L_{cr,0}$: tamanho dos cristais na semente;

$L_{cr,1}$: tamanho dos cristais a serem produzidos;

$m_{cr,0}$: massa de cristais a ser introduzido na semeadura;

$m_{cr,1}$: massa de cristais a ser produzida;

$n_{cr,0}$: número de cristais introduzidos com a semente;

$n_{cr,1}$: número de cristais na massa final;

supondo que não haja formação de novos cristais : $(n_{cr,0}/n_{cr,1}) = 1$.

Nos processos de nucleação secundária envolvendo a sacarose, que ocorrem predominantemente na superfície do cristal (POT et al., 1984), a formação de aglomerados é uma possibilidade real. Para o caso da sacarose, normalmente este processo ocorre somente para cristais menores que 100 μm , dependendo este processo do grau de supersaturação, da velocidade relativa da fase líquida em relação à sólida e do grau de agitação da mistura (VAN DER POEL et al., 1998). Este processo normalmente ocorre em condições de alta pureza e supersaturação da solução de sacarose. De acordo com GENIE (1962), os aglomerados não se formam em decorrência de um encontro randômico entre dois cristais de sacarose ou em decorrência da mudança da tensão superficial; mas estes se formam pela atração entre cristais decorrentes da redução da pressão osmótica na vizinhança

dos mesmos, muito comum em soluções puras. Observa, ainda, que para o caso de suspensão de cristais de sacarose em soluções de baixa pureza, em que a pressão osmótica na redondeza destes, é principalmente regulada pela presença de sais iônicos, praticamente não há decréscimo da pressão e conseqüentemente não há formação de aglomerados.

2.6.6. Mecanismos inclusão de cor e impurezas em cristais de sacarose

Na figura 22 é ilustrado o aspecto de um cristal de sacarose, em que houve a inclusão de cor proveniente do licor-mãe (xarope).



Figura 22: Inclusão de licor-mãe em cristal de sacarose (HINKOVA et al., 2002)

O mecanismo de inclusão de cor e deposição de não açúcares, segundo VAN HOOK (1981) se dá, basicamente, 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 rafinose, dextrana, caramelos etc.;
3. Oclusão no interior devido à velocidade de crescimento do cristal, se a velocidade de crescimento do cristal foi muito rápida, licor mãe ou até mesmo sólidos em suspensão podem ficar mecanicamente aprisionados dentro do cristal.

Os efeitos causados por não-açúcares enquadrados na categoria 2, são discutidos no item 2.6.5. A particular afinidade de polissacarídeos e compostos coloridos em aderir à superfícies de cristais de sacarose, de cana-de-açúcar e de beterraba, enquadrados na categoria 3, é discutida no item 2.4.2. Nesta mesma categoria, SHORE et al. (1984) estudaram a oclusão de melanoidinas, KOFOD NIELSEN et al. (1979), MADSEN et al. (1978, 1979) estudaram a oclusão de polifenólicos, GODSHALL et al. (1991) a inclusão de ambos. GODSHALL et al. (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 inclusos no interior dos cristais, como polissacarídeos, polipeptídios, saponinas, sulfito de cálcio e potássio-imido-bis-sulfato são relacionados e discutidos em VAN DER POEL et al. (1998).

Os sais inorgânicos normalmente devem sofrer inclusão por precipitação na superfície do cristal ou por oclusão no estado sólido.

O alto nível de macromoléculas encontradas no caldo de cana, após a clarificação, sugere que a obtenção de açúcar de alta qualidade deva ser efetuada em dois estágios. A centrifugação ou lavagem não remove quantidade significativa de não-açúcares inclusos ou ocluídos 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. (VAN DER POEL et al., 1998)

2.7. Modelagem da cristalização

A modelagem utilizada, desenvolvida por Nývlt (NÝVLT et. al., 1985, 2001), baseia-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 e estão inseridos respectivamente na cinética de crescimento e de nucleação. Portanto a velocidade de crescimento avaliada é a aparente.

Utilizando-se a notação genérica de C para a concentração da solução e C_{sat} para a concentração da solução saturada, pode se escrever as equações que descrevem a cinética de cristalização como:

Crescimento dos cristais:

$$G = dL / dt = k_g \cdot (C - C_{sat})^g = (k_G \cdot \beta / 3 \cdot \alpha \cdot \rho_c) \cdot (C - C_{sat})^g \quad (2.7.1)$$

Nucleação (predominantemente secundária, ao longo do processo)

(Lei das Potências – BECKER/DOERING) (NÝVLT et al., 1985)

$$dN / dt = k_N \cdot C_s^c \cdot (C - C_{sat})^n \quad (2.7.2)$$

NÝVLT et al. (2001) considera os seguintes valores do expoente c da equação (2.7.2), de acordo com o mecanismo da nucleação:

- a) $c = 0$, primária ou secundária verdadeira;
- b) $c = 1$, sob efeito da interação entre cristais, agitador ou paredes do vaso;
- c) $c = 2$, atrito entre cristais.

A distribuição granulométrica no modelo Nývlt (NÝLVT et al., 1985), considera uma distribuição granulométrica mássica acumulada até o tamanho correspondente ao da abertura da peneira. A distribuição granulométrica dos cristais é uma função do tipo gama, dada por:

$$M(L) = [100. (1 + z + z^2/2 + z^3/6) / (f(z_n))] \cdot \exp [-(z - z_n)] \quad (2.7.3)$$

onde define-se :

$$z = 3 \cdot (L - L_n) / (L_m - L_n) \quad (2.7.4)$$

$$f(z_n) = (1 + z_n + z_n^2/2 + z_n^3/6) \quad (2.7.5)$$

sendo

L_m : tamanho médio ou dominante dos cristais

L_n : tamanho mínimo dos cristais na distribuição

G : velocidade média de crescimento em que o nível de supersaturação pode variar ao longo do ensaio

z : adimensional de tamanho

$$z_n = L_n/3 \cdot L_m$$

O valor L_n é muito pequeno e aproximadamente constante para um determinado material e para um conjunto de condições de operação (NÝVLT et al., 1985). Como consequência $f(z_n)$ também é constante e próximo a unidade para núcleos pequenos.

No tipo de distribuição utilizado (NÝVLT et al., 1985) o tamanho médio ou dominante é aquele correspondente ao ponto de máximo da curva de distribuição diferencial ou ao da inflexão na curva de distribuição acumulada, que é obtido derivando-se a equação e igualando-a a zero. Chega-se desta forma, ao tamanho dominante da amostra, definido para o ponto em que $z = 3$ e corresponde a 64,7% da distribuição (NÝVLT et al., 2001).

BROUL (1979 apud NÝVLT et al., 1985) demonstrou que:

$$L_m = L_n + 3.G. t_R \quad (2.7.6)$$

de onde

$$G = (L_m - L_n)/t_b, \text{ ou } (L_m - L_n) = G. t_b \quad (2.7.7)$$

e $t_R = t_b/3$, onde t_R é o tempo de retenção médio da solução no cristalizador.

Para uma cristalização em batelada o balanço de massa na forma diferencial é dado por:

$$d(C_s)/dt = d(W)/dt = d(C_{s_0} C)/dt \quad (2.7.8)$$

onde:

W: concentração de soluto (kg de soluto/m³ de solvente);

C : concentração do soluto; (kg de soluto/kg de solvente);

C_s: concentração mássica de cristais;

C_o: a massa de solvente no instante t;

Considerando-se o volume aproximadamente constante, o balanço diferencial poderá ser integrado, resultando:

$$\int_{C_{so}}^{C_s} dC_s = \int_{W_i}^{W_f} dW = C_{so} \cdot \int_{C_i}^{C_f} dC \quad (2.7.9)$$

ou

$$C_s - C_{so} = (W_f - W_i) = C_{so} \cdot (C_f - C_i) \quad (2.7.10)$$

onde

C_s : massa de cristais por volume em função de t;

C_{so} : massa de sementes por volume

C_o : massa de solvente;

W_i : concentração da solução, expressa em unidades de massa de soluto por volume de solvente, no início da operação.

W_f : concentração da solução no tempo t, expressa nas mesmas unidades.

C_i : concentração da solução, expressa em unidades de massa de soluto por massa de solvente, no início da operação.

C_f : concentração da solução no tempo t, expressa nas mesmas unidades.

A massa de cristais por unidade de volume de cristalizador, C_s , pode ser dada por:

$$C_s = 6 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot n^0_N \cdot (G \cdot t)^4 \cdot f(z_n) = (6/81) \cdot A \cdot \rho_c \cdot n^0_N \cdot (L_m - L_n)^4 \cdot f(z_n) \quad (2.7.11)$$

onde

$$n^0_N = (dN/dt) / G \quad (2.7.12)$$

As equações (2.7.2) e (2.7.11) substituídas na equação (2.7.1) resulta em:

$$dN/dt = (27 \cdot C_s \cdot G) / (2 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot f(z_n) \cdot (L_m - L_n)^4) \quad (2.7.13)$$

Agora combinando e rearranjando as equações (2.7.1), (2.7.2), (2.7.11) e (2.7.12) obtém-se a seguinte equação:

$$(L_m - L_n)^{(1+3 \cdot g/n)} = 3 \cdot B_N \cdot C_s^{(1-c) \cdot g/n} \cdot (t_b/3)^{(1-g/n)} / f(z_n)^{g/n} \quad (2.7.14)$$

onde

$$B_N = [(4,5 \cdot k_g^{n/g}) / (\alpha \cdot \rho_c \cdot k_N)]^{g/n} \quad (2.7.15)$$

Partindo-se da equação (2.7.13), os parâmetros c , g/n e B_N podem ser estimados, aplicando-se o operador logaritmo nos dois lados da equação e realizando uma regressão linear em uma série de dados experimentais (DERENZO, 1994, 2003):

$$Y = \ln(dN/dt) = \ln(k_N/k_g^{n/g}) + c \cdot \ln(C_s) + n/g \cdot \ln G \quad (2.7.16)$$

Agora chamando-se: $A = \ln(k_N/k_g^{n/g})$, a equação (2.6.16) pode ser reescrita como:

$$Y = \ln(dN/dt) = A + c \cdot \ln(C_s) + n/g \ln(G) \quad (2.7.17)$$

de onde

$$B_N = [(4,5.k_g^{n/g}) / (\alpha.\rho_c.k_N)]^{g/n} = [4,5 / (\exp(A).\alpha.\rho_c)]^{g/n} \quad (2.7.18)$$

Desta forma, os parâmetros cinéticos podem ser obtidos sem que haja a necessidade de se monitorar o perfil de supersaturação. A substituição dos parâmetros assim obtidos, na equação (2.7.14) permite prever o tamanho médio dos cristais, a serem obtidos a partir de uma dada condição experimental.

A separação dos expoentes g e n , quando desejado, pode ser obtida a partir do grau máximo de super-resfriamento ($\Delta T_{\text{máx.}}$), que está relacionado com a supersaturação máxima ($\Delta C_{\text{máx}}$) como:

$$\Delta C_{\text{máx}} = (dC_{\text{eq}}/dT) \cdot \Delta t_{\text{máx}} \quad (2.7.19)$$

Assumindo-se que nos estágios iniciais de nucleação a produção de núcleos seja igual à velocidade de supersaturação, a velocidade de resfriamento (V_R) pode ser relacionada a estes da seguinte forma:

$$dC_{s(\text{nuc})}/dt = (dC_{\text{eq}}/dT) (-V_R) = k_N \cdot \Delta C^m \quad (2.7.20)$$

onde o expoente m é a ordem aparente da nucleação.

As equações (2.7.19) e (2.7.20) podem ser combinadas para obter-se:

$$dC_{\text{eq}} / dT \cdot V_R = k_N \cdot [(dC_{\text{eq}}/dT) \cdot \Delta t_{\text{máx}}]^m \quad (2.7.21)$$

e finalmente mediante aplicação do logaritmo de ambos os lados resulta numa equação linearizada na forma:

$$\ln \Delta t_{\text{máx}} = (1-m)/m \cdot \ln (dC_{\text{eq}}/dT) - 1/m \ln k_N - 1/m \cdot \ln (V_R) \quad (2.7.22)$$

Devido à dificuldade em se detectar os primeiros cristais a se formar antes que tenha crescido até o campo visível, a ordem real de nucleação (n) pode ser obtida conhecendo-se o expoente para taxa de crescimento (g) através da equação semi-empírica (2.7.23) (NÝVLT et al., 2001) que é dada por:

$$n = 4 \cdot (m-1) / (3 \cdot g/n + 1) \quad (2.7.23)$$

O valor do fator de forma de volume, α , utilizado foi de 0,75 e o fator de forma de área, β de 5,02, para cristais de sacarose dado por BUBNIK e KADLEK (1992) e também utilizados por VACCARI et al. (1996) e LIONNET (1998).

2.8. O processo de produção de açúcar cristal branco utilizando a técnica de cristalização por resfriamento

MANTOVANI et al. (1985) demonstraram que no processo convencional de fabricação de açúcar, as altas velocidades crescimento dos cristais sacarose, provocada pela rápida evaporação do solvente e elevada temperatura, provocam intensa inclusão e oclusão de corpos coloridos e impurezas presentes no licor-mãe, e na superfície do cristal.

MANTOVANI et al. (1986) investigaram os fatores que causam oclusão de licor-mãe, contendo agentes coloridos no interior dos cristais de sacarose, no processo de cristalização da sacarose por evaporação do solvente, processo convencional. Verificaram que a oclusão de licor-mãe e inclusão de compostos coloridos e cinzas nos cristais, ocorrem mais intensamente no final do processo de cristalização, denominado como “aperto final”, que é caracterizado como o tempo final do cozimento, onde há evaporação sem a adição simultânea de xarope (ver figura 3). Observaram nítida e intensa inclusão de cor, principalmente nos cristais

grandes mais concentrados na face p' , onde a velocidade de crescimento é maior. Concluíram finalmente que no processo convencional de fabricação de açúcar uma redução na quantidade de impurezas ocluídas ou inclusas ocorreria se houvesse uma diminuição no tamanho final dos cristais e uma redução na taxa de concentração do licor-mãe no “aperto final”. Recomendam, ainda, a associação da cristalização por resfriamento na etapa final da cristalização.

LIONNET (1996) correlacionou a influência do nível de cor do licor-mãe com a coloração dos cristais obtidos para o processo convencional de cristalização da sacarose de cana na África do Sul, verificou que a transferência de cor do licor para o cristal é muito mais intensa para o caso da cana-de-açúcar que para beterraba. Finalmente sugere ser necessário abaixar a cor do licor-mãe para se obter um açúcar cristal bruto com coloração melhorada, por exemplo pela via química.

LIONNET (1998) constatou que o mecanismo de transferência de impurezas do licor-mãe, em processo de fabricação de açúcar de cana, para o cristal (superfície e estrutura), é função da velocidade de crescimento dos mesmos. Determinou, por exemplo, que as taxas de transferência de amido eram de cerca de 300 vezes maior que as de potássio, e que estas aumentavam com o aumento da velocidade de crescimento e com o tamanho dos cristais de sacarose. Avaliou ainda os efeitos da temperatura e da viscosidade.

WRIGHT (2002) estudou o processo de incorporação de cor e propôs um modelo matemático para os mesmos. O autor afirma que os mecanismos de transferência de impurezas do licor mãe para a estrutura dos cristais se dão por três mecanismos básicos: através da co-precipitação de sais na superfície cristalina e subsequente inclusão, através da oclusão de gotas de licor mãe na superfície cristalina crescendo e pelo recobrimento do cristal com um filme de licor-mãe. Conclui finalmente que significativas modificações da taxa de inclusão requereriam

a adoção de grandes modificações no processo como, por exemplo, utilizar o açúcar B como pé de cozimento do açúcar A.

VERHAART et al. verificaram que sais de sódio, potássio e lítio são excluídos ou fracamente incorporados à estrutura cristalina enquanto outros como cálcio são preferencialmente incorporados no processo de cristalização por evaporação.

MANTOVANI et al. (1988) demonstraram que cristais de sacarose de boa qualidade podem ser obtidos, mesmo que partindo de soluções altamente impuras. Para tanto recomendam velocidades de cristalização mais brandas que as praticadas no processo convencional de fabricação de açúcar. Propõem a adoção da cristalização por resfriamento como forma de atingir uma taxa de cristalização mais baixa, ideal para minimização da inclusão de cor nos cristais. O processo recomendado consiste basicamente em concentrar o xarope até um certo grau de supersaturação, efetuar a semeadura dos germens de cristalização e aplicar o resfriamento do mesmo.

VACCARI et al. (1988) realizaram estudos, em escala piloto, para avaliar a cristalização de sacarose, por resfriamento, em xarope de caldo de beterraba que não foi submetido ao tratamento químico (cor ICUMSA de 6000). Obtiveram açúcar do tipo 2 (cor 150 UI), após um tempo de cristalização de 4 a 5 horas, com um tamanho médio de cristal de 0,4 a 0,6 mm, um coeficiente de variação entre 30 e 40% e um rendimento em cristais de 32,5%.

MANTOVANI e VACCARI (1993) conduziram testes, em escala de laboratório, da cristalização de xarope obtido de caldo de beterraba sem tratamento químico, com uma cor inicial de 6.000 UI, obtendo-se cristais de açúcar com uma cor de 40 UI. O processo foi conduzido partindo-se de um xarope saturado a 80-85°C, adicionando-se semente e resfriando-se, o xarope saturado, a uma taxa de 10°C por hora, até se atingir 30-35°C. O processo foi repetido em três estágios, isto

é, cristalizando-se o mel obtido no estágio anterior, obtendo-se uma recuperação total de açúcar de cerca de 86%. O mesmo ensaio foi conduzido utilizando-se caldo de cana-de-açúcar oriundo da Ilha de Reunion e que não recebeu nenhum tratamento químico, obtendo-se no primeiro estágio um açúcar com uma cor de 80 UI.

VACCARI e MONTOVANI (1993), VACCARI et al. (1991a, 1991b, 1992, 1993a, 1993b, 1995) relatam um conjunto de vantagens, além do aspecto qualidade dos cristais de açúcar obtidos, advindas da adoção do processo de cristalização da sacarose por resfriamento para caldo de cana e principalmente para o de beterraba, entre estas os aspectos relacionados ao meio ambiente, a economia de energia, a simplicidade do projeto de engenharia e da tecnologia empregada.

VACCARI et al. (1996) efetuaram um estudo para determinar a cinética de crescimento de cristais de sacarose em solução pura, por resfriamento, em xarope obtido de caldo de beterraba sem tratamento (1º estágio de cristalização), e em mel obtida da centrifugação da massa de cristais do xarope (2º estágio de cristalização), tendo em vista a utilização desses dados no projeto da planta piloto para obtenção de açúcar a partir de caldo sem tratamento. Os resultados são apresentados na figura 23, 24 e 25 respectivamente.

MANTOVANI e VACCARI (1999) compararam a cristalização por resfriamento com o processo convencional (por evaporação) de cristalização de sacarose e destacam as vantagens do primeiro método em relação ao convencional para o caso de açúcar de cana e de beterraba.

VACCARI et al. (1999) relatam que nos estudos efetuados, em escala de laboratório e piloto, embora tenha sido inicialmente proposto a substituição do processo convencional de produção de açúcar comercial pela adoção da cristalização por resfriamento diretamente do caldo misto concentrado (sem tratamento químico), o mesmo só se tornava possível a partir de um processo de

refinação do açúcar então obtido. Desta forma, reavaliaram os estudos até então efetuados, propondo um sistema baseado na cristalização por resfriamento direto do xarope concentrado, obtido do caldo misto em que não foi efetuado tratamento químico, seguido da dissolução dos cristais assim obtidos, filtração da calda e finalmente nova recristalização da sacarose por resfriamento em uma ou mais etapas.

VACCARI e MONTOVANI (2000) baseado nos resultados obtidos, em escala de laboratório, para a cristalização por resfriamento de xaropes de sacarose obtidos com a recristalização de açúcar cristal de cana-de-açúcar sugerem a possibilidade de se eliminar as etapas convencionais de refino de açúcar (fosfatação, flotação, e colunas de troca iônica) que passaria a consistir apenas da dissolução, afinção, descoloração em colunas de carvão ativado, filtração e cristalização por resfriamento.

VACCARI et al. (2001 e 2003) fizeram estudo aplicando a técnica de cristalização por resfriamento do extrato obtido por separação cromatográfica (sistema SMB - "simulated moving bed") de caldo de beterraba previamente microfiltrado, porém sem ser submetido a qualquer tratamento químico. Observaram modificações no hábito cristalino, causado pela presença de açúcares redutores no extrato, principalmente na cristalização do 2º, 3º e 4º estágio.

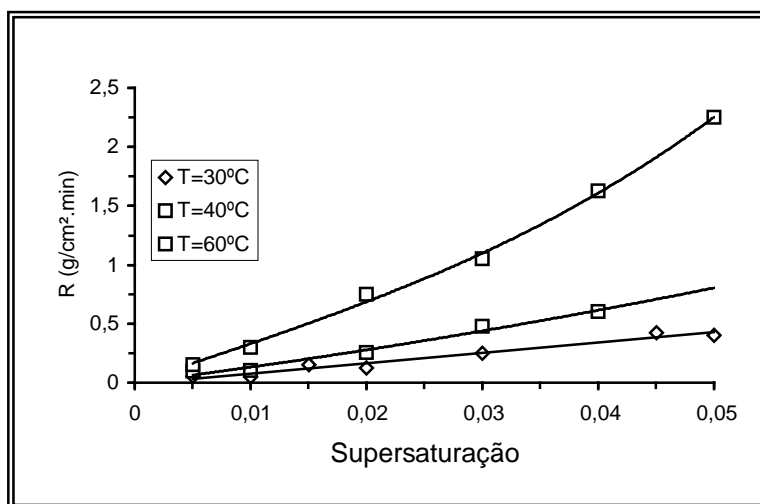


Figura 23: Taxa de crescimento de cristais de sacarose pura, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)

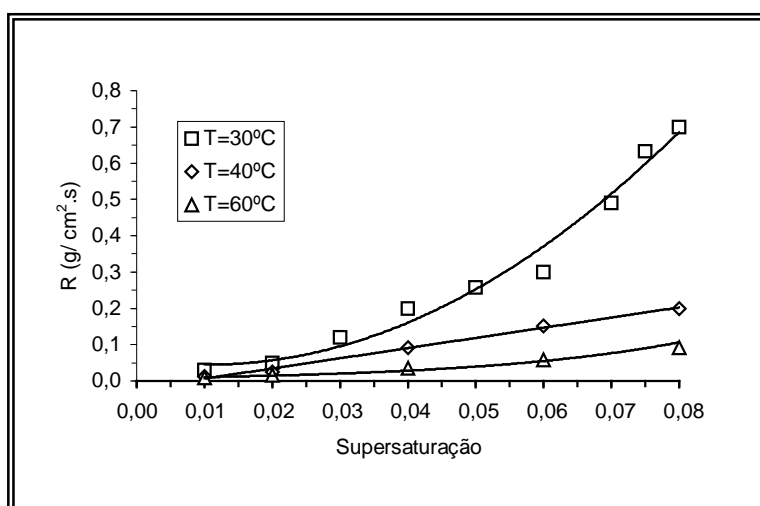


Figura 24: Taxa de crescimento de cristais de sacarose em xarope, 1º estágio, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)

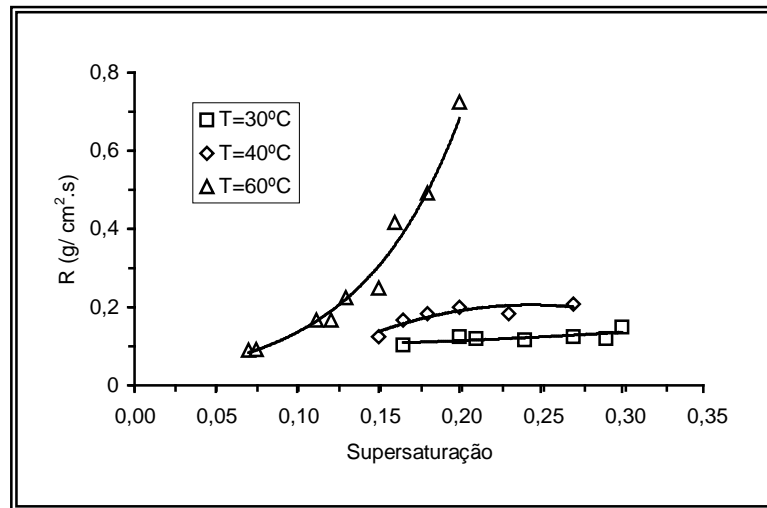


Figura 25: Taxa de crescimento de cristais de sacarose em xarope - 2º estágio, utilizando cristalização por resfriamento (VACCARI et al., 1996)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas no preparo dos materiais utilizados nos ensaios: xarope de caldo de cana-de-açúcar, açúcar de alta pureza PP-45, açúcar bruto VVHP e VHP, a metodologia experimental aplicada aos ensaios de cristalização em batelada por resfriamento e finalmente as técnicas analíticas para avaliação da distribuição granulométrica dos cristais; caracterização dos cristais; xaropes e méis quanto à cor, turbidez, cinzas gravimétricas, açúcares redutores, amido e dextrana. Os resultados analíticos foram posteriormente utilizados para modelagem da cinética de nucleação e crescimento, nos balanços materiais, no cálculo de remoção de cor, turbidez e cinzas, através do processo de cristalização e no cálculo do rendimento em termos de cristais.

3.2. Materiais

3.2.1. Caracterização dos materiais utilizados

A análise do xarope de caldo de cana-de-açúcar sem tratamento, xarope industrial de VVHP, açúcar VVHP, açúcar VHP⁽ⁱ⁾ e VHP e o açúcar PP-45 encontram-se na tabela 7. O índice (i) foi utilizado para diferenciar o açúcar VHP contendo altos níveis de amido e dextrana do açúcar VHP comercial, isto é, contendo níveis de amido e dextrana compatíveis com as exigências comerciais

3.2.2. Preparo do xarope de caldo de cana-de-açúcar sem tratamento químico

Para obtenção do caldo, foram submetidos à moagem lotes de cana-de-açúcar recém colhidos, das variedades mais cultivadas, que foram submetidas à moagem em uma moenda elétrica de único estágio (figura 26) por duas vezes consecutivas. O caldo obtido foi submetido somente a um peneiramento em malha # 100 mesh, caracterizado com relação ao teor de sólidos aparentes totais (Brix), teor de sacarose (pol), cor, turbidez, amido, dextrana e cinzas condutimétricas. O caldo foi então concentrado em um evaporador rotativo a vácuo (25 in de Hg⁰), modelo Marconi MA-175, com capacidade para 20 Litros (figura 27), até ser obtida uma concentração de 65 °Brix, foi resfriado e recebeu a adição de 0,5% (p/p) de formaldeído, para preservação da amostra. As amostras foram conservadas sob refrigeração até a realização dos ensaios de cristalização.



Figura 26: Moenda para extração de caldo

Tabela 7: Caracterização do xarope e tipos de açúcar utilizados nos ensaios

Análise	Unidade	Xarope VVHP	VHP⁽ⁱ⁾	VHP	VVHP	PP-45
POL (% mássica de sacarose)	° Z	54,31	99,26	99,56	99,72	99,89
COR ICUMSA	UI	8600	1040	846	310	25
CINZAS CONDUTIMÉTRICA	% m/m	2,3	0,13	0,10	0,07	0,006
TURBIDEZ NTU	NTU	-	131	59	23	-
AMIDO	mg/kg	504	449	134	78	-
DEXTRANA	mg/kg	< 50	549	161	<10	27
UMIDADE	%	-	0,08	0,08	0,05	0,05
AÇÚCARES REDUTORES	%	1,85	0,09	0,11		0,0
BRIX (% mássica de sólidos aparentes totais)	%	62,8				-
RESÍDUO INSOLÚVEL	mg/kg	na	na	na	34	13

na: não aplicável, (i): açúcar VHP com alto índice de impurezas (cor, amido, dextrana e cinzas).



Figura 27: Evaporador rotativo a vácuo, 20 L

3.2.3. Preparo de amostras de açúcar VVHP e VHP

O açúcar VVHP utilizado nos ensaios foi coletado no estoque da usina em quantidade suficiente para realização dos ensaios, e foi armazenado em lugar seco até a realização dos ensaios de cristalização.

3.3. Metodologia

3.3.1. Métodos analíticos

As metodologias empregadas para as análises granulométricas, análises de cor (ICUMSA), turbidez (NTU), teor de sacarose (pol), açúcares redutores, amido, dextrana, cinzas condutimétricas, teor de sólidos solúveis aparentes totais (Brix refratométrico) e reflectância (brilho dos cristais) são resumidas no apêndice A.

3.3.2. Ensaio de cristalização por resfriamento

3.3.2.1. Concentração e cristalização por resfriamento das amostras de xarope de caldo de cana

Uma amostra de xarope, conservada sob refrigeração, conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2, foi colocada no cristalizador encamisado modelo Marconi MA-502 (adaptado) com diâmetro interno do reator de 175 mm, altura de 340mm e dotado de um agitador tipo hélice naval de 60 mm diâmetro (4 pás) (figura 28), em quantidade suficiente, previamente pesada, para se obter um volume de aproximadamente 3 litros após proceder-se à operação de concentração do xarope, sob um vácuo inicial de 25 in de Hg⁰. A pressão do sistema foi gradativamente aumentada (ou redução do nível de vácuo) com o aumento da concentração, durante a evaporação, de modo a não se ultrapassar o ponto de saturação e assim se evitar o aparecimento de cristais indesejados. Este monitoramento foi efetuado medindo-se a quantidade de água evaporada, através de uma balança acoplada ao balão coletor de condensados. Para cada valor da concentração de sólidos solúveis totais aparentes (brix) e teor de sacarose (pol) obtido pelo balanço de massa e pureza previamente conhecida, corrigia-se o efeito dos não-açúcares no coeficiente

de saturação utilizando-se a equação (2.6.32) obtendo-se a real concentração de saturação corrigida, dada pela equação (2.6.31) e com este valor introduzido na equação (2.6.29 a) ou (2.6.29 b) era obtido, por processo iterativo, o correspondente valor da temperatura de saturação. Com o valor da temperatura de saturação a pressão de vácuo era ajustada até que a temperatura de ebulição atingisse um valor superior à temperatura de saturação, dando-se seqüência a evaporação. Terminada a operação de concentração por evaporação, a concentração de sólidos do xarope foi medido através da leitura do Brix refratométrico, ajustado para a concentração desejada e mantido numa temperatura 10 °C superior a de saturação sob agitação fixada em 200 rpm, para cada concentração de trabalho. A rampa de resfriamento, descrita nas tabelas 9 a 14 como V_{R2} (°C/h), programada e controlada pelo dispositivo descrito na figura 28, foi então iniciada, sendo registradas as temperaturas em intervalos regulares de cinco minutos. Atingida a temperatura de nucleação, isto é, o ponto em que se observou a formação de núcleos cristalinos, identificado com o auxílio de uma lupa (aumento de 10 x) e através de uma lâmpada mantida ligada no interior da solução, e próximo a parede do reator, de modo a promover a iluminação e visualização da formação de núcleos na solução em processo de cristalização. No exato ponto em que se identificou o início da nucleação, foi coletada uma amostra para nova checagem da concentração de sólidos solúveis totais (Brix). A rampa de resfriamento foi então reiniciada, e se encontra denotada nas tabelas 9 a 14, como V_{R1} , que foi mantida até se completar o tempo de batelada, t_b . Terminado o processo de cristalização, o conteúdo do reator (massa cristalizada) foi totalmente drenado para um recipiente previamente tarado, a concentração foi novamente medida e a massa foi então encaminhada para centrifugação, efetuada numa centrífuga tipo cesto marca Sueg (figura 29). A centrífuga utilizada tem capacidade para processar 1000 g de amostra de açúcar cristalizada por batelada, diâmetro de 8 in, e dotada de malha de 350

mesh, com ciclos de carga a cerca entre 200-500 rpm e centrifugação a 4.000 rpm, podendo chegar a 6.000 rpm. Durante o processo de centrifugação a massa de cristais, que se encontrava depositada no cesto da centrífuga, foi lavada com uma solução hidro-alcoólica 80% INPM saturada de sacarose, por aproximadamente 15 segundos e em seguida, submeteu-se a massa de cristais a injeção de vapor saturado (a $1,2 \text{ kgf/cm}^2$ de pressão), sobre a massa por 10 a 15 segundos. Finalmente foram medidas as massas obtidas de cristais e mel e analisados, a concentração de sólidos solúveis totais (brix refratométrico), cor (ICUMSA), o teor de sacarose (pol), pureza (relação pol/Brix), cinzas, amido e dextrana. Todas as centrifugações foram efetuadas de modo a obter a máxima retenção de cristais, realimentando o mel no início do processo de centrifugação, se necessário. Os cristais obtidos foram secos pesados e encaminhados para análise granulométrica. Os ensaios foram repetidos para três diferentes concentrações de sólidos solúveis totais (Brix) e para cada concentração foram efetuadas quatro rampas de resfriamento com velocidades de 4°C, 6°C, 8°C e 12°C por hora.

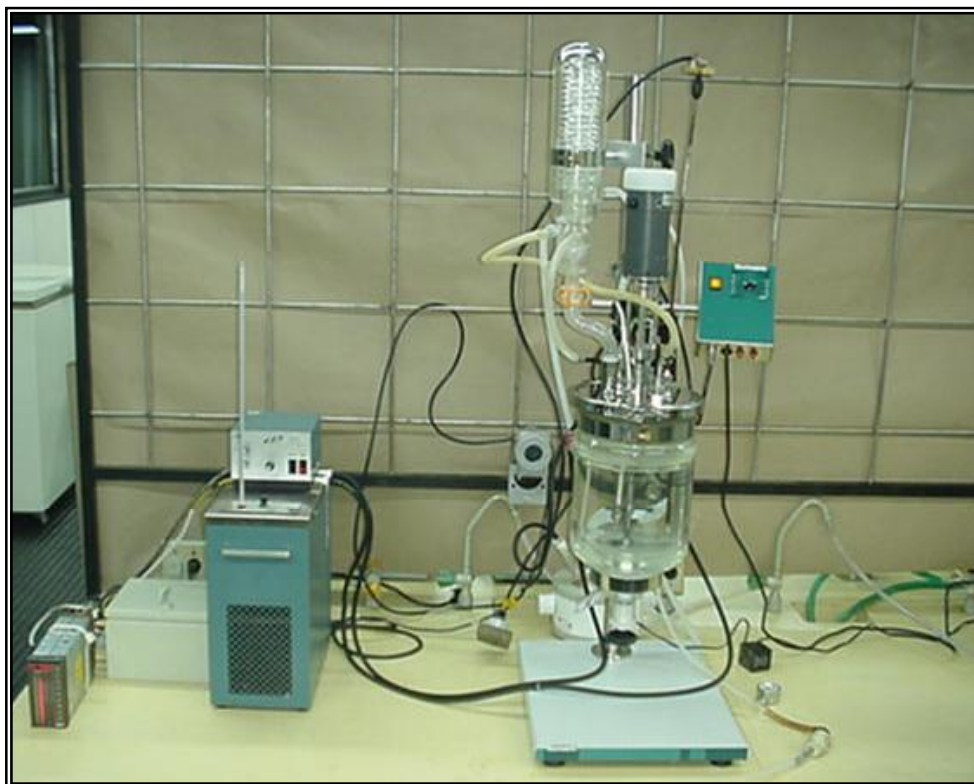


Figura 28: Conjunto cristizador - banho –controlador multiloop



Figura 29: Centrífuga tipo cesto

3.3.2.2. Preparo da solução concentrada e cristalização por resfriamento do açúcar PP-45, VVHP e VHP

Uma amostra de açúcar previamente pesada acrescida de uma quantidade de água destilada suficiente, para obter-se após a dissolução a concentração desejada, em um volume de aproximadamente 3 litros, foi aquecida lenta e brandamente até a completa dissolução. Após dissolução, a amostra previamente pesada foi colocada no cristalizador modelo Marconi MA 502 (adaptado) com diâmetro do reator de 175 mm, altura de 340 mm e dotado de um agitador tipo hélice naval de 60 mm de diâmetro (4 pás) (figura 28), previamente aquecido para a temperatura de ensaio (ver tabelas 9 a 14). A rampa de resfriamento programada e controlada pelo controlador “multiloop”, descrito na figura 28, foi mantida a uma taxa V_{R2} ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$), sendo registradas as temperaturas em intervalos regulares de cinco minutos. A temperatura de nucleação, isto é, o ponto em que se observou a formação de núcleos, foi identificado com o auxílio de uma lupa (aumento de 10 x) e através de uma lâmpada mantida ligada no interior da solução, próximo a parede do reator, de modo a promover a iluminação e visualização da formação de núcleos na solução em processo de cristalização. No exato ponto em que se identificou o início da nucleação, foi coletada uma amostra para nova checagem da concentração (brix). A rampa foi então reiniciada mantendo-se uma taxa de resfriamento V_{R1} ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$) até se completar o tempo de batelada, t_b . Terminado o processo de cristalização, o conteúdo do reator (massa cristalizada) foi totalmente drenado para um recipiente previamente tarado, a concentração foi novamente medida e a massa foi então encaminhada para centrifugação, efetuada numa centrífuga tipo cesto, marca Sueg (figura 29). A centrífuga utilizada tem capacidade para processar 1000 g de amostra de açúcar cristalizada por batelada, diâmetro de 8 in, e cesto dotado de tela com malha de 350 mesh, com ciclos de carga a cerca

entre 200-500 rpm e centrifugação a 4.000 rpm, podendo chegar a 6.000 rpm. Durante o processo de centrifugação a massa de cristais, que se encontrava depositada no cesto da centrífuga, foi lavada com uma solução hidro-alcoólica 80% INPM, saturada de sacarose, por aproximadamente 15 segundos e em seguida submeteu-se a massa de cristais à injeção de vapor saturado (a 1,2 kgf/cm² de pressão) por 10 a 15 segundos. Finalmente foram medidas as massas obtidas de cristais e mel e analisados, a concentração de sólidos solúveis totais (brix refratométrico), cor (ICUMSA), o teor de sacarose (pol), pureza (relação pol/Brix) , cinzas, amido e dextrana. Todas as centrifugações foram efetuadas de modo a obter a máxima retenção de cristais, realimentando o mel no início do processo de centrifugação se necessário. Os cristais obtidos foram secos pesados e encaminhados para análise granulométrica. Os ensaios foram repetidos para três diferentes concentrações de sólidos solúveis totais (Brix) e para cada concentração foram efetuadas quatro rampas de resfriamento com velocidades de 4°C, 6°C, 8°C e 12°C por hora.

3.3.2.3. Técnica de preparo e utilização de sementes para cristalização por resfriamento (semeadura)

3.3.2.3.1. Preparo da suspensão de sementes para cristalização

Uma alíquota de cerca de 20g de açúcar PP-45 (amostra de açúcar de referência) foi submetida a trituração em almofariz. A amostra previamente moída foi então submetida ao peneiramento em peneira ABNT 400 (0,025 mm) e ABNT 500 (0,019 mm). A fração retida na peneira de 500, foi então separada para preparo da suspensão de sementes para cristalização. A suspensão foi então preparada, adicionando-se etanol absoluto em 1g de cristais até se completar 100g de

suspensão, que foi reservada para utilização no processo de semeadura na cristalização por resfriamento descrita a seguir.

3.3.2.3.2. Semeadura

O xarope de caldo de cana ou solução preparada a partir de açúcar, previamente aquecida até 10°C acima da temperatura de saturação, na concentração de trabalho foi submetido ao resfriamento conforme taxa definida no ensaio até se atingir uma supersaturação, y de 1,13 a 1,15. Neste ponto, definido como ponto de semeadura, caracterizado por uma temperatura de injeção correspondente, interrompeu-se o resfriamento, introduziu-se no seio do xarope ou calda de açúcar uma quantidade da suspensão de sementes para cristalização, previamente calculada pela equação (2.6.39) e a rampa de resfriamento foi, novamente, iniciada até se completar o processo de cristalização.

3.3.2.4. Cálculo da temperatura de saturação

A estimativa da temperatura de saturação foi efetuada através do método iterativo que consiste em se determinar a temperatura que satisfaz a grandeza W_{DS} (equação 2.6.29 a,b) multiplicada pelo y_{sat} (equação 2.6.32), sendo a grandeza $q_{NS/W}$ (equação 2.6.31) obtido da diferença entre o $[\text{brix}/(100-\text{brix}) - \text{pol}/(100-\text{pol})]$ do xarope ou solução de açúcar empregada.

3.3.2.5. Afinação

O objetivo da afinação é promover a lavagem superficial dos cristais de açúcar, tendo em vista a remoção do licor-mãe externamente aderido, de forma a minimizar a dissolução desses. A técnica consiste em tomar uma fração de cristais de açúcar obtidos do processo de separação em centrífuga de cesto e adicionar

uma solução de sacarose de alta pureza (açúcar PP-45) com uma concentração de 65 °Brix, em quantidade suficiente para recobrir a fração de cristais e numa proporção de 50g de solução para cada 100g de cristais. Em seguida a suspensão de cristais deve ser submetida à agitação branda em bateadeira, por cerca de 3 minutos, para homogeneização e foi então, novamente, submetida ao ciclo completo de centrifugação. A massa inicial e final de cristais, a quantidade de solução sacarose adicionada e o mel resultante foram pesados para realização dos cálculos de balanço de massa e reservadas alíquotas para as análises necessárias.

3.3.3. Caracterização granulométrica

As amostras de cristais previamente secas, homogeneizadas, quarteadas e amostradas para análises químicas, foram então caracterizadas com relação a granulometria em um jogo de peneiras de 8 polegadas de diâmetro da marca Abronzinox. O jogo de peneiras utilizado é apresentado na tabela 8 e seguiram a metodologia ICUMSA, utilizando-se porém uma quantidade maior de peneiras que o convencionalmente utilizada para análise de açúcar cristal branco, uma vez que, no caso estudado, parte das amostras apresentavam uma granulometria mais fina que a convencionalmente obtida.

O peneiramento foi efetuado, dividindo-se o jogo de peneiras em duas partes, cada um deles ordenado em ordem decrescente com relação à abertura da malha da peneira. Após o peneiramento com o primeiro conjunto, por 20 minutos em vibrador modelo T da Produtest. O material coletado no fundo, contendo a parte que passou pela última peneira, foi transferido para o topo da peneira do conjunto seguinte e submetido às mesmas condições do lote anterior. A massa retida em

cada peneira foi obtida pela diferença entre a peneira contendo a amostra peneirada e esta vazia.

Tabela 8: Características das peneiras da série ABNT – EB 22

Peneira	10	12	14	16	18	20	25	30	35	40	45
Abertura (mm)	2,000	1,680	1,410	1,190	1,000	0,850	0,710	0,590	0,500	0,420	0,350

Peneira	50	60	70	80	100	120	140	170	200	230
Abertura (mm)	0,300	0,250	0,212	0,177	0,150	0,125	0,075	0,088	0,075	0,063

Peneira	270	325	400	500
Abertura (mm)	0,053	0,044	0,037	0,025

3.3.4. Teste de rendimento da produção de cristais em três estágios (teste de esgotabilidade de sacarose do licor-mãe)

O objetivo deste teste é avaliar a quantidade e a respectiva qualidade do açúcar que pode ser produzido partindo-se de uma solução de sacarose e procedendo-se sucessivas cristalizações e recuperação de cristais. A técnica consiste em submeter uma solução de sacarose a cristalização por resfriamento, conforme procedimento anteriormente descrito, separar os cristais do licor-mãe através da centrifugação, concentrar por evaporação o licor-mãe obtido neste primeiro estágio até a concentração desejada e novamente submetê-lo a cristalização por resfriamento, separação dos cristais do licor-mãe. O processo deve

ser repetido até se completar 3 estágios. O licor-mãe e cristais obtidos em cada estágio são, então, submetidos às mesmas análises anteriormente descritas. Este teste foi utilizado para obtenção dos resultados apresentados na tabela 61. O número de estágios de cristalização adotado, foi em número de três para se efetuar comparação com o processo convencional de produção de açúcar a partir do caldo de cana que é realizado em 3 etapas (massa A, massa B e massa C). Este teste, também, é denominado como teste de esgotabilidade do licor-mãe uma vez que a cada estágio o mesmo é empobrecido em termos do teor de sacarose, a ponto de não se conseguir recuperar cristais de sacarose em quantidades significativas, ou seja, até se esgotar substancialmente o licor-mãe em termos de sacarose recuperável, através do processo de cristalização.

4. RESULTADOS

4.1. Introdução

A seguir são apresentados os resultados dos testes de cristalização por resfriamento do xarope de caldo de cana-de-açúcar em que não se efetuou o tratamento químico, xarope industrial de caldo de cana-de-açúcar que recebeu tratamento conforme procedimento utilizado para fabricação de açúcar VVHP e açúcar bruto VHP e VHP⁽ⁱ⁾ e VVHP.

4.2. Avaliação da viabilidade técnica de aplicação da cristalização por resfriamento para soluções impuras de sacarose

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à avaliação da viabilidade técnica, de se realizar a cristalização por resfriamento do xarope de caldo de cana-de-açúcar sem nenhum tratamento químico, xarope industrial de caldo de cana-de-açúcar que recebeu tratamento para fabricação de açúcar VVHP, do açúcar granulado PP-45 e açúcar cristal bruto VHP⁽ⁱ⁾ (contendo altos teores de amido e dextrana), e açúcares VHP e VVHP comerciais.

Para o caso do xarope de caldo de cana, que não recebeu nenhum tratamento químico, após a concentração até a condição desejada, embora a cristalização da massa por resfriamento tenha sido realizada a contento, durante a centrifugação houve grande dificuldade de processamento. Mesmo utilizando-se altas rotações na centrífuga de cesto (6000 rpm) não foi possível separar adequadamente o licor-mãe dos cristais da massa cristalizada, devido à alta

viscosidade e capacidade de adesão da mesma, associada à presença de cristais muito finos e principalmente devido a grande quantidade de material floculado, constituído em grande parte por impurezas. Aparentemente, estes elementos acabavam por obstruir a circulação do licor-mãe por entre os cristais e também obstruíam a tela do cesto da centrífuga, permanecendo grande quantidade de licor-mãe aderida aos cristais e também à parede do cesto. Mesmo fazendo-se uso de quantidade adicional de vapor ou solução hidro-alcoólica na lavagem da massa a separação não foi satisfatória, pois grande quantidade de licor-mãe continuou aderido aos cristais e estes à parede do cesto. Na tentativa de separar os cristais do licor-mãe e então se efetuar a análise granulométrica, a massa cristalizada aderida ao cesto da centrífuga, foi removida e submetida a um processo de afinação com uma solução de sacarose a 65 °Brix, não se obtendo entretanto nenhum sucesso. Observou-se, também, que aparentemente a grande quantidade de material floculado e em suspensão no xarope inicial, que estava sendo submetido à cristalização por resfriamento atuava como semente (ou “cluster”), (ver itens 2.6.4, 2.6.5 e 2.6.6), provocando a nucleação do xarope em pontos aleatórios, impedindo a detecção do ponto de nucleação e os verdadeiros limites da zona metaestável. Uma nova tentativa de solucionar o problema acima discutido foi efetuada, promovendo-se a sementeira do xarope num ponto de supersaturação, γ de 1,15. No entanto a massa cristalizada por resfriamento apresentou problemas semelhantes ao anteriormente mencionados. Os problemas, novamente, parecem estar relacionados à alta viscosidade da massa, e a presença de grandes quantidades de impurezas em suspensão e floculadas na massa cristalizada final. Aparentemente, além da alta viscosidade da massa, a presença destas partículas estranhas, na massa cristalizada, colaborou com a obstrução dos poros entre cristais e também dos furos do cesto da centrífuga, impedindo a separação entre o licor mãe e cristais durante o processo de centrifugação da massa.

O xarope industrial de VVHP, devido ao pré-tratamento que sofreu na indústria (ver itens 2.5.1 e 2.5.2) apresentou-se, aparentemente, com uma coloração mais clara, menos viscoso e com uma quantidade de material em suspensão relativamente baixa em relação ao o caso anterior. No entanto, quando foi submetido à cristalização por resfriamento, sem a utilização de sementeira, apresentou durante a centrifugação problemas semelhantes aos anteriormente descritos. Novamente, parece que a alta viscosidade do licor-mãe associado à presença de grandes quantidades de pequenos cristais na massa cristalizada final, foram os principais causadores de tais efeitos na centrifugação. Este fato ficou mais evidenciado, quando se submeteu a massa cristalizada, obtida a partir do xarope semeado no ponto de supersaturação de 1,15, ao processo de centrifugação. Observou-se, neste caso, uma rápida e fácil separação dos cristais do licor-mãe, obtendo-se um imediato branqueamento dos mesmos no cesto da centrífuga, denotando-se a facilidade de escoamento deste, por entre os cristais bastante uniformes. O efeito da sementeira na uniformidade dos cristais obtidos e a influência no processo de centrifugação são discutidos nos itens subseqüentes.

Para as massas cristalizadas por resfriamento, obtidas a partir do açúcar PP-45, VVHP, e VHP não houve dificuldades de processamento ou centrifugação, utilizando-se ou não sementeira. Desta forma foram realizados ensaios de cristalização por resfriamento para o açúcar granulado PP-45, açúcar VVHP (com e sem sementeira), açúcar VHP⁽ⁱ⁾ e VHP e xarope industrial de VVHP (com sementeira) que são relatados a seguir.

4.3. Estudo da cinética de cristalização

Para as amostras em que ficou demonstrada a possibilidade de se efetuar a cristalização por resfriamento e centrifugação da massa cristalizada para obtenção de cristais, conforme discutida no item 4.2, foi efetuado o estudo cinético. Neste estudo, foram determinados os expoentes cinéticos (n/g) e da constante cinética do sistema (B_N) para cada caso, que permitiram a obtenção da expressão do tamanho médio ou predominante de cristais (L_m). Apresenta-se, também uma comparação entre os tamanhos médios ou dominantes previstos, utilizando a correlação obtida com o valor experimental dos ensaios de cristalização para o açúcar granulado PP-45, açúcar VVHP (com e sem semente), açúcar VHP (com e sem semente) e xarope industrial de VVHP (com semente). Efetuou-se, ainda, para o caso do açúcar PP-45 a separação entre os expoentes cinéticos pela utilização dos valores máximos de subresfriamento em função da velocidade de resfriamento. As condições experimentais dos ensaios são apresentadas nas tabelas 9 a 14.

4.3.1. Ajuste da distribuição granulométrica

Para obtenção dos parâmetros cinéticos foram levantadas as curvas de distribuição de frequência acumulada, $M(L)$, versus o tamanho característico do cristal, L , de cada ensaio. Para os valores experimentais da frequência acumulada foram estimados, numericamente, os valores de z que satisfazem a equação (2.7.3). Os valores experimentais da frequência acumulada em relação ao tamanho de partícula dos ensaios são apresentados nas tabelas 15 a 20 e os respectivos valores de z obtidos são apresentados nas tabelas 21 a 26.

Tabela 9: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar PP-45

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T Saturação (°C)	T Nucleação (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa Final Cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final Licor Mãe (mel) (g)	V _{R1} (°C/h)	V _{R2} (°C/h)
1	79,6	95	84,3	68,2	36,0	9.945	2.053,0	620,7	1.432,3	12	12
2	79,2	95	82,3	70,6	35,2	21.240	2.049,0	623,8	1.425,2	6	6
3	79,3	95	82,9	72,1	35,5	32.940	2.114,8	656,1	1.458,7	4	4
4	79,7	95	84,8	72,3	35,2	16.695	2.180,0	659,4	1.520,6	8	8
5	81,1	98	91,6	80,5	25,5	16.650	2.171,6	669,0	1.502,6	12	12
6	80,9	98	90,6	80,9	25,2	25.155	2.176,0	776,9	1.399,1	8	8
7	81,3	98	92,5	82,6	25,0	34.560	2.151,1	856,3	1.294,8	6	6
8	81,5	98	93,7	85,1	32,3	47.790	2.180,0	823,7	1.356,3	4	4
9	78,6	90	79,5	55,4	25,2	9.120	2.187,0	669,0	1.518,0	12	12
10	78,3	90	78,3	56,2	25,0	14.040	2.193,8	596,8	1.597,0	8	8
11	78,2	90	77,8	56,7	25,0	18.990	2.213,8	646,3	1.567,4	6	6
12	78,6	90	79,6	62,6	25,2	33.840	2.190,1	669,0	1.521,1	4	4

Tabela 10: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T Saturação (°C)	T Nucleação (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa Final Cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final Licor Mãe (mel) (g)	V _{R1} (°C/h)	V _{R2} (°C/h)
1	80,0	95	86,2	63,2	35,1	6.960	2.271,4	761,64	1509,7	12	12
2	80,0	95	86,2	78,8	34,7	19.710	2270,91	866,14	1404,8	8	8
3	80,0	95	86,2	60,6	35,3	15.360	2318,51	722,88	1595,6	6	6
4	80,2	95	87,2	67,1	35,0	28.890	2295,33	766,71	1528,6	4	4
5	82,3	105	98,0	74,5	34,9	11.850	2.207,9	897,16	1310,7	12	12
6	82,1	105	98,0	84,4	34,9	22.230	2215,23	914,28	1301,0	8	8
7	81,8	105	98,0	77,0	35,3	25.200	2213,75	870,19	1343,6	6	6
8	81,9	105	98,0	82,7	35,2	42.930	2218,05	836,30	1381,8	4	4
9	83,7	110	106,5	91,7	35,6	17.010	2.189,9	969,35	1220,6	12	12
10	84,0	110	108,2	93,0	35,0	26.100	2187,08	995,11	1192,0	8	8
11	84,0	110	108,5	91,9	35,5	34.140	2181,88	984,96	1196,9	6	6
12	83,6	110	105,8	93,1	35,1	52.290	2187,85	979,83	1208,0	4	4

Tabela 11: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T Saturação (°C)	T semeadura (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa Final Cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final Licor Mãe (mel) (g)	V _{R1} (°C/h)	V _{R2} (°C/h)
1	80,1	100	86,6	74,1	36,7	11.700	2.403,9	828,82	1575,08	12	12
2	80,0	100	86,1	72,2	35,7	16.650	2.241,6	741,71	1499,89	8	8
3	80,2	100	87,1	75,5	37,2	24.300	2.227,2	766,11	1461,09	6	6
4	80,4	100	88,0	48,2	35,0	11.880	2.225,7	680,70	1545,00	4	4
5	82,0	105	96,3	82,4	39,6	14.220	2.201,9	867,38	1334,52	12	12
6	82,5	105	99,1	90,6	35,1	25.020	2.163,2	905,58	1257,62	8	8
7	82,1	105	96,8	58,2	38,4	13.920	2.161,4	820,18	1341,22	6	6
8	82,2	105	96,8	60,7	36,8	23.130	2.170,7	868,87	1301,83	4	4
9	84,5	118	112,3	97,7	38,5	18.810	2.114,5	938,61	1175,89	12	12
10	84,4	118	111,5	94,5	35,3	26.775	2.175,1	978,28	1196,82	8	8
11	84,2	118	110,0	97,5	35,1	37.500	2.166,2	959,88	1206,32	6	6
12	84,3	118	110,7	97,3	41,2	53.958	2.112,2	946,23	1165,97	4	4

Tabela 12: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do xarope de VVHP - semeado

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T Saturação (°C)	T Semeadura (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa final cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final licor Mãe (mel) (g)	Massa semente (*) (g)	V _{R1} (°C/h)
1	80,2	88	78,0	67,8	34,9	9.840	2.544,3	315,2	2.229,1	0,020	12
2	80,2	88	78,0	67,8	35,4	14.760	2.584,0	455,6	2.128,4	0,019	8
3	80,2	88	78,0	67,8	35,1	19.680	2.601,5	343,2	2.258,3	0,019	6
4	80,2	88	78,0	67,8	35,3	29.520	2.438,1	471,4	1.966,7	0,019	4
5	82,2	98	87,7	76,6	35,0	12.180	2.492,2	652,1	1.840,1	0,026	12
6	82,2	98	87,7	76,9	35,3	18.855	2.421,0	560,7	1.860,3	0,023	8
7	82,2	98	87,7	76,9	35,3	25.740	2.514,6	642,6	1.872,0	0,023	6
8	82,2	98	87,7	77,3	35,5	38.070	2.514,8	586,7	1.928,1	0,020	4
9	84,1	108	97,7	87,8	36,7	15.840	2.472,3	767,1	1.705,2	0,020	12
10	84,1	108	97,7	87,8	35,3	23.760	2.515,9	770,1	1.745,8	0,020	8
11	84,1	108	97,7	87,2	35,3	31.320	2.444,6	644,0	1.800,6	0,020	6
12	84,2	108	98,3	88,3	35,2	47.970	2.373,1	721,9	1.651,2	0,019	4

(*): massa de cristais adicionada, via suspensão a 1% (p/p) de cristais em etanol absoluto, com tamanho médio de partícula de 22 µm

Tabela 13: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP - semeado

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T Saturação (°C)	T Semeadura (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa Final cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final Licor Mãe (mel) (g)	Massa Semente * (g)	V _{R1} (°C/h)
1	78,6	88	79,6	69,5	35,3	10.350	2.283,5	602,5	1.681,0	0,018	12
2	78,3	88	78,2	69,0	35,0	14.850	2.352,0	702,8	1.649,2	0,019	8
3	78,5	88	79,1	68,0	34,9	20.400	2.167,3	579,2	1.588,1	0,021	6
4	78,5	88	79,1	69,3	35,1	30.870	2.250,7	664,4	1.586,3	0,017	4
5	80,0	98	86,2	76,3	35,3	12.390	2.175,6	692,4	1.483,2	0,022	12
6	80,0	98	86,2	76,3	35,1	18.585	2.186,5	718,3	1.468,2	0,021	8
7	80,3	98	87,6	77,8	35,1	46.680	2.170,9	756,1	1.414,8	0,020	6
8	80,5	98	88,6	77,4	35,0	38.160	2.251,0	768,5	1.482,5	0,021	4
9	82,0	108	96,4	86,5	35,7	15.450	2.658,8	992,6	1.666,2	0,019	12
10	82,1	108	96,9	89,1	35,3	24.345	2.649,4	1137,4	1.512,0	0,019	8
11	81,7	108	94,6	86,4	35,1	30.840	2.148,0	830,1	1.317,9	0,020	6
12	82,1	108	96,9	87,0	35,3	46.800	2.126,2	835,3	1.290,9	0,021	4

(*): massa de cristais adicionada, via suspensão a 1% (p/p) de cristais em etanol absoluto, com tamanho médio de partícula de 22 µm

Tabela 14: Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar VHP - semeado

Ensaio	Brix Solução (%)	T inicial Aquec. (°C)	T _{sat} (°C)	T Semeadura (°C)	T Final (°C)	Tempo de Batelada (s)	Massa Final Cristalizada (g)	Massa Final de Cristais (g)	Massa Final Licor Mãe (mel) (g)	Massa Semente* (g)	V _{R1} (°C/h)
1	78,5	80	79,1	69,0	35,4	10.200	2.119,8	570,5	1.549,2	0,018	12
2	78,5	80	78,8	68,5	34,5	15.075	2.220,3	579,3	1.641,0	0,019	8
3	78,6	80	79,5	69,4	36,7	19.440	2.190,4	636,7	1.553,7	0,021	6
4	78,6	80	79,5	69,3	36,6	29.970	2.143,6	637,1	1.506,4	0,017	4
5	80,5	98	88,3	78,8	35,4	13.140	1.893,9	681,5	1.212,4	0,022	12
6	79,7	98	84,6	76,3	37,3	17.685	2.121,1	655,8	1.465,3	0,021	8
7	80,1	98	86,4	76,4	35,2	24.840	2.059,5	709,7	1.349,9	0,020	6
8	80,1	98	86,4	77,8	38,3	35.820	2.344,0	742,7	1.601,3	0,021	4
9	82,2	108	97,2	86,5	35,1	15.450	2.059,3	805,0	1.254,3	0,019	12
10	82,3	108	98,0	86,4	35,7	23.130	2.052,4	863,0	1.189,4	0,019	8
11	82,1	108	97,1	90,0	35,2	33.000	1.975,1	901,3	1.073,9	0,020	6
12	82,1	108	96,9	87,0	36,4	45.900	1.996,9	797,0	1.199,9	0,021	4

(*): massa de cristais adicionada, via suspensão a 1% (p/p) de cristais em etanol absoluto, com tamanho médio de partícula de 22 µm

Tabela 15: Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com açúcar PP-45

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	1,04	0,00	0,89	1,17	0,00	0,36	1,63	0,00	0,00	0,40	0,00
12	1,680	0,00	1,46	2,24	1,38	2,92	1,02	0,70	4,92	0,00	0,70	0,77	0,00
14	1,410	0,00	1,91	5,24	1,71	4,77	2,97	1,13	8,58	1,07	1,13	1,20	4,64
16	1,190	1,47	2,53	8,94	2,46	7,23	6,05	1,82	12,69	1,94	1,60	2,10	9,87
18	1,000	3,48	3,40	15,55	3,22	10,30	12,23	3,71	19,22	2,31	1,85	3,37	15,72
20	0,850	9,45	6,10	31,44	6,33	18,97	28,02	15,79	35,42	3,65	2,63	8,26	26,58
25	0,710	16,03	9,32	42,06	9,88	26,84	37,01	25,54	46,33	4,47	3,34	13,03	36,06
30	0,590	20,57	11,45	47,02	12,66	31,75	41,78	31,14	52,36	5,06	3,93	16,72	41,55
35	0,500	41,43	19,74	65,88	25,71	48,93	58,79	48,71	69,79	7,51	6,48	31,59	59,80
40	0,420	57,51	30,16	77,50	35,87	60,88	72,07	61,58	80,53	12,06	10,76	48,28	74,93
45	0,350	67,83	40,33	84,98	45,98	71,36	80,75	73,24	87,56	17,96	18,91	64,04	84,83
50	0,300	72,70	46,81	87,66	52,42	76,15	83,67	77,76	89,63	21,95	25,11	69,80	87,46
60	0,250	85,03	69,85	93,83	72,98	88,47	91,86	90,20	95,40	39,38	52,02	86,17	94,97
70	0,212	85,21	70,11	93,94	73,30	88,69	92,04	90,42	95,52	39,75	52,31	86,40	95,12
80	0,177	92,98	85,66	96,84	85,69	95,37	96,28	96,31	97,93	63,45	78,87	94,68	97,79
100	0,150	95,51	90,73	97,86	90,24	97,06	97,52	97,65	98,62	75,83	86,68	96,62	98,55
120	0,125	96,93	93,48	98,46	92,59	98,01	98,26	98,45	99,02	81,12	90,27	97,70	98,98
140	0,105	98,71	97,10	99,29	96,69	99,07	99,18	99,21	99,48	90,53	95,80	98,91	99,47
170	0,088	99,35	98,75	99,72	98,20	99,46	99,57	99,50	99,73	97,13	98,50	99,57	99,75
200	0,075	99,55	99,16	99,82	98,59	99,59	99,68	99,61	99,82	99,67	99,70	99,78	99,88
230	0,063	0,00	0,00	0,00	98,59	99,59	99,68	99,61	99,82	99,67	99,70	99,78	99,88
270	0,053	99,90	99,86	99,96	99,63	99,84	99,91	99,85	99,91	99,84	99,93	99,96	99,99
325	0,044	99,94	99,92	99,98	99,79	99,91	99,94	99,90	99,93	99,88	99,94	99,97	99,99
400	0,037	99,98	99,96	99,99	99,93	99,95	99,98	99,94	99,95	99,92	99,96	99,97	99,99
500	0,025	100,00	99,98	99,99	99,98	99,96	99,99	99,96	99,96	99,95	99,98	99,98	99,99
Fundo	0,000	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 16: Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com açúcar VVHP

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	1,34	0,04	0,53	0,10	0,12	0,36	0,28
12	1,680	0,03	0,29	0,04	0,24	0,14	2,94	0,37	1,42	0,36	0,41	1,09	0,78
14	1,410	0,07	0,85	0,08	0,83	0,57	5,05	1,04	2,85	0,96	1,05	2,80	1,48
16	1,190	0,18	2,05	0,26	2,52	1,63	8,97	2,59	6,27	3,06	2,13	6,90	3,62
18	1,000	0,56	3,81	0,82	5,22	4,08	13,23	4,32	11,01	7,12	4,12	12,52	7,70
20	0,850	2,51	12,23	4,31	15,27	14,56	31,71	13,77	28,54	24,32	17,18	30,76	25,82
25	0,710	4,83	20,03	8,63	23,40	21,61	42,46	22,83	40,90	35,75	27,31	40,72	37,70
30	0,590	6,61	25,04	12,05	29,09	25,82	48,32	28,27	47,39	41,99	33,73	46,55	44,67
35	0,500	17,03	49,62	31,10	49,45	40,82	69,17	50,82	70,73	62,79	58,80	65,08	69,12
40	0,420	30,08	65,07	47,70	64,30	52,48	81,07	66,29	82,45	74,99	73,85	75,76	80,42
45	0,350	46,04	76,38	62,96	75,53	62,36	88,76	77,81	89,68	82,84	84,29	83,36	87,39
50	0,300	58,77	83,09	72,34	81,43	69,55	91,49	83,78	92,61	87,01	88,63	87,52	90,60
60	0,250	81,06	93,15	87,36	91,77	84,09	96,71	93,00	97,09	94,00	95,13	93,79	95,95
70	0,212	81,49	93,55	87,65	92,07	84,40	96,81	93,20	97,19	94,27	95,25	93,99	97,05
80	0,177	93,13	97,52	95,03	96,68	93,03	98,65	97,14	98,87	97,56	97,97	97,07	99,19
100	0,150	96,28	98,59	96,83	98,11	95,62	99,17	98,16	99,32	98,53	98,71	98,19	99,88
120	0,125	98,09	99,31	98,26	99,03	97,64	99,56	98,96	99,62	99,33	99,32	98,98	99,92
140	0,105	99,02	99,67	99,00	99,48	98,78	99,75	99,54	99,78	99,64	99,63	99,41	99,95
170	0,088	99,58	99,87	99,54	99,75	99,40	99,88	99,79	99,88	99,83	99,86	99,74	99,98
200	0,075	99,92	99,97	99,90	99,94	99,94	99,97	99,91	99,94	99,94	99,96	99,94	99,99
230	0,063	100,00	100,00	99,98	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	99,99	99,99	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

Tabela 17: Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com o açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,01	0,01	0,07	0,02	0,04	0,43	0,00	0,00	0,17	0,19	2,52	1,30
12	1,680	0,05	0,06	0,35	0,06	0,15	0,91	0,03	0,03	0,48	0,64	4,60	4,04
14	1,410	0,18	0,16	1,06	0,12	0,45	1,94	0,09	0,10	1,52	1,87	7,66	7,48
16	1,190	0,55	0,44	2,60	0,25	1,24	5,22	0,23	0,30	4,83	5,01	13,05	13,54
18	1,000	1,57	1,38	4,66	0,47	2,70	9,16	0,39	0,68	8,21	9,27	17,80	20,67
20	0,850	7,56	6,14	14,42	1,35	14,77	26,84	1,60	2,81	25,96	26,35	36,56	41,69
25	0,710	14,62	11,11	23,14	2,22	26,56	38,64	3,06	5,88	37,89	36,74	47,95	53,49
30	0,590	19,07	14,64	28,92	3,03	33,95	44,87	4,33	8,41	44,55	43,11	54,00	59,57
35	0,500	42,15	33,74	52,70	7,99	67,20	68,86	16,32	25,70	70,36	65,65	74,62	78,04
40	0,420	57,79	53,33	67,98	16,79	80,64	79,76	33,76	42,70	81,67	77,62	84,42	86,02
45	0,350	70,96	62,30	79,84	30,22	88,83	87,08	50,14	58,91	89,12	85,28	90,20	91,01
50	0,300	78,23	72,07	84,74	42,59	91,35	90,47	63,06	69,59	91,66	88,58	92,93	93,16
60	0,250	90,77	87,53	93,45	69,59	96,50	95,85	82,71	86,43	96,36	94,90	96,80	96,78
70	0,212	91,11	87,87	93,73	70,22	96,64	96,05	83,23	86,82	96,52	95,08	96,96	96,95
80	0,177	96,35	94,70	97,18	87,46	98,36	98,33	93,10	94,90	98,35	97,72	98,61	98,59
100	0,150	97,70	96,39	98,14	94,38	98,89	98,95	96,07	96,68	98,98	98,54	99,12	99,13
120	0,125	98,74	97,88	98,95	96,55	99,31	99,41	98,18	98,29	99,42	99,19	99,46	99,52
140	0,105	99,33	98,78	99,42	98,04	99,56	99,65	98,98	99,06	99,65	99,51	99,66	99,70
170	0,088	99,66	99,43	99,71	98,94	99,76	99,81	99,60	99,58	99,82	99,72	99,80	99,82
200	0,075	99,87	99,82	99,91	99,78	99,87	99,91	99,81	99,83	99,93	99,86	99,91	99,90
230	0,063	100,00	100,00	100,00	100,00	99,96	100,00	99,93	99,96	100,00	99,97	100,00	99,96
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

Tabela 18: Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com xarope de VVHP - semeados

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
12	1,680	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
14	1,410	0,07	0,09	0,07	0,06	0,07	0,04	0,05	0,07	0,05	0,07	0,05	0,06
16	1,190	0,14	0,14	0,12	0,13	0,14	0,14	0,28	0,11	0,07	0,21	0,13	0,29
18	1,000	0,38	0,33	0,24	0,25	0,38	0,37	0,77	1,01	0,17	0,49	0,30	1,61
20	0,850	1,34	1,91	0,95	3,96	1,34	3,21	8,20	18,14	1,74	3,93	3,90	23,81
25	0,710	2,60	4,38	2,20	15,10	2,60	9,10	19,59	36,06	6,11	9,71	13,68	40,55
30	0,590	3,85	7,10	3,85	24,64	3,85	14,69	27,80	44,99	11,04	14,96	20,67	49,56
35	0,500	19,07	34,75	31,67	60,93	19,07	53,89	62,75	78,25	49,52	50,68	53,76	78,95
40	0,420	41,60	57,38	54,48	77,61	41,60	73,22	77,02	89,31	69,48	69,71	74,59	91,10
45	0,350	63,79	75,12	73,83	88,57	63,79	86,19	87,03	95,76	85,09	82,22	87,40	96,16
50	0,300	72,91	82,41	81,44	92,36	72,91	90,53	90,81	97,21	90,09	86,80	91,90	98,17
60	0,250	89,20	94,31	94,05	97,91	89,20	97,50	96,92	99,20	97,67	95,07	96,91	99,49
70	0,212	89,44	94,52	94,31	98,01	89,44	97,60	97,04	99,24	97,76	95,24	97,02	99,55
80	0,177	95,79	98,19	97,76	99,38	95,79	99,24	98,93	99,70	99,18	98,33	98,83	99,89
100	0,150	97,55	98,91	98,65	99,66	97,55	99,54	99,32	99,82	99,52	99,02	99,27	99,95
120	0,125	98,52	99,39	99,19	99,83	98,52	99,73	99,57	99,91	99,72	99,49	99,60	100,00
140	0,105	98,97	99,60	99,46	99,89	98,97	99,83	99,70	99,94	99,81	99,67	99,76	100,00
170	0,088	99,29	99,76	99,67	99,95	99,29	99,90	99,83	99,97	99,88	99,82	99,87	100,00
200	0,075	99,80	99,91	99,91	99,96	99,80	99,96	99,94	100,00	99,94	99,95	99,95	100,00
230	0,063	99,93	99,97	99,98	99,98	99,93	100,00	99,98	100,01	99,98	99,98	99,99	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	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	100,01	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	100,01	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	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00
Fundo		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 19: Distribuição das freqüências acumuladas dos ensaios com o açúcar VVHP - semeado

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	1,680	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,01	0,01
14	1,410	0,02	0,02	0,05	0,04	0,02	0,06	0,05	0,02	0,05	0,09	0,05	0,06
16	1,190	0,23	0,13	0,09	0,12	0,12	0,36	0,14	0,17	0,22	0,37	0,28	0,43
18	1,000	0,38	0,46	0,16	0,32	0,47	0,94	0,38	0,59	0,69	0,72	1,09	1,35
20	0,850	3,42	3,33	1,90	3,04	4,55	6,02	3,65	9,75	8,17	5,41	16,04	21,14
25	0,710	10,16	8,83	6,03	9,84	12,60	14,04	11,31	25,25	20,25	15,94	30,52	36,27
30	0,590	17,75	14,95	11,26	17,98	20,18	21,79	19,64	34,59	28,75	24,68	39,18	45,11
35	0,500	53,69	48,16	43,49	46,63	53,02	53,13	50,42	66,07	61,06	54,56	66,27	69,36
40	0,420	73,43	65,82	61,93	62,30	68,04	68,48	65,20	78,32	76,61	68,91	80,55	81,67
45	0,350	84,89	78,13	75,10	74,30	80,36	78,53	75,85	85,36	87,70	80,20	89,69	89,79
50	0,300	89,36	83,95	81,55	80,70	85,22	84,26	81,23	89,22	92,09	85,23	93,23	92,94
60	0,250	96,74	93,81	92,52	93,78	95,28	93,46	91,04	95,55	98,31	94,53	98,65	98,24
70	0,212	96,88	93,99	92,76	93,98	95,43	93,64	91,26	95,81	98,37	94,68	98,71	98,33
80	0,177	98,98	98,80	98,52	99,12	98,47	98,50	97,64	98,81	99,46	98,84	99,64	99,61
100	0,150	99,34	99,46	99,49	99,57	98,99	99,32	98,90	99,58	99,68	99,44	99,86	99,82
120	0,125	99,58	99,76	99,80	99,80	99,35	99,68	99,60	99,86	99,83	99,72	99,96	99,92
140	0,105	99,75	99,98	99,91	99,89	99,58	99,82	99,87	99,95	99,92	99,83	100,00	99,97
170	0,088	99,87	100,01	99,96	99,95	99,75	99,90	99,95	100,00	99,98	99,90	100,00	99,99
200	0,075	99,95	100,00	99,98	99,99	99,92	99,98	99,99	100,00	100,00	99,95	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	99,96	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	99,96	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

Tabela 20: Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com açúcar VHP - semeado

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00
12	1,680	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,06	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08
14	1,410	0,02	0,05	0,02	0,02	0,06	0,06	0,11	0,15	0,08	0,08	0,11	0,29
16	1,190	0,05	0,14	0,10	0,07	0,17	0,21	0,31	0,99	0,20	0,20	0,28	1,79
18	1,000	0,15	0,39	0,40	0,34	0,43	0,66	0,83	3,66	0,58	0,58	0,81	6,41
20	0,850	1,66	5,01	5,73	4,75	2,89	7,29	5,52	31,23	5,65	5,65	9,32	33,75
25	0,710	6,30	14,30	16,31	15,97	9,47	18,65	15,95	46,50	18,14	18,14	23,06	47,58
30	0,590	11,62	21,72	25,81	24,88	17,05	26,60	24,49	54,45	27,40	27,40	32,40	56,25
35	0,500	48,49	57,65	61,91	56,88	48,11	55,40	53,35	79,93	57,45	57,45	62,01	77,68
40	0,420	68,12	73,07	76,78	72,06	64,23	70,49	67,10	90,22	72,44	72,44	76,32	88,47
45	0,350	81,15	83,01	87,02	83,24	78,61	82,73	79,08	95,33	82,93	82,93	86,65	95,06
50	0,300	86,98	87,91	91,03	88,45	85,99	88,32	84,32	97,15	87,37	87,37	89,91	96,53
60	0,250	95,87	96,55	98,14	97,41	97,00	95,98	95,53	99,30	96,19	96,19	97,02	99,23
70	0,212	96,01	96,71	98,17	97,49	97,06	96,05	95,63	99,30	96,33	96,33	97,13	99,23
80	0,177	98,56	98,76	99,50	99,52	98,74	98,24	99,17	99,77	99,15	99,15	99,41	99,80
100	0,150	99,01	99,18	99,70	99,74	99,21	98,83	99,60	99,86	99,57	99,57	99,72	99,88
120	0,125	99,49	99,51	99,89	99,92	99,61	99,31	99,82	99,96	99,76	99,76	99,84	99,99
140	0,105	99,71	99,69	100,00	100,00	99,79	99,57	99,91	100,00	99,85	99,85	99,89	100,00
170	0,088	99,85	99,83	100,00	100,00	99,89	99,82	99,95	100,00	99,90	99,90	99,91	100,00
200	0,075	99,93	99,91	100,00	100,00	99,91	99,95	99,98	100,00	99,96	99,96	99,97	100,00
230	0,063	100,00	99,98	100,00	100,00	100,02	99,98	100,00	100,00	99,98	99,98	99,98	100,00
270	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00	100,02	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	0,000	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 21: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar PP-45

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000		9,993					11,393	9,369			11,267	
12	1,680		9,525	8,923	9,599			10,527	7,779		10,524	10,394	
14	1,410		9,148	7,682	9,301		8,517	9,877	6,924	9,949	9,876	9,789	7,865
16	1,190	9,518	8,750	6,860	8,787	8,719	7,465	9,213	6,293	9,129	9,400	9,017	6,702
18	1,000	8,292	8,323	5,953	8,401	7,526	6,354	8,194	5,586	8,883	9,197	8,337	5,934
20	0,850	6,772	7,454	4,671	7,397	6,023	4,894	5,926	4,430	8,220	8,692	6,984	4,995
25	0,710	5,900	6,795	4,067	6,700	5,249	4,340	5,069	3,850	7,921	8,351	6,250	4,393
30	0,590	5,465	6,463	3,817	6,298	4,873	4,081	4,689	3,561	7,737	8,110	5,829	4,093
35	0,500	4,100	5,539	2,949	5,057	3,848	3,266	3,734	2,773	7,132	7,360	4,661	3,220
40	0,420	3,324	4,753	2,419	4,404	3,260	2,670	3,140	2,271	6,377	6,563	3,755	2,539
45	0,350	2,861	4,159	2,042	3,867	2,767	2,259	2,617	1,895	5,704	5,614	3,031	2,048
50	0,300	2,641	3,828	1,890	3,558	2,537	2,110	2,405	1,769	5,348	5,101	2,773	1,901
60	0,250	2,037	2,773	1,470	2,628	1,875	1,618	1,732	1,329	4,209	3,577	1,975	1,369
70	0,212	2,028	2,761	1,461	2,614	1,861	1,606	1,718	1,317	4,189	3,563	1,962	1,355
80	0,177	1,536	2,007	1,177	2,001	1,354	1,239	1,235	1,027	3,057	2,352	1,395	1,048
100	0,150	1,318	1,701	1,042	1,729	1,166	1,087	1,069	0,907	2,497	1,945	1,200	0,920
120	0,125	1,164	1,503	0,943	1,565	1,030	0,973	0,940	0,819	2,241	1,727	1,061	0,829
140	0,105	0,889	1,153	0,752	1,192	0,817	0,776	0,767	0,679	1,710	1,289	0,844	0,684
170	0,088	0,725	0,896	0,585	0,983	0,697	0,645	0,672	0,566	1,138	0,931	0,644	0,551
200	0,075	0,652	0,803	0,522	0,912	0,643	0,591	0,625	0,506	0,597	0,584	0,534	0,448
270	0,053	0,428	0,472	0,341	0,616	0,491	0,414	0,482	0,409	0,489	0,395	0,326	0,248
325	0,044	0,376	0,402	0,286	0,528	0,421	0,368	0,429	0,386	0,453	0,367	0,310	0,248
400	0,037	0,263	0,333	0,256	0,383	0,366	0,275	0,372	0,357	0,409	0,326	0,310	0,248
500	0,025	0,000	0,265	0,210	0,286	0,329	0,248	0,322	0,333	0,358	0,272	0,283	0,248
Fundo		0,000	0,000	0,000	0,000	0,124	0,116	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 22: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VVHP

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	16,684	14,045	19,008	15,036	16,704	9,647	14,125	10,900	13,081	12,854	11,412	11,739
12	1,680	14,558	11,709	14,169	11,915	12,590	8,532	11,391	9,565	11,406	11,239	9,922	10,385
14	1,410	13,431	10,272	13,379	10,290	10,792	7,739	9,994	8,580	10,104	9,972	8,607	9,505
16	1,190	12,332	9,051	11,851	8,753	9,374	6,855	8,716	7,411	8,476	8,995	7,265	8,233
18	1,000	10,835	8,158	10,320	7,689	8,055	6,224	7,972	6,526	7,215	8,041	6,316	7,094
20	0,850	8,761	6,353	7,974	5,983	6,063	4,653	6,157	4,859	5,161	5,781	4,713	5,049
25	0,710	8,761	5,512	6,916	5,232	5,376	4,046	5,276	4,127	4,411	4,943	4,137	4,301
30	0,590	8,761	5,106	6,378	4,822	5,049	3,753	4,877	3,798	4,070	4,530	3,839	3,933
35	0,500	5,797	3,690	4,692	3,698	4,131	2,801	3,633	2,731	3,086	3,265	2,984	2,803
40	0,420	4,757	2,985	3,783	3,019	3,555	2,244	2,930	2,173	2,536	2,589	2,500	2,276
45	0,350	8,761	2,471	3,079	2,510	3,106	1,823	2,403	1,765	2,154	2,078	2,127	1,905
50	0,300	3,267	2,140	2,657	2,225	2,784	1,645	2,104	1,563	1,927	1,831	1,897	1,705
60	0,250	2,244	1,522	1,906	1,625	2,088	1,190	1,534	1,144	1,454	1,355	1,471	1,273
70	0,212	8,761	1,491	1,890	1,604	2,071	1,178	1,518	1,130	1,431	1,343	1,454	1,149
80	0,177	1,524	1,086	1,364	1,193	1,532	0,901	1,138	0,854	1,082	1,022	1,146	0,774
100	0,150	1,238	0,913	1,176	0,999	1,307	0,778	0,990	0,736	0,925	0,888	0,985	0,447
120	0,125	1,002	0,738	0,974	0,816	1,070	0,649	0,833	0,622	0,731	0,735	0,828	0,404
140	0,105	0,819	0,598	0,824	0,678	0,873	0,549	0,655	0,536	0,611	0,615	0,707	0,350
170	0,088	0,641	0,458	0,655	0,552	0,708	0,453	0,529	0,447	0,497	0,468	0,561	0,267
200	0,075	0,407	0,315	0,432	0,376	0,370	0,319	0,419	0,382	0,371	0,332	0,371	0,216
230	0,063	0,000	0,000	0,264	0,000	0,000	0,000	0,000	0,216	0,000	0,217	0,220	0,000
270	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,124	0,000	0,000	0,000	0,000
325	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
400	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
500	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 23: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VHP

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	16,604	16,565	13,435	15,300	14,128	11,166	19,008	19,008	12,383	12,267	8,756	9,686
12	1,680	13,982	13,805	11,444	13,712	12,576	10,174	14,630	14,547	11,036	10,639	7,878	8,069
14	1,410	12,304	12,459	9,967	12,781	11,118	9,126	13,220	13,041	9,465	9,176	7,103	7,139
16	1,190	10,841	11,144	8,709	11,862	9,752	7,688	12,013	11,657	7,806	7,752	6,247	6,186
18	1,000	9,423	9,605	7,858	11,068	8,658	6,822	11,297	10,567	6,993	6,801	5,720	5,457
20	0,850	7,123	7,443	6,080	9,628	6,040	4,976	9,394	8,600	5,039	5,011	4,365	4,086
25	0,710	6,057	6,510	5,252	8,939	4,996	4,249	8,475	7,509	4,290	4,355	3,770	3,508
30	0,590	5,599	6,055	4,833	8,489	4,516	3,923	7,967	6,955	3,939	4,012	3,485	3,230
35	0,500	4,062	4,529	3,545	7,036	2,889	2,815	5,870	5,058	2,747	2,958	2,553	2,392
40	0,420	3,311	3,515	2,854	5,821	2,265	2,309	4,528	4,033	2,213	2,412	2,070	1,983
45	0,350	2,720	3,108	2,305	4,748	1,819	1,922	3,665	3,261	1,800	2,024	1,731	1,678
50	0,300	2,383	2,670	2,053	4,039	1,654	1,714	3,074	2,782	1,633	1,834	1,539	1,522
60	0,250	1,694	1,897	1,499	2,782	1,213	1,284	2,160	1,960	1,230	1,375	1,179	1,181
70	0,212	1,671	1,877	1,476	2,754	1,198	1,263	2,133	1,937	1,212	1,359	1,160	1,162
80	0,177	1,230	1,393	1,132	1,901	0,956	0,962	1,527	1,375	0,957	1,058	0,910	0,913
100	0,150	1,062	1,226	0,994	1,422	0,850	0,836	1,261	1,193	0,828	0,923	0,793	0,791
120	0,125	0,881	1,035	0,835	1,209	0,739	0,703	0,987	0,968	0,700	0,773	0,687	0,665
140	0,105	0,730	0,875	0,701	1,009	0,650	0,607	0,827	0,809	0,605	0,667	0,604	0,583
170	0,088	0,602	0,697	0,578	0,838	0,543	0,508	0,631	0,638	0,507	0,569	0,519	0,505
200	0,075	0,458	0,506	0,416	0,534	0,458	0,419	0,511	0,498	0,383	0,473	0,414	0,426
230	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,339	0,000	0,394	0,323	0,000	0,305	0,000	0,326
270	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,118	0,000	0,000
325	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,000	0,000
400	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000
500	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,126	0,000	0,000
Fundo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 24: Valores de z calculados para os ensaio realizados com o xarope de VVHP - semeado

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
12	1,680	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
14	1,410	0,07	0,09	0,07	0,06	0,07	0,04	0,05	0,07	0,05	0,07	0,05	0,06
16	1,190	0,14	0,14	0,12	0,13	0,14	0,14	0,28	0,11	0,07	0,21	0,13	0,29
18	1,000	0,38	0,33	0,24	0,25	0,38	0,37	0,77	1,01	0,17	0,49	0,30	1,61
20	0,850	1,34	1,91	0,95	3,96	1,34	3,21	8,20	18,14	1,74	3,93	3,90	23,81
25	0,710	2,60	4,38	2,20	15,10	2,60	9,10	19,59	36,06	6,11	9,71	13,68	40,55
30	0,590	3,85	7,10	3,85	24,64	3,85	14,69	27,80	44,99	11,04	14,96	20,67	49,56
35	0,500	19,07	34,75	31,67	60,93	19,07	53,89	62,75	78,25	49,52	50,68	53,76	78,95
40	0,420	41,60	57,38	54,48	77,61	41,60	73,22	77,02	89,31	69,48	69,71	74,59	91,10
45	0,350	63,79	75,12	73,83	88,57	63,79	86,19	87,03	95,76	85,09	82,22	87,40	96,16
50	0,300	72,91	82,41	81,44	92,36	72,91	90,53	90,81	97,21	90,09	86,80	91,90	98,17
60	0,250	89,20	94,31	94,05	97,91	89,20	97,50	96,92	99,20	97,67	95,07	96,91	99,49
70	0,212	89,44	94,52	94,31	98,01	89,44	97,60	97,04	99,24	97,76	95,24	97,02	99,55
80	0,177	95,79	98,19	97,76	99,38	95,79	99,24	98,93	99,70	99,18	98,33	98,83	99,89
100	0,150	97,55	98,91	98,65	99,66	97,55	99,54	99,32	99,82	99,52	99,02	99,27	99,95
120	0,125	98,52	99,39	99,19	99,83	98,52	99,73	99,57	99,91	99,72	99,49	99,60	100,00
140	0,105	98,97	99,60	99,46	99,89	98,97	99,83	99,70	99,94	99,81	99,67	99,76	100,00
170	0,088	99,29	99,76	99,67	99,95	99,29	99,90	99,83	99,97	99,88	99,82	99,87	100,00
200	0,075	99,80	99,91	99,91	99,96	99,80	99,96	99,94	100,00	99,94	99,95	99,95	100,00
230	0,063	99,93	99,97	99,98	99,98	99,93	100,00	99,98	100,00	99,98	99,98	99,99	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

Tabela 25: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VVHP - semeado

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	15,354	0,000	15,749	15,749	16,508	16,704	0,000	16,019	0,000	0,000	0,000	19,403
12	1,680	14,921	16,597	14,260	14,260	15,214	15,520	16,862	14,903	0,000	14,891	14,322	15,551
14	1,410	14,905	15,312	13,941	13,941	14,359	14,926	13,626	14,056	14,858	14,057	13,174	13,913
16	1,190	12,000	12,741	13,222	13,222	12,863	12,782	11,412	12,633	12,349	12,025	11,376	11,761
18	1,000	11,331	11,083	12,476	12,476	11,561	11,055	10,131	11,346	10,749	10,551	10,489	9,929
20	0,850	8,316	8,354	9,155	9,155	8,488	7,894	7,473	8,222	6,722	7,001	7,636	5,900
25	0,710	6,655	6,879	7,471	7,471	6,707	6,305	6,124	6,482	5,091	5,493	5,911	4,729
30	0,590	5,725	6,019	6,489	6,489	5,703	5,499	5,361	5,547	4,479	4,845	5,133	4,219
35	0,500	3,499	3,761	3,993	3,993	3,835	3,530	3,525	3,652	2,940	3,164	3,459	2,931
40	0,420	2,608	2,951	3,125	3,125	3,108	2,852	2,832	2,979	2,379	2,460	2,813	2,270
45	0,350	2,045	2,387	2,531	2,531	2,568	2,279	2,369	2,495	2,019	1,886	2,287	1,764
50	0,300	1,786	2,095	2,220	2,220	2,262	2,027	2,079	2,236	1,794	1,602	2,026	1,516
60	0,250	1,187	1,469	1,570	1,570	1,472	1,340	1,498	1,676	1,314	0,965	1,409	0,902
70	0,212	1,170	1,455	1,552	1,552	1,456	1,326	1,483	1,661	1,288	0,954	1,396	0,888
80	0,177	0,827	0,868	0,926	0,926	0,793	0,935	0,929	1,071	0,868	0,688	0,861	0,614
100	0,150	0,727	0,686	0,677	0,677	0,645	0,826	0,736	0,848	0,641	0,593	0,695	0,467
120	0,125	0,640	0,543	0,520	0,520	0,522	0,724	0,590	0,631	0,473	0,499	0,569	0,331
140	0,105	0,553	0,266	0,420	0,420	0,434	0,641	0,502	0,461	0,347	0,401	0,495	0,189
170	0,088	0,457	0,256	0,331	0,331	0,349	0,554	0,430	0,364	0,192	0,289	0,430	0,109
200	0,075	0,355	0,000	0,264	0,264	0,198	0,403	0,283	0,251	0,115	0,191	0,355	0,112
230	0,063	0,000	0,000	0,114	0,114	0,000	0,000	0,000	0,000	0,124	0,196	0,325	0,126
270	0,053	0,000	0,000	0,124	0,124	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,196	0,325	0,000
325	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,196	0,325	0,000
400	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,196	0,325	0,000
500	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,196	0,325	0,000

Tabela 26: Valores de z calculados para os ensaios realizados com açúcar VHP - semeador

Código ABNT	Abertura mm	Ensaio											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	2,000	16,619	15,224	16,281	16,527	15,749	19,008	14,950	19,008	19,008	19,008	14,561	19,008
12	1,680	15,337	14,882	15,439	15,235	14,267	14,877	13,700	14,434	15,170	15,476	13,953	13,310
14	1,410	15,000	13,879	14,966	14,894	13,606	13,625	12,883	12,543	13,723	13,697	12,906	11,701
16	1,190	14,000	12,591	13,048	13,419	12,362	12,114	11,621	10,057	11,839	12,305	11,741	9,238
18	1,000	12,572	11,294	11,263	11,493	11,186	10,601	10,295	8,216	10,590	10,822	10,332	7,378
20	0,850	9,343	7,750	7,548	7,830	8,560	7,178	7,604	4,684	7,283	7,575	6,793	4,529
25	0,710	7,403	6,094	5,870	5,907	6,767	5,638	5,909	3,842	5,640	5,689	5,258	3,789
30	0,590	6,438	5,367	5,050	5,119	5,794	4,993	5,148	3,464	4,943	4,938	4,611	3,381
35	0,500	3,744	3,317	3,126	3,353	3,763	3,420	3,515	2,300	3,451	3,328	3,121	2,409
40	0,420	2,848	2,625	2,452	2,671	3,022	2,742	2,894	1,731	2,702	2,654	2,474	1,840
45	0,350	2,240	2,145	1,926	2,133	2,365	2,159	2,342	1,335	2,050	2,150	1,947	1,361
50	0,300	1,928	1,874	1,677	1,842	1,985	1,850	2,076	1,136	1,666	1,907	1,750	1,210
60	0,250	1,282	1,208	0,994	1,102	1,155	1,270	1,315	0,741	1,119	1,251	1,153	0,762
70	0,212	1,267	1,190	0,988	1,091	1,147	1,263	1,306	0,741	1,111	1,235	1,139	0,762
80	0,177	0,918	0,879	0,674	0,665	0,882	0,977	0,778	0,542	0,854	0,792	0,706	0,519
100	0,150	0,821	0,777	0,582	0,557	0,769	0,862	0,633	0,471	0,767	0,654	0,572	0,450
120	0,125	0,678	0,667	0,438	0,403	0,628	0,738	0,500	0,329	0,665	0,558	0,485	0,201
140	0,105	0,578	0,585	0,000	0,000	0,523	0,644	0,419	0,000	0,573	0,501	0,443	0,000
170	0,088	0,481	0,499	0,000	0,000	0,438	0,504	0,364	0,000	0,509	0,456	0,413	0,000
200	0,075	0,386	0,418	0,000	0,000	0,418	0,348	0,286	0,000	0,439	0,381	0,320	0,000
230	0,063	0,000	0,270	0,000	0,000	0,000	0,271	0,000	0,000	0,344	0,337	0,278	0,000
270	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,224	0,287	0,000	0,000
325	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,224	0,287	0,000	0,000
400	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,224	0,287	0,000	0,000
500	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,224	0,287	0,000	0,000

4.3.2. Determinação do tamanho dominante dos cristais na distribuição

O tamanho médio ou dominante da distribuição, para cada ensaio foi obtido montando-se os gráficos de z contra o tamanho característico dos cristais, L , e efetuando-se uma regressão linear destes dados, conforme explicitado pela equação (2.7.4). Para a maioria dos casos observou-se a linearidade de z em função de L , sendo observadas distorções neste comportamento, somente para os casos em que ocorreram aglomerações de cristais. Pôde-se constatar que, conforme discute DERENZO (1994, 2003), nem sempre o valor de L_m obtido através da regressão linear coincidia com o tamanho dominante da distribuição original. Conforme discute DERENZO (2003) verificou-se, também, que a regressão linear dos dados experimentais resultava em um tamanho mínimo da distribuição, L_n , distinto de zero, e sempre diferente para cada ensaio, para todos os casos estudados. De fato, a dificuldade em se obter um valor fixo de L_n , conforme proposta pelo autor da teoria (NÝVLT, 1985), levou este mesmo autor, em um trabalho mais recente (NÝVLT et al., 2002), a propor que este valor seja assumido como igual a zero.

De acordo com o acima exposto, L_n foi assumido como sendo igual a zero para todos os ensaios. Desta forma, de acordo com a expressão de z em função de L (equação 2.7.4), se $L_n=0$, $z=0$, para $L=0$ e a regressão linear dos dados de z em relação a L é uma reta que passa pela origem, sendo $L=L_m$ em $z=3$, conforme proposto por DERENZO (2003). Com os pares de valores, obtém-se uma expressão analítica de z em função de L e define-se então, através da expressão 2.7.3, uma curva de distribuição hipotética de $M(L)$ versus L , que melhor se ajusta aos pontos experimentais. Apesar da distribuição hipotética poder apresentar desvios em relação a original, esta permite a obtenção dos parâmetros de modelagem que serão utilizados na estimativa do tamanho dominante dos cristais a partir das condições experimentais

planejadas para um determinado ensaio. As figuras 31 e 32 representam um exemplo em que houve boa concordância entre a distribuição hipotética e experimental, fato que ocorreu para a maioria dos casos estudados. Um exemplo do caso em que não houve boa concordância é apresentado nas figuras 33 e 34.

Deve-se destacar, ainda, que a ocorrência de aglomerados (figura 30) se deu, principalmente, quando se utilizou solução contendo alta concentração de sacarose e alta pureza, como foi o caso dos ensaios efetuados com o açúcar PP-45. De fato, neste caso observou-se, ainda, a formação de cristais gêmeos (figura 30), que normalmente aparecem em altas supersaturações, conforme discutido no item 2.6.1.5.

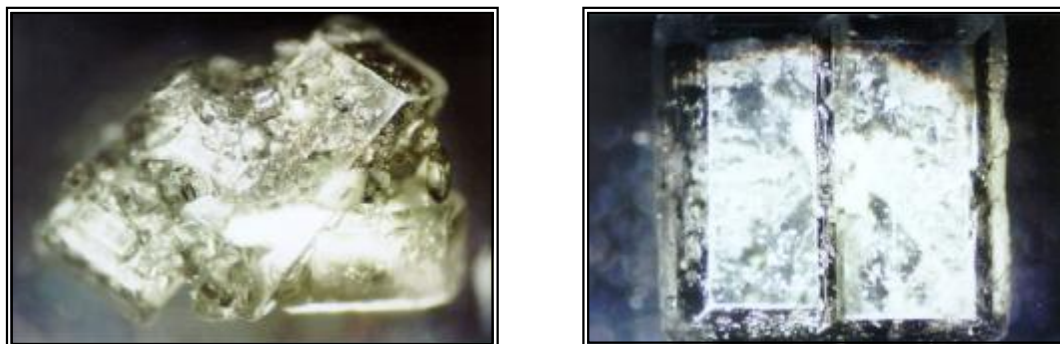


Figura 30: esquerda: aglomerado de cristais, direita: cristais gêmeos tipo 1. Ambos formados no ensaio 3, com açúcar PP-45

Na tabela 51 podem ser verificados os altos valores dos coeficientes de supersaturação atingidos para os ensaios com o açúcar PP-45. Conforme se pode notar, estes valores atingiram níveis de supersaturação, γ de até 1,36; isto é, ultrapassou-se os limites da zona metaestável, atingindo-se a zona lábil (ver figura 6), talvez pelas baixas velocidades de resfriamento e ausência de impurezas na solução que poderiam funcionar como agentes de nucleação, reduzindo portanto, nesse caso, os níveis de supersaturação da solução (ver item 2.6.1.2.2).

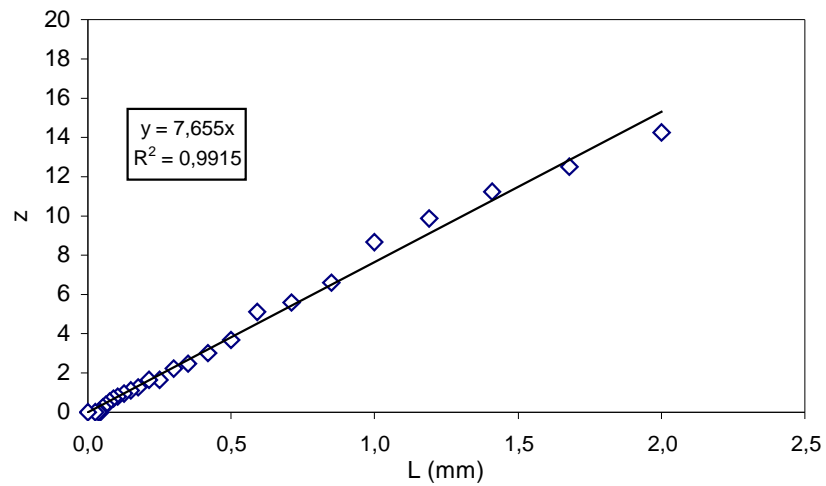


Figura 31: Variação do parâmetro z em função do tamanho de cristais para estimativa de L_m , do ensaio 3 do açúcar VVHP

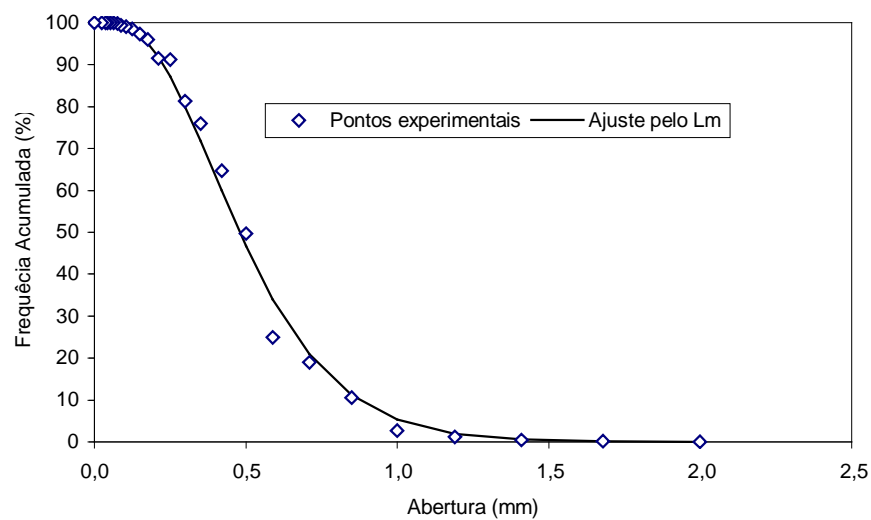


Figura 32: Exemplo de curva de distribuição da frequência acumulada ajustada pelo L_m calculado a partir do ajuste do z em que houve um bom ajuste – ensaio 3 do açúcar VVHP

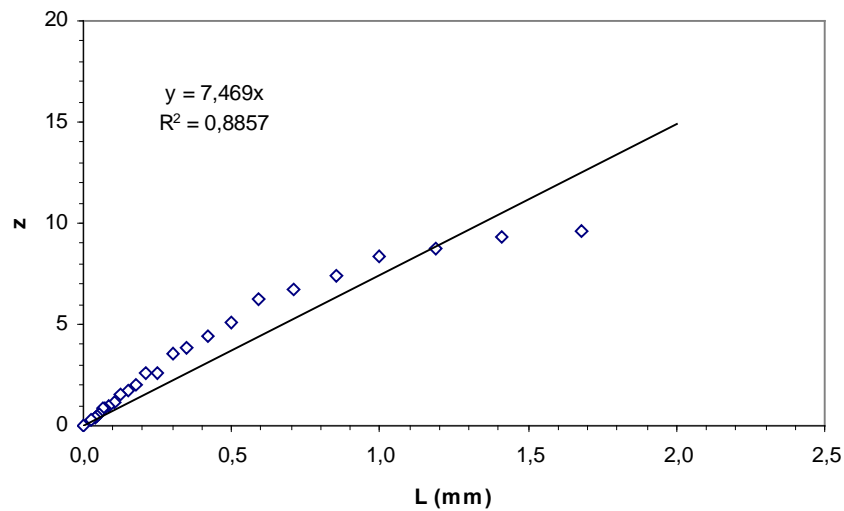


Figura 33: Variação do parâmetro z em função do tamanho de cristais para estimativa de L_m , do ensaio 3 do açúcar PP-45

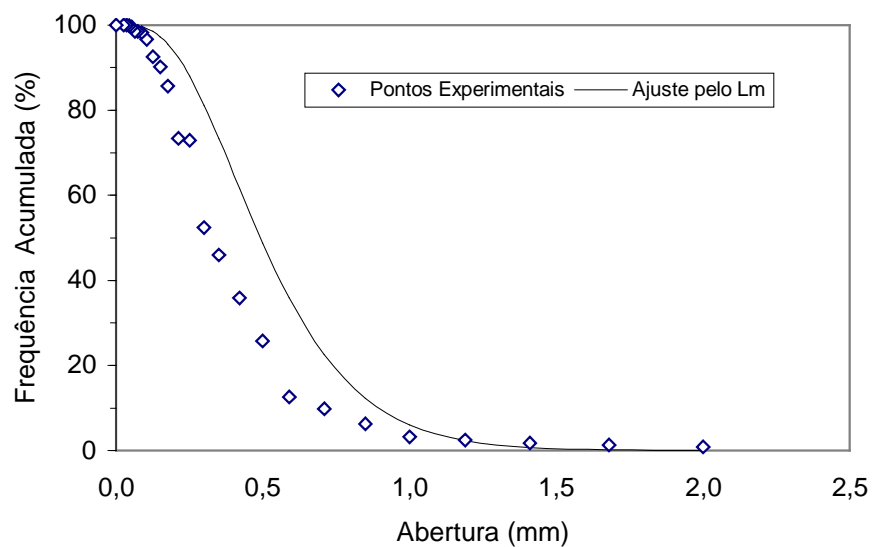


Figura 32: Exemplo de curva de distribuição da frequência acumulada ajustada pelo L_m calculado a partir do ajuste do z em que não houve um bom ajuste – ensaio 4 do açúcar PP-45

As regressões lineares dos valores de z contra L para o cálculo dos tamanhos dominantes, L_m , dos ensaios foram avaliadas pelo teste de hipótese de existência da regressão, ao nível de significância de 0,5% (ou para intervalo de confiança 99,5%), aplicando-se o teste “t de Student” para $(n-1)$ graus de liberdade, para reta passando pela origem, e pelo coeficiente de correlação, R . (COSTA NETO, 2002). Um exemplo do tratamento estatístico efetuado é apresentado no quadro B1 do anexo B. As curvas de distribuição granulométrica foram, também, avaliadas com relação ao achatamento pelo cálculo da curtose e a dispersão pelo cálculo do coeficiente de variação (C.V.) quadro B4 e quadro B3 do anexo B, respectivamente. Os resultados dos L_m experimentais e valores máximo e mínimo para o intervalo de confiança definido são apresentados nas tabelas 27 a 32. Conforme pode se observar, a maioria dos ensaios apresentou um coeficiente de correlação excelente, R^2 , entre 0,94 e 0,99. Somente os ensaios 2, 9 e 10 do açúcar PP-45 apresentaram um R^2 entre 0,83 e 0,89, devido a problemas de aglomeração de cristais. Os ensaios em que se aplicou a sementeira apresentaram uma curva de distribuição mais estreita, com a curtose em torno de 3 (mesocúrtica - leptocúrtica), e coeficiente de variação entre 5 e 15%. O método de regressão utilizado, análise estatística, cálculo de C.V. e curtose são resumidos no anexo B (COSTA NETO, 2002).

Tabela 27: L_m experimental dos ensaios com o açúcar PP - 45 para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	n_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{crítico}$				
1	0,365	0,35	0,38	23	2,508	2,508	0,994	3,03	mesocúrtica	10,3
2	0,443	0,37	0,56	26	2,485	2,485	0,885	3,21	leptocúrtica	15,3
3	0,534	0,51	0,56	25	2,492	2,492	0,995	3,27	leptocúrtica	22,2
4	0,402	0,34	0,49	25	2,492	2,492	0,928	3,11	mesocúrtica	12,5
5	0,400	0,38	0,42	23	2,508	2,508	0,997	2,57	platicúrtica	12,4
6	0,481	0,46	0,51	24	2,500	2,500	0,995	3,28	leptocúrtica	18,0
7	0,448	0,41	0,50	26	2,485	2,485	0,974	3,23	leptocúrtica	15,6
8	0,602	0,57	0,64	26	2,485	2,485	0,992	3,13	mesocúrtica	28,2
9	0,318	0,25	0,42	24	2,500	2,500	0,852	3,01	mesocúrtica	7,9
10	0,349	0,28	0,47	25	2,492	2,492	0,838	3,02	mesocúrtica	9,5
11	0,435	0,38	0,50	26	2,485	2,485	0,950	3,19	mesocúrtica	14,7
12	0,512	0,49	0,54	24	2,500	2,500	0,994	3,29	leptocúrtica	20,4

Tabela 28: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VVHP para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	n_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{critico}$				
1	0,318	0,29	0,35	26	2,485	2,485	0,974	2,50	platicúrtica	7,9
2	0,412	0,39	0,43	26	2,485	2,485	0,993	2,61	platicúrtica	13,2
3	0,392	0,37	0,41	26	2,485	2,485	0,992	2,56	platicúrtica	11,9
4	0,408	0,40	0,42	26	2,485	2,485	0,997	2,32	platicúrtica	12,9
5	0,379	0,36	0,40	26	2,485	2,485	0,993	2,54	platicúrtica	11,1
6	0,565	0,53	0,61	26	2,485	2,485	0,986	2,51	platicúrtica	9,7
7	0,420	0,40	0,44	26	2,485	2,485	0,995	2,63	platicúrtica	13,7
8	0,519	0,49	0,55	26	2,485	2,485	0,992	2,74	platicúrtica	20,9
9	0,445	0,43	0,47	26	2,485	2,485	0,995	2,69	platicúrtica	15,4
10	0,437	0,41	0,46	26	2,485	2,485	0,990	3,20	mesocúrtica	14,9
11	0,506	0,49	0,52	26	2,485	2,485	0,996	3,29	leptocúrtica	19,9
12	0,480	0,45	0,51	26	2,485	2,485	0,990	3,28	leptocúrtica	17,9

Tabela 29: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VHP⁽ⁱ⁾ para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	n_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{crítico}$				
1	0,351	0,34	0,36	26	2,567	1,711	0,995	3,02	mesocúrtica	9,6
2	0,346	0,33	0,36	26	2,567	1,711	0,992	3,02	mesocúrtica	9,3
3	0,427	0,41	0,44	26	2,567	1,711	0,994	3,18	mesocúrtica	14,2
4	0,321	0,29	0,36	26	2,567	1,711	0,994	3,01	mesocúrtica	8,0
5	0,404	0,38	0,43	26	2,567	1,711	0,930	3,11	mesocúrtica	12,7
6	0,496	0,48	0,52	26	2,567	1,711	0,988	3,29	leptocúrtica	19,2
7	0,305	0,29	0,32	26	2,567	1,711	0,991	3,01	mesocúrtica	7,2
8	0,315	0,30	0,33	26	2,567	1,711	0,978	3,01	mesocúrtica	7,7
9	0,470	0,45	0,49	26	2,567	1,711	0,990	3,27	leptocúrtica	17,2
10	0,476	0,46	0,49	26	2,567	1,711	0,997	3,27	leptocúrtica	17,6
11	0,615	0,58	0,65	26	2,567	1,711	0,985	3,09	mesocúrtica	29,4
12	0,604	0,59	0,62	26	2,567	1,711	0,996	3,12	mesocúrtica	28,4

Tabela 30: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VVHP - semeado para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	η_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{crítico}$				
1	0,334	0,29	0,36	26	2,567	1,711	0,964	2,50	platicúrtica	8,7
2	0,299	0,29	0,36	25	2,571	1,714	0,990	2,50	platicúrtica	6,9
3	0,324	0,27	0,34	26	2,567	1,711	0,954	2,50	platicúrtica	8,2
4	0,323	0,30	0,38	26	2,567	1,711	0,975	2,23	platicúrtica	8,1
5	0,323	0,30	0,36	26	2,567	1,711	0,977	2,50	platicúrtica	8,1
6	0,319	0,30	0,37	25	2,567	1,714	0,993	2,50	platicúrtica	7,9
7	0,330	0,31	0,37	26	2,567	1,711	0,974	2,50	platicúrtica	8,5
8	0,325	0,30	0,40	24	2,576	1,717	0,967	2,50	platicúrtica	8,2
9	0,333	0,28	0,36	25	2,571	1,714	0,977	2,50	platicúrtica	8,6
10	0,337	0,31	0,37	25	2,571	1,714	0,984	3,01	mesocúrtica	8,8
11	0,332	0,30	0,38	26	2,567	1,711	0,983	3,01	mesocúrtica	8,5
12	0,349	0,30	0,41	25	2,571	1,714	0,968	3,02	mesocúrtica	9,4

Tabela 31: L_m experimental dos ensaios com o xarope para VVHP - semeados para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	n_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{crítico}$				
1	0,320	0,297	0,381	26	2,485	2,485	0,953	3,01	mesocúrtica	8,0
2	0,324	0,263	0,347	26	2,485	2,485	0,965	3,01	mesocúrtica	8,2
3	0,302	0,291	0,367	26	2,485	2,485	0,966	3,01	mesocúrtica	7,1
4	0,336	0,290	0,364	26	2,485	2,485	0,965	3,01	mesocúrtica	7,1
5	0,323	0,290	0,365	26	2,485	2,485	0,986	3,01	mesocúrtica	8,1
6	0,329	0,282	0,368	26	2,485	2,485	0,971	3,01	mesocúrtica	8,4
7	0,339	0,298	0,370	26	2,485	2,485	0,983	3,01	mesocúrtica	9,0
8	0,338	0,273	0,402	26	2,485	2,485	0,966	3,01	mesocúrtica	8,9
9	0,318	0,289	0,392	26	2,485	2,485	0,961	3,01	mesocúrtica	7,9
10	0,334	0,303	0,381	26	2,485	2,485	0,979	3,01	mesocúrtica	8,7
11	0,337	0,288	0,391	26	2,485	2,485	0,964	3,01	mesocúrtica	8,8
12	0,348	0,297	0,421	26	2,485	2,485	0,971	3,02	mesocúrtica	9,4

Tabela 32: L_m experimental dos ensaios com o açúcar VHP - semeado para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	L_m	Intervalo de 99,5% de Confiança					R^2	Curtose	Classificação	CV
		L_m inferior	L_m superior	n_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{crítico}$				
1	0,311	0,276	0,355	26	2,787	2,485	0,958	2,50	platicúrtica	7,5
2	0,340	0,305	0,384	26	2,787	2,485	0,966	2,50	platicúrtica	9,0
3	0,329	0,293	0,376	26	2,787	2,485	0,968	2,50	platicúrtica	8,4
4	0,325	0,290	0,371	26	2,787	2,485	0,968	2,23	platicúrtica	8,2
5	0,337	0,305	0,376	26	2,787	2,485	0,971	2,50	platicúrtica	8,8
6	0,326	0,301	0,356	25	2,797	2,492	0,989	2,50	platicúrtica	8,3
7	0,365	0,327	0,396	26	2,787	2,485	0,977	2,51	platicúrtica	10,0
8	0,326	0,315	0,435	24	2,807	2,500	0,976	2,52	platicúrtica	10,4
9	0,326	0,300	0,356	25	2,797	2,492	0,988	2,50	platicúrtica	8,2
10	0,324	0,275	0,395	25	2,797	2,492	0,981	3,01	mesocúrtica	8,2
11	0,366	0,313	0,440	26	2,787	2,485	0,970	3,03	mesocúrtica	10,4
12	0,382	0,309	0,502	26	2,787	2,485	0,970	3,06	mesocúrtica	11,4

4.3.3. Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Nývlt

A partir dos valores experimentais do tamanho médio dominante, L_m , obtidos conforme descrito no item 4.3.2, efetuou-se o cálculo da velocidade aparente de crescimento e da taxa de nucleação de cada ensaio aplicando-se as equações, (2.7.7) e (2.7.13), respectivamente. Nas regressões lineares os valores de c foram fixados em 0, 1 ou 2, que estão relacionados ao diferentes mecanismos referenciados no item 2.7, sendo escolhido o valor de c que proporcionasse o melhor ajuste da regressão. Os resultados desta análise são apresentados nas tabelas 33 a 38. A partir destes dados aplicou-se a regressão linear, conforme equação (2.7.16), determinando-se os parâmetros, para cada c fixado, g/n e a constante B_N através da equação (2.7.18), para as soluções preparadas a partir do açúcar PP-45 (referência), açúcar VVHP (nucleação e semeadura), açúcar VHP⁽ⁱ⁾ e VHP e xarope industrial. As regressões lineares foram avaliadas pelo teste de hipótese de existência da regressão, ao nível de significância de 0,5% (ou para intervalo de confiança 99,5%), aplicando-se o teste “t de Student” para $(n-2)$ graus de liberdade, para reta que não passa pela origem e pelo coeficiente de correlação, R^2 (COSTA NETO, 2002). Um exemplo do tratamento estatístico realizado é apresentado no quadro B2 do anexo B. Os melhores resultado das regressões lineares de cada conjunto de ensaios são apresentadas nas figuras 35 a 40, os parâmetros cinéticos e respectivos avaliações estatísticas apresentadas nas tabelas 33 a 38.

Conforme pode se notar pelos resultados apresentados, para os casos em que não se efetuou a semeadura, tabelas 33, 34 e 35, o melhor ajuste foi obtido para um valor de $c=0$, caracterizando conforme discutido no item 2.7 um mecanismo de nucleação primária ou secundária verdadeiro. Este fato ocorreu para as soluções preparadas a partir do açúcar PP-45, VVHP e VHP⁽ⁱ⁾ que foram

submetidas à nucleação espontânea mediante resfriamento. Para os ensaios em que se introduziu semente, caso do xarope industrial de cana-de-açúcar, açúcar VVHP e VHP, resultados apresentados nas tabelas 36, 37 e 38, o melhor ajuste foi obtido considerando-se $c=1$, caracterizando um mecanismo em que a nucleação é secundária e há interação entre cristais, agitador ou paredes do vaso. Deve-se considerar, ainda, que devido à alta viscosidade da massa em processo de cristalização, e por se tratar de substância orgânica foi necessário aplicar alta rotação no agitador para atender os requisitos de troca térmica no mesmo, sendo a operação conduzida a 200 rpm, o que pode ter interferido no processo de nucleação, induzindo-se a formação de cristais, pelos vários mecanismos discutidos no item 2.6.1.2.

O pior resultado de regressão linear, para cálculo dos parâmetros cinéticos foi obtido para o açúcar VHP⁽ⁱ⁾ amostra de açúcar VHP contendo altos teores de impurezas, principalmente, amido e dextrana como pode se observado na tabela 7. Conforme apresentado por diversos autores citados nos itens 2.3, 2.4.2, 2.6.6, 2.6.7 e 2.8 da revisão bibliográfica, amido e principalmente dextrana e hexoses acabam se ligando à superfície do cristal interferindo de modo diferenciado, no crescimento da face cristalina, alterando a velocidade de crescimento e morfologia do cristal. No entanto, deve-se ressaltar que esta amostra de açúcar foi propositalmente escolhida, por apresentar valores de dextrana e amido bastantes superiores aos normalmente encontrados em açúcar VHP comercial, justamente para que se pudesse avaliar qual seria a eficácia do processo na remoção destas impurezas aplicando-se diferentes velocidade cristalização por resfriamento. Este assunto é discutido mais detalhadamente no item subsequente, onde se avalia o efeito da cristalização por resfriamento na remoção de impurezas do açúcar. A presença de partículas em suspensão (insolúveis) e partículas coloidais, denotadas pelo alto valor de turbidez da amostra original, também devem ter contribuído com a

dispersão dos pontos, uma vez que este conjunto de fatores acrescentou variações aleatórias ao experimento, reduzindo o valor do coeficiente de correlação correspondente às variações explicáveis em torno da reta de regressão. A introdução de semente nesta solução poderia reduzir esta contribuição aleatória, à medida que faz com que a nucleação ocorra numa zona concentrada, próxima ao ponto em que foi efetuada a semeadura, obtendo-se assim cristais uniformes que são facilmente centrifugáveis, conforme pode se observar para o caso do xarope industrial e a amostra de açúcar VHP, com teores relativamente baixos de dextrana e amido. Deve se ressaltar que, devido à quantidade limitada da amostra de VHP⁽ⁱ⁾, não foi possível realizar ensaios de cristalização por resfriamento da mesma utilizando-se semeadura. Portanto não foi possível precisar se a significativa melhora nos resultado foi devido ao efeito da semeadura ou devido à amostra de VHP, em que se praticou a semeadura, estar com um nível significativamente menor de cor, amido e dextrana. Outra observação importante é que, no caso do xarope, a introdução de semente foi fundamental para viabilização da processabilidade da massa cristalizada, conforme se discutiu no item 4.2. Finalmente, parece que, quando se efetua a semeadura, há uma aparente redução de efeitos aleatórios, como o provocado pelas impurezas, preponderando o efeito provocado pelos núcleos introduzidos em relação aos demais efeitos, para os níveis de impurezas aqui estudados. O efeito da semeadura na distribuição granulométrica e qualidade final dos cristais é discutido a seguir.

Os melhores resultados com relação à regressão linear, foram obtidos para os ensaios em que se praticou a semeadura, como é o caso do xarope e açúcar VVHP e VHP, e para as soluções de alta pureza, como é o caso do açúcar PP-45 onde se desprezou o ponto referente à forte formação de aglomerado e de cristais gêmeos. Nestes casos pode-se observar que a maioria das variações em torno da reta de regressão pôde ser explicada, fato este denotado pelos altos valores do

coeficiente de correlação observado, como pode se verificar pela análise das figuras 35 a 40 e tabelas 39 a 42. Ao se introduzir sementes no início do processo de cristalização, na região correspondente a zona metaestável, $y = 1,13$ a $1,15$, apesar de não se evitar que o processo de nucleação seja induzido como demonstram os dados apresentados na tabela 43, observa-se que este irá se concentrar próximo ao ponto de semeadura, obedecendo a um mecanismo de nucleação secundária. Este fato fica bastante evidente ao se analisar os baixos coeficientes de variação da distribuição, a uniformidade do tamanho dos cristais, e a maioria dos pontos da distribuição concentrados junto ao tamanho médio, L_m , conforme confirmam as figuras 41 e 42, no item subsequente.

Tabela 33: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com açúcar PP-45

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	L _m (m)	R ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	79,4	12	0,000364	0,9927	9945	2076,0	3,67E-08	4,88E+07	2,61E-05
2		6	0,000443	0,8151	21240	1570,8	2,09E-08	9,64E+06	1,48E-05
3		4	0,000534	0,9932	32940	1666,4	1,62E-08	3,77E+06	1,15E-05
4		8	0,000402	0,8857	16695	1554,4	2,41E-08	1,63E+07	1,71E-05
5	81,2	12	0,000443	0,9872	16650	2051,9	2,40E-08	2,19E+07	1,71E-05
6		8	0,000481	0,9942	25155	1814,9	1,91E-08	7,33E+06	1,36E-05
7		6	0,000448	0,9688	34560	2198,4	1,30E-08	8,01E+06	9,23E-06
8		4	0,000602	0,9867	47790	2268,0	1,26E-08	2,47E+06	8,96E-06
9	78,4	12	0,000318	0,7751	9120	1645,9	3,49E-08	6,34E+07	2,48E-05
10		8	0,000349	0,8374	14040	1309,4	2,49E-08	2,49E+07	1,77E-05
11		6	0,000435	0,9401	18990	1390,4	2,29E-08	1,01E+07	1,63E-05
12		4	0,000512	0,9926	33840	1421,0	1,51E-08	3,55E+06	1,08E-05

Tabela 34: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com açúcar VVHP

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	L _m (m)	R ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	80,1	12	0,000318	0,9683	6960	1693,5	4,57E-08	8,60E+07	3,25E-05
2		8	0,000412	0,9926	19710	1946,0	2,09E-08	1,60E+07	1,49E-05
3		6	0,000320	0,9915	15360	1558,9	2,08E-08	3,51E+07	1,48E-05
4		4	0,000408	0,9967	28890	1661,8	1,41E-08	9,60E+06	1,00E-05
5	82,0	12	0,000379	0,9946	11850	2282,8	3,20E-08	4,02E+07	2,27E-05
6		8	0,000565	0,9858	22230	2385,7	2,54E-08	6,74E+06	1,81E-05
7		6	0,000420	0,9943	25200	2196,0	1,67E-08	1,33E+07	1,19E-05
8		4	0,000519	0,9919	42930	2094,7	1,21E-08	3,97E+06	8,59E-06
9	83,8	12	0,000445	0,9939	17010	2732,4	2,62E-08	2,06E+07	1,86E-05
10		8	0,000437	0,9891	26100	2843,7	1,68E-08	1,48E+07	1,19E-05
11		6	0,000506	0,9963	34140	2803,9	1,48E-08	7,19E+06	1,05E-05
12		4	0,000480	0,9873	52290	2747,5	9,18E-09	5,39E+06	6,53E-06

Tabela 35: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	L _m (m)	R ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G(m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	80,2	12	0,000351	0,991	11700	1741,3	3,00E-08	3,89E+07	2,14E-05
2		8	0,000346	0,992	16650	1654,4	2,08E-08	2,73E+07	1,48E-05
3		6	0,000427	0,994	24300	1746,1	1,76E-08	1,04E+07	1,25E-05
4		4	0,000321	0,930	11880	1529,2	2,71E-08	4,40E+07	1,92E-05
5	82,2	12	0,000404	0,988	14220	2188,5	2,84E-08	2,64E+07	2,02E-05
6		8	0,000496	0,991	25020	2405,9	1,98E-08	8,91E+06	1,41E-05
7		6	0,000305	0,978	13920	2096,5	2,19E-08	6,03E+07	1,56E-05
8		4	0,000315	0,990	23130	2274,3	1,36E-08	3,56E+07	9,70E-06
9	84,4	12	0,000470	0,995	18810	2757,1	2,50E-08	1,60E+07	1,78E-05
10		8	0,000476	0,997	26775	2846,6	1,78E-08	1,12E+07	1,26E-05
11		6	0,000615	0,985	37500	2752,3	1,64E-08	3,58E+06	1,17E-05
12		4	0,000604	0,996	53958	2835,4	1,12E-08	2,71E+06	7,96E-06

Tabela 36: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com xarope de VVHP – semeado

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	L _m (m)	R ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	80,2	12	0,000320	0,9541	9840	660,7	3,25E-08	2,33E+07	2,31E-05
2		8	0,000324	0,9648	14760	938,5	2,20E-08	2,12E+07	1,56E-05
3		6	0,000318	0,9469	19680	693,5	1,62E-08	1,24E+07	1,15E-05
4		4	0,000336	0,9584	29520	1040,3	1,14E-08	1,05E+07	8,10E-06
5	82,2	12	0,000329	0,9723	12180	1567,6	2,70E-08	4,11E+07	1,92E-05
6		8	0,000329	0,9658	18855	1335,1	1,74E-08	2,26E+07	1,24E-05
7		6	0,000339	0,9771	25740	1527,1	1,32E-08	1,73E+07	9,37E-06
8		4	0,000350	0,9401	38070	1365,5	9,19E-09	9,50E+06	6,54E-06
9	84,1	12	0,000318	0,9572	15840	2077,7	2,01E-08	4,63E+07	1,43E-05
10		8	0,000334	0,976	23760	1995,1	1,41E-08	2,55E+07	1,00E-05
11		6	0,000337	0,9595	31320	1738,9	1,08E-08	1,64E+07	7,66E-06
12		4	0,000365	0,9445	47970	2030,5	7,60E-09	9,90E+06	5,41E-06

Tabela 37: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com açúcar VVHP – semeados

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	Lm (m)	r ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	78,5	12	0,000333865	0,964	10350	1232,8	3,23E-08	3,63E+07	2,29E-05
2		8	0,000298862	0,990	14850	1389,8	2,01E-08	3,98E+07	1,43E-05
3		6	0,000324393	0,954	20400	1237,2	1,59E-08	2,02E+07	1,13E-05
4		4	0,000322744	0,975	30870	1379,5	1,05E-08	1,51E+07	7,44E-06
5	80,2	12	0,00032317	0,977	12390	1583,4	2,61E-08	4,29E+07	1,86E-05
6		8	0,000319361	0,993	18585	1642,7	1,72E-08	3,08E+07	1,22E-05
7		6	0,00033023	0,974	46680	1777,1	7,07E-09	1,20E+07	5,03E-06
8		4	0,000324919	0,967	38160	1750,9	8,51E-09	1,52E+07	6,06E-06
9	82,0	12	0,000332812	0,977	15450	2051,1	2,15E-08	4,08E+07	1,53E-05
10		8	0,000337244	0,984	24345	2439,2	1,39E-08	2,96E+07	9,85E-06
11		6	0,000331616	0,983	30840	2135,2	1,08E-08	2,15E+07	7,65E-06
12		4	0,000348584	0,968	46800	2194,8	7,45E-09	1,26E+07	5,30E-06

Tabela 38: Tamanho médio e parâmetros cinéticos dos ensaios com açúcar VHP – semeado

Ensaio	Brix (%) _{médio}	V _R (°C/h)	Lm (m)	R ²	t _b (s)	C _S (kg/m ³ solvente)	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ s)	V _M (kg/m ² .s)
1	78,5	12	0,000311	0,958	10200	1,201E+03	3,04E-08	4,46E+07	2,17E-05
2		8	0,000340	0,966	15075	1,173E+03	2,25E-08	2,25E+07	1,60E-05
3		6	0,000329	0,968	19440	1,299E+03	1,69E-08	2,13E+07	1,20E-05
4		4	0,000325	0,968	29970	1,329E+03	1,09E-08	1,46E+07	7,72E-06
5	80,1	12	0,000337	0,971	13140	1,682E+03	2,56E-08	3,80E+07	1,82E-05
6		8	0,000326	0,989	17685	1,434E+03	1,84E-08	2,65E+07	1,31E-05
7		6	0,000358	0,977	24840	1,618E+03	1,44E-08	1,61E+07	1,03E-05
8		4	0,000365	0,976	35820	1,511E+03	1,02E-08	9,82E+06	7,25E-06
9	82,2	12	0,000326	0,988	15450	2,055E+03	2,11E-08	4,37E+07	1,50E-05
10		8	0,000324	0,981	23130	2,270E+03	1,40E-08	3,27E+07	9,97E-06
11		6	0,000366	0,970	33000	2,374E+03	1,11E-08	1,67E+07	7,88E-06
12		4	0,000382	0,970	45900	2,076E+03	8,33E-09	9,18E+06	5,92E-06

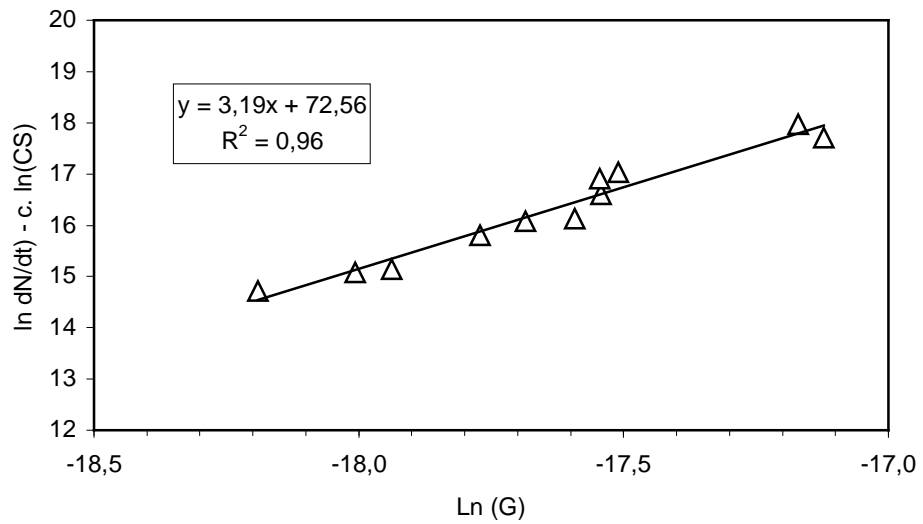


Figura 35: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento de cristais para o Açúcar PP-45, considerando $c = 0$

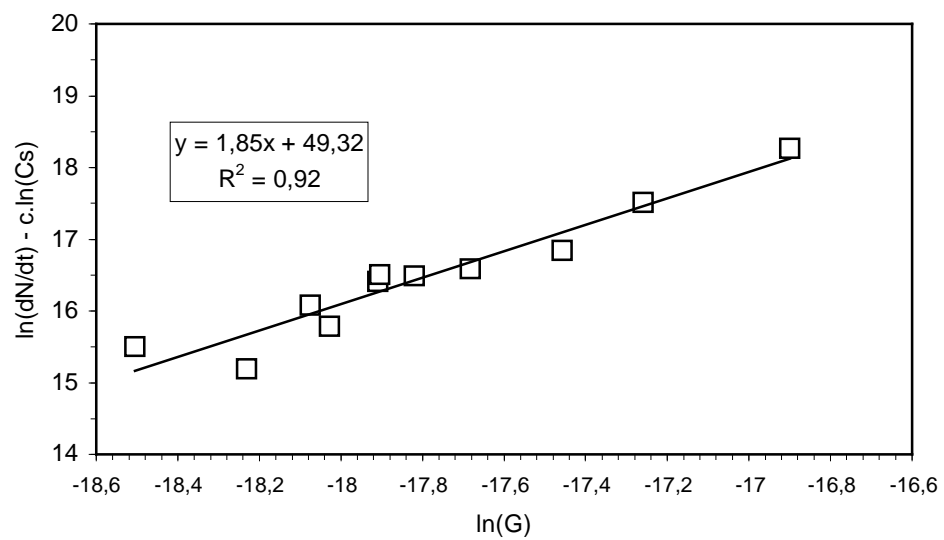


Figura 36: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VVHP, considerando $c = 0$

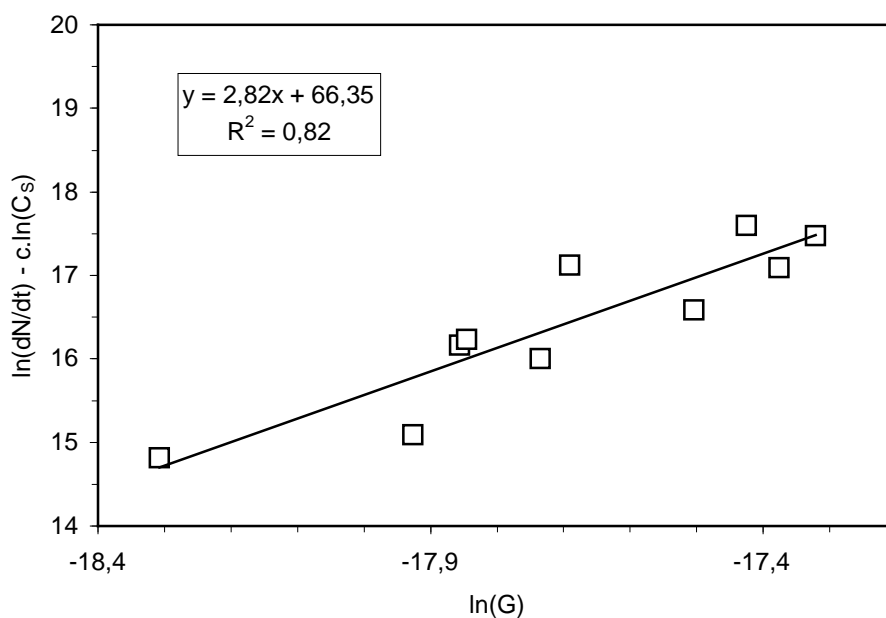


Figura 37: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação a taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VHP⁽ⁱ⁾, considerando $c = 0$

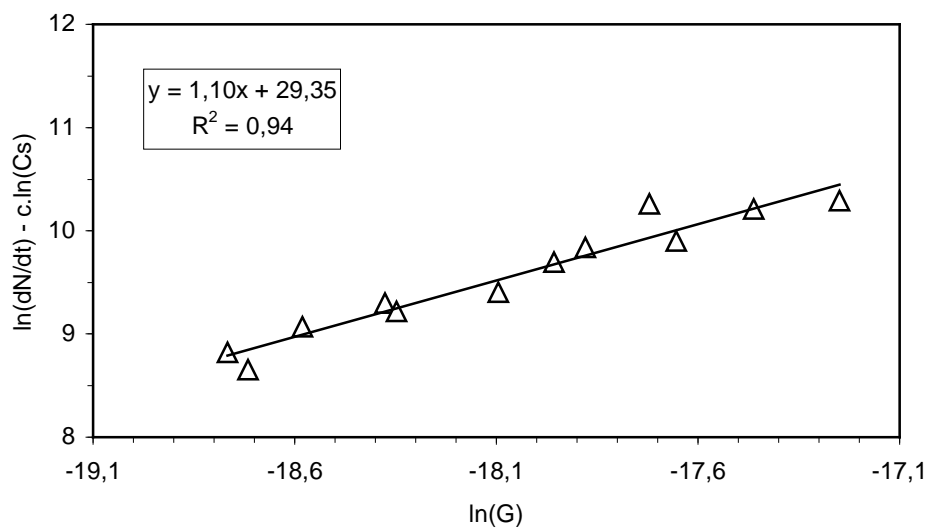


Figura 38: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação a taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VVHP - semeado, considerando $c = 1$

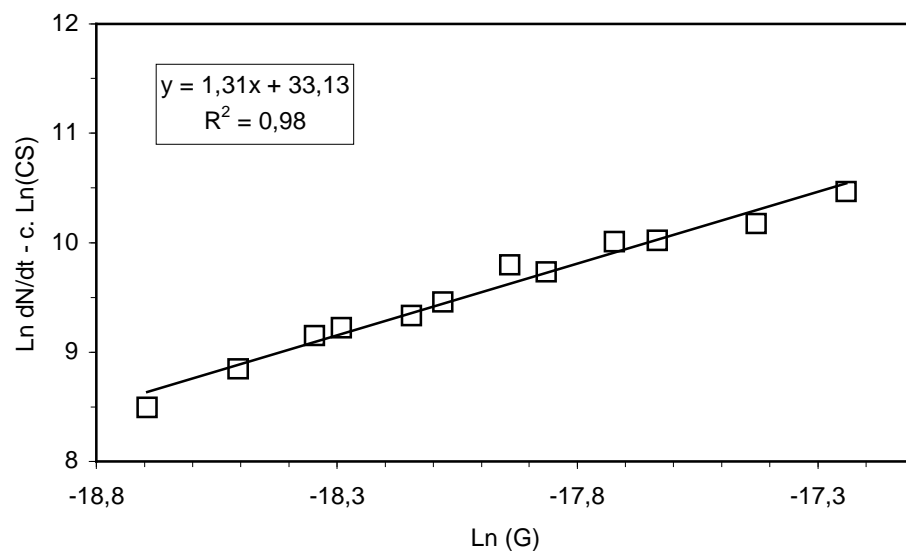


Figura 39: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação a taxa de crescimento linear de cristais para o xarope de cana-de-açúcar para fabricação de açúcar VVHP - semeado, considerando $c = 1$

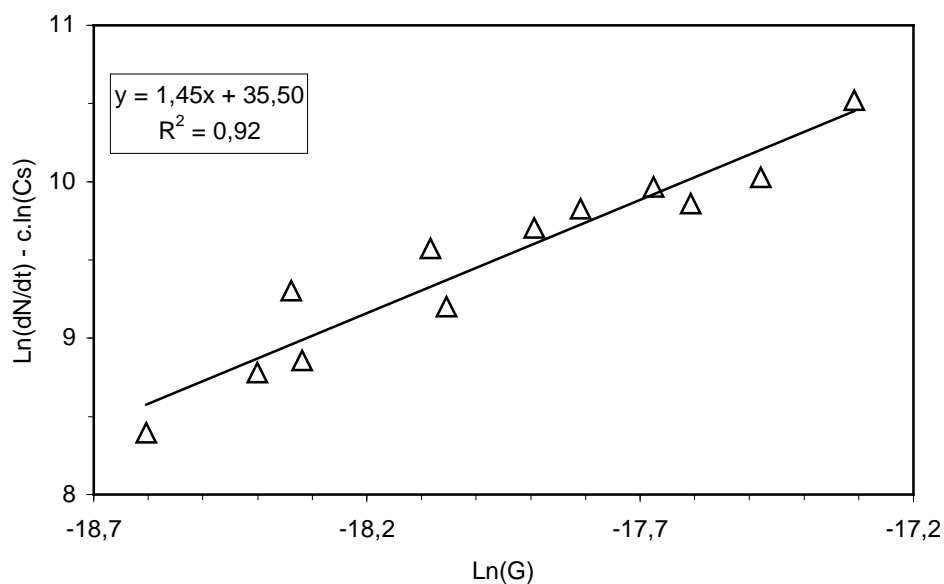


Figura 40: Ajuste matemático da taxa de nucleação em relação à taxa de crescimento linear de cristais para o açúcar VHP - semeado, considerando $c = 1$

Tabela 39: Parâmetro cinético n/g para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	c	n/g	Intervalo de 99,5% de Confiança					R ²
			n/g inferior	n/g superior	η_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{\text{crítico}}$	
Açúcar PP-45	0	3,19	2,47	3,91	11	3,250	2,821	0,96
Açúcar VVHP	0	1,85	1,26	2,43	11	3,250	2,821	0,92
Açúcar VHP	0	2,82	1,73	3,92	10	3,355	2,896	0,82
Açúcar VVHP semeado	1	1,10	0,81	1,38	12	3,169	2,764	0,94
Xarope VVHP semeado	1	1,23	0,97	1,48	12	3,169	2,764	0,96
Açúcar VHP semeado	1	1,45	1,01	1,89	12	3,169	2,764	0,92

Tabela 40: Parâmetro cinético B_N para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	c	B _N	Intervalo de 99,5% de Confiança					R ²
			B _N inferior	B _N superior	η_p	$t_{n-2, 0,5\%}$	$t_{\text{crítico}}$	
Açúcar PP-45	0	7,14E-12	4,50E-12	6,41E-11	11	3,250	2,821	0,96
Açúcar VHP	0	1,21E-13	3,15E-12	2,21E-14	11	3,250	2,821	0,92
Açúcar VHP	0	8,47E-12	8,96E-15	1,73E-10	10	3,250	2,896	0,82
Açúcar VHP sem	1	1,43E-14	5,99E-12	4,07E-16	12	3,355	2,764	0,94
Xarope VHP sem	1	6,40E-14	6,61E-13	1,38E-14	12	3,169	2,764	0,96
Açúcar VHP sem	1	4,7056E-13	3,81E-14	1,80E-12	12	3,169	2,764	0,92

Tabela 41: Parâmetro cinético A para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	c	A	Intervalo de 99,5% de Confiança					R ²
			A inferior	A superior	nro de pontos	t _{n-2, 0,5%}	t _{crítico}	
Açúcar PP-45	0	72,6	59,0	86,2	11	3,250	2,821	0,96
Açúcar VVHP	0	49,3	27,9	70,7	11	3,250	2,821	0,92
Açúcar VHP	0	66,4	50,3	82,4	10	3,250	2,896	0,82
Açúcar VVHP semeado	1	29,3	15,4	43,3	12	3,355	2,764	0,94
Xarope VVHP semeado	1	31,7	21,7	41,6	12	3,169	2,764	0,96
Açúcar VHP semeado	1	35,5	25,5	45,5	12	3,169	2,764	0,92

Tabela 42: Parâmetro cinético $k_N/k_G^{n/g}$ para todos os ensaios realizados, para um intervalo de confiança de 99,5%

Ensaio	c	$k_N/k_G^{n/g}$	Intervalo de 99,5% de Confiança					R ²
			$(k_N/k_G^{n/g})$ inferior	$(k_N/k_G^{n/g})$ superior	nro pontos	t _{n-2, 5%}	t _{crítico}	
Açúcar PP-45	0	7,6E+09	2,32E+10	3,74E+09	11	3,250	2,821	0,96
Açúcar VVHP	0	4,0E+11	3,85E+09	4,54E+12	11	2,821	2,821	0,92
Açúcar VHP	0	1,6E+10	4,41E+12	1,39E+09	10	2,232	1,86	0,82
Açúcar VVHP semeado	1	4,3E+11	1,74E+08	4,30E+13	12	2,764	2,764	0,94
Xarope VVHP semeado	1	1,7E+11	4,90E+09	1,67E+12	12	3,169	2,764	0,96

4.3.4. Comparação entre o tamanho dominante da amostra, L_m , calculado e experimental

A partir dos parâmetros cinéticos obtidos, conforme discutido no item anterior, e equação (2.7.14), foi possível calcular o valor do tamanho dominante da distribuição, L_m , para cada ensaio. Os valores experimentais e calculados do tamanho dominante da distribuição dos ensaios são apresentados na tabela 44. Nas figuras 41 e 42 são apresentadas as comparações entre os valores calculados e experimentais. Como pode ser observado pelos dados apresentados, o ajuste efetuado pode ser considerado bom para maioria dos ensaios. As maiores distorções entre o valor calculado e experimental ocorreram para o caso do açúcar VHP⁽ⁱ⁾, contendo altos teores de dextrana, amido, impurezas coloidais e sólidos insolúveis em suspensão, conforme já foi discutido no item anterior. Previsões muito precisas foram conseguidas para os ensaios em que se utilizou semente, caso do xarope industrial de VVHP e açúcar VVHP e VHP. A introdução de semente na zona metaestável, γ entre 1,13 e 1,15, aparentemente minimizou a nucleação favorecendo com que esta ocorresse em sua grande maioria próximo a este ponto. Este fato fica evidenciado quando se analisam as figuras 41 e 42, os valores de L_m das amostras de xarope e VVHP semeados, estão concentrados sobre a reta e muito próximos entre si indicando possuírem tempos de crescimento muito próximos, uma vez que se considera que a taxa de crescimento não é função do tamanho de cristais. Observa-se através da análise da tabela 43, também, que a população de cristais aumentou em relação à quantidade originalmente semeada, este fato associado ao fato de que a distribuição granulométrica é muito concentrada em torno de um valor, confirma a indução da nucleação próximo ao ponto de semente. Os mecanismos envolvidos neste processo são apresentados no item 2.6.1.2. Deve-se salientar ainda que, aparentemente, se a semente fosse efetuada numa supersaturação menores que 1,10, talvez houvesse redução na

formação de novos núcleos no processo de semeadura, beneficiando-se a qualidade final do produto.

Tabela 43: Quantidade de núcleos introduzidos e induzidos na cristalização do xarope de VVHP, utilizando sementes com tamanho médio de 22 μm

Ensaio	Brix	V_R ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Núcleos (#)		
			Semeados	Induzidos	Totais
1	80,2	12	1.526.014	6.158.229	7.684.243
2		8	1.433.059	9.311.241	10.744.299
3		6	1.433.059	8.530.970	9.964.029
4		4	1.471.790	8.436.770	9.908.560
5	82,2	12	1.998.536	13.297.313	15.295.849
6		8	1.758.402	10.894.669	12.653.070
7		6	1.742.909	11.324.038	13.066.947
8		4	1.572.491	10.574.923	12.147.414
9	84,1	12	1.580.238	17.217.173	18.797.410
10		8	1.526.014	15.285.663	16.811.677
11		6	1.510.521	11.748.803	13.259.325
12		4	1.440.805	12.344.858	13.785.663

notas :

núcleos semeados: calculados a partir das massas de semente (m_{semente}) apresentadas na tabela 12, $n_{\text{semeado}} = m_{\text{semente}} / (\alpha \cdot \rho \cdot L_{\text{semente}}^3)$;

núcleos totais: calculados a partir da massa final de cristais, $m_{\text{cristais final}}$ (tabela 12) e L_m (tabela 31), $n_{\text{total}} = m_{\text{cristais final}} / (\alpha \cdot \rho \cdot L_m^3)$;

núcleos induzidos: calculados a partir dos valores de n_{semeado} e n_{total} ,

$n_{\text{induzido}} = n_{\text{total}} - n_{\text{semeado}}$;

e $\alpha = 0,75$ e $\rho = 1587$ (kg/m^3) (BUBNIK e KADLEK, 1992)

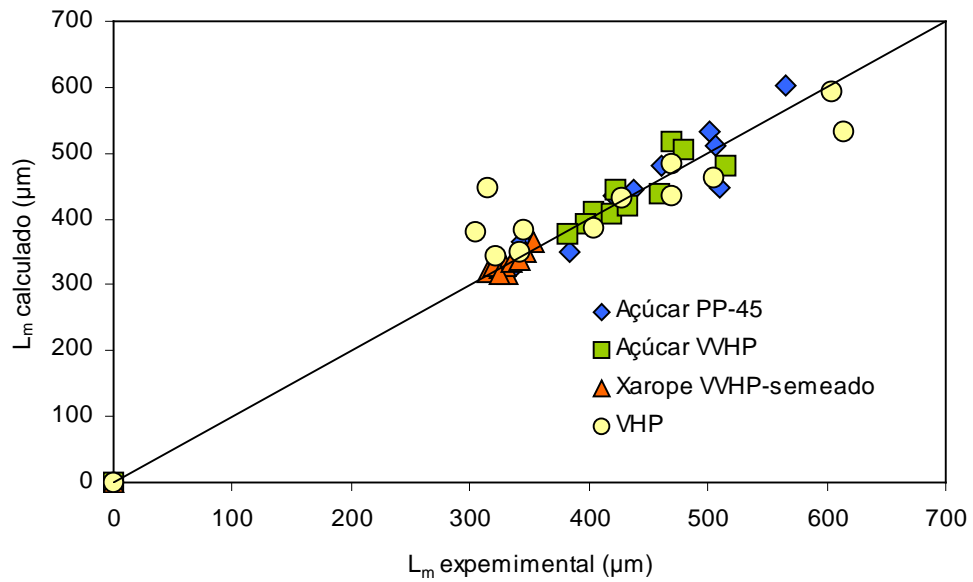


Figura 41: Comparação entre o L_m calculado e experimental para o açúcar PP - 45, VVHP, VHP e xarope VVHP - semeado

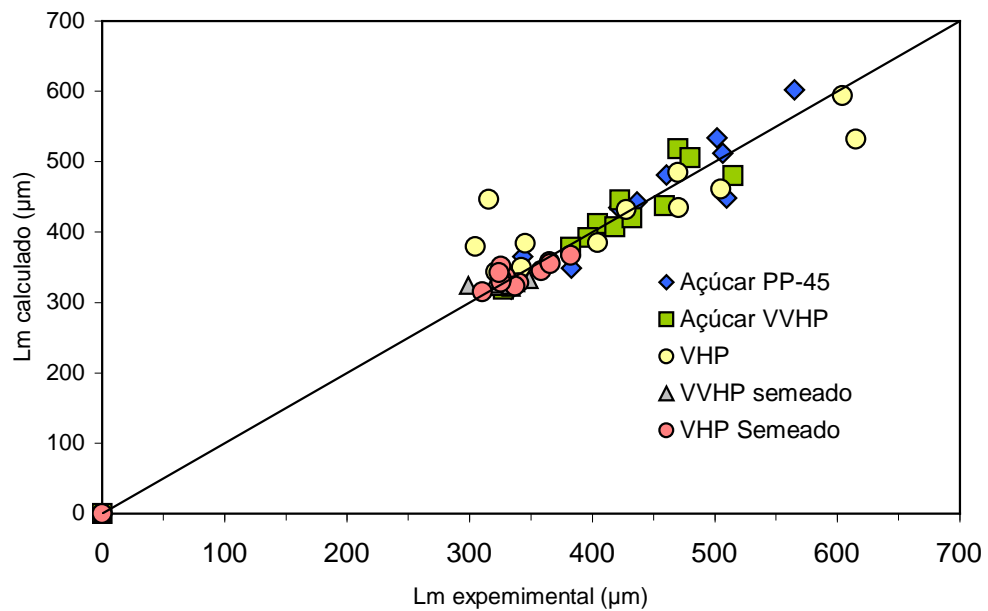


Figura 42: Comparação entre o L_m calculado e o experimental para o açúcar PP-45, VVHP, VHP e VVHP - semeado

Tabela 44: Comparação entre L_m experimental e L_m calculado dos ensaios

Ensaio	Lm (μm)											
	Açúcar PP-45		Açúcar VVHP		Açúcar VHP		Xarope - semeado		VVHP semeado		VHP semeado	
	L_m exper.	L_m Calc.	L_m exper.	L_m Calc.	L_m exper.	L_m Calc.	L_m exper.	L_m Calc.	L_m exper.	L_m Calc.	L_m exper.	L_m Calc.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	365	343	318	328	342	349	320	315	334	321	311	315
2	443	437	412	404	346	384	324	324	299	324	340	328
3	534	502	392	397	427	432	318	331	324	326	329	337
4	402	405	408	418	321	343	336	340	323	329	325	352
5	400	404	379	382	404	385	329	319	323	322	337	324
6	481	461	5717	431	505	461	329	330	319	325	326	333
7	448	510	420	433	305	380	339	337	330	333	358	345
8	602	565	519	470	315	447	350	347	325	331	365	358
9	318	334	445	423	470	435	318	326	333	324	326	329
10	349	383	437	459	470	485	334	335	337	328	324	343
11	435	421	506	480	615	532	337	342	332	329	366	355
12	512	506	480	515	604	594	365	353	349	333	382	367

4.3.5. Separação dos expoentes n e g

Através da determinação do coeficiente m , pode-se determinar separadamente os valores de n e g , que são correlacionados pela equação (2.7.23). Isso pode ser efetuado partir dos dados de velocidade de resfriamento e a diferença entre temperatura de saturação e de nucleação ($\Delta T_{m\acute{a}x}$), conforme representado na equação (2.7.22). Embora se tenha determinado a temperatura de nucleação para todos os ensaios em que não se efetuou a semeadura, somente foi possível estabelecer uma correlação conforme definida pela equação (2.7.22) para o açúcar PP-45. Aparentemente diversas interferências aleatórias como a presença de impurezas, especialmente partículas coloidais e em suspensão, a formação de cristais na superfície da solução ou em regiões próximas ao eixo e agitador, a forte agitação, a forte coloração da solução e a alta viscosidade da solução dificultaram a determinação e a reprodutibilidade dessa medida. Aliado a estes fatos, não se conseguiu confirmar a medida da temperatura de nucleação, pois durante a rampa de resfriamento, em se detectando a formação de cristais, interrompia-se a rampa de resfriamento, aquecendo-se novamente a solução para que os cristais formados fossem dissolvidos e se reiniciasse a rampa de resfriamento para confirmação do ponto exato de nucleação. No entanto devido a alta concentração da solução o tempo para dissolução dos cristais era elevado, bem como a temperatura para dissolução dos cristais, o que provocava a degradação da solução, caracterizada pelo seu escurecimento (ver efeitos da degradação no item 2.6.1.2.1). Efetuou-se varias tentativas de se repetir uma mesma rampa reproduzindo as mesmas condições, no entanto qualquer interferência como a provocada como pelo despreendimento de cristais formados indesejavelmente ou presença de impurezas em suspensão conduziam a valores de temperatura de nucleação não reprodutíveis. Um exemplo do caso em que não foi possível efetuar a modelagem

proposta e separação dos parâmetros, para o caso do açúcar VVHP é apresentado na figura 43. Observa-se que as retas não são paralelas e há grande dispersão dos pontos, e baixo coeficiente de correlação da regressão linear, R.

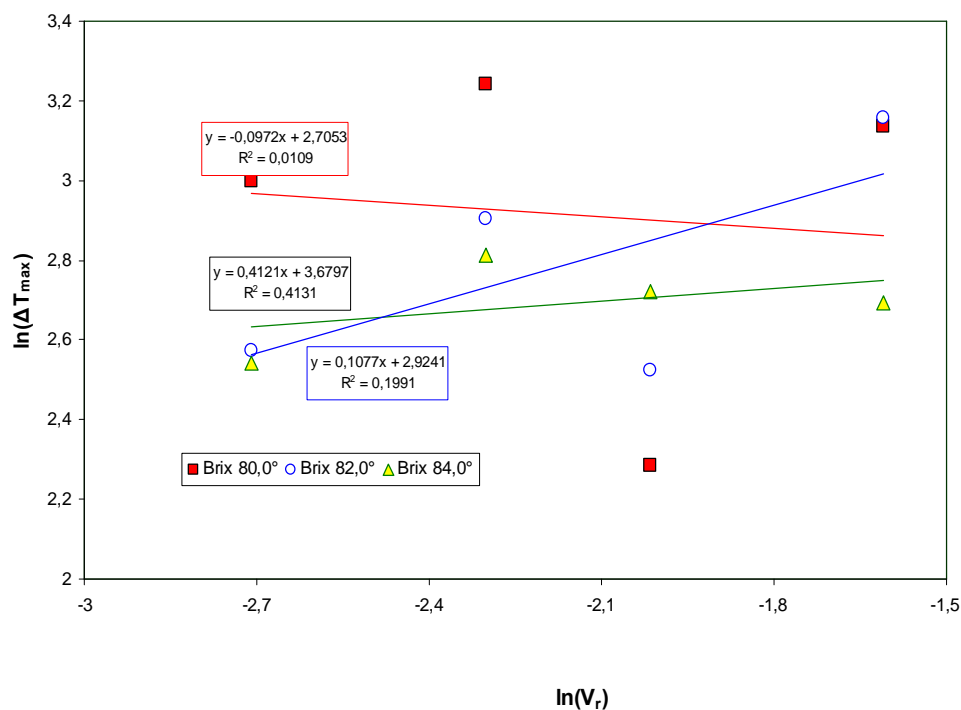


Figura 43: Valores de $\Delta T_{\text{máximo}}$ em função da velocidade de resfriamento, V_R para os ensaios de açúcar VVHP, para diferentes valores de Brix iniciais – exemplo em que não foi possível efetuar a modelagem para separação dos parâmetros cinéticos n e g

Na figura 44 é apresentada a modelagem para o açúcar PP-45 (açúcar de alta pureza) utilizando-se os dados apresentados na tabela 9, em que se conseguiu efetuar, com uma certa dificuldade, a modelagem proposta e a subsequente separação dos parâmetros cinéticos n e g, através da estimativa de m.

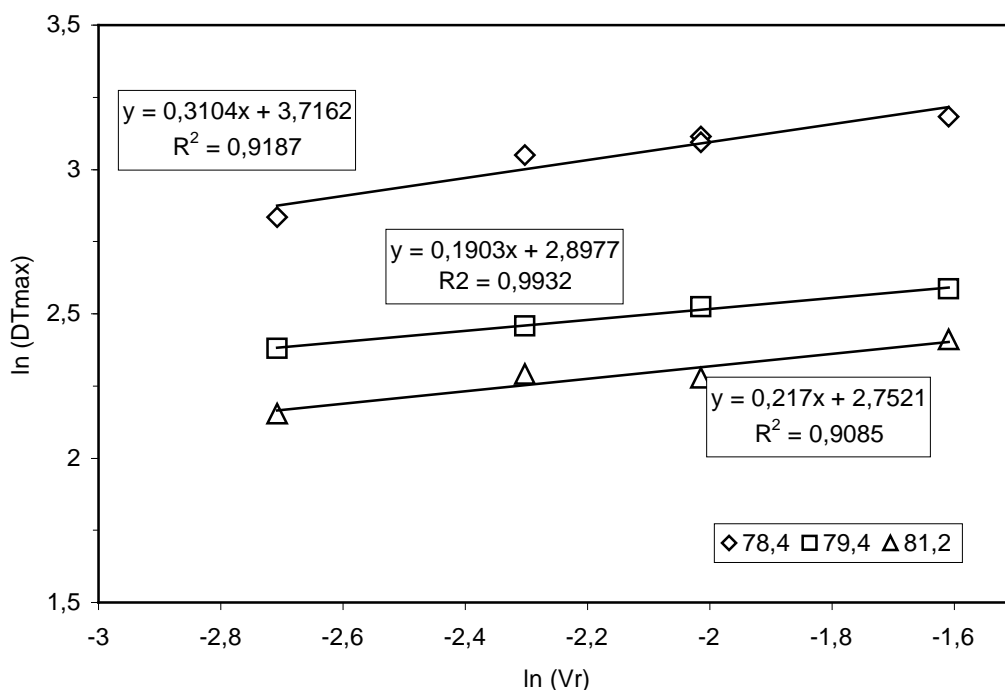


Figura 44: Valores de $\Delta T_{\text{máximo}}$ em função da velocidade de resfriamento, V_R para os ensaios de açúcar PP-45, para diferentes valores de Brix iniciais

O valor de m pode ser obtido efetuando-se a regressão multilinear das retas descritas na figura 44, conforme procedimento descrito no quadro B5 do anexo B. Os valores do ajuste estatístico, m , n e g , e de k_g e k_N são apresentados respectivamente nas tabelas 45, 46 e 47.

Tabela 45: Valores obtidos para os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e B do ajuste das retas por regressão multilinear, para cálculo de m , açúcar PP-45

Ajuste Estatístico $Y = A_i + BX$	
B	0,2390
A_1	3,5614
A_2	3,0030
A_3	2,7996

nota : calculado conforme procedimento descrito no quadro B5 do anexo B

Tabela 46: Valores de n, g e m para o açúcar PP-45

Determinação de m, n e g	
m	4,18
n	6,46
g	1,93

nota : calculado conforme procedimento descrito no quadro B5 do anexo B e equação (2.7.23)

Tabela 47: Valores de k_g e k_N obtidos para o açúcar PP-45

Determinação de k_N e k_g				
Brix	78,4	79,4	81,2	Média
k_n	4,69E-09	2,80E-08	4,20E-08	2,49E-08
k_g	3,34E-14	6,56E-14	7,64E-14	5,85E-14

nota: Cálculo de k_N e k_g

Para o valor de m dado pela tabela 46, e obtido conforme ajuste apresentado na figura 42 e correspondente a equação (2.7.22), pode-se obter n e g utilizando a equação (2.7.23). Agora utilizando o valor de m (tabela 46) e calculando A_1 , A_2 e A_3 conforme procedimento descrito no quadro B5 do anexo, obtêm-se os valores constantes da tabela 45. Com o valor de A_1 e os valores de (dw_{eq}/dT) , calculados a partir dos dados apresentados na tabela 9 e utilizando a equação (2.7.20):

$$\ln k_N = (1-m) \cdot \ln(dw_{eq}/dT) - A_j \cdot m,$$

para $j = 1$ a 3 (ver quadro B5 do anexo B), chega se facilmente ao valor de k_N que substituído, juntamente com o valor de A da tabela 41 e n/g da tabela 39, na equação (2.7.16): $\ln A = -(k_N / k_g^{n/g})$, permite obtenção de k_g .

4.4. Remoção de cor e impurezas

4.4.1. Solução preparada a partir de açúcar PP-45

Os resultados de remoção de cor e impurezas para a cristalização por resfriamento das soluções preparadas a partir do açúcar PP-45, para várias velocidades de resfriamento, concentrações e efetuando-se a cristalização por nucleação são apresentados nas tabela 48. Por se tratar de um açúcar de alta pureza esses ensaios foram efetuados como referência. De qualquer forma, houve um nível de redução de cor numa proporção de 3:1 em relação à amostra original, e um significativo aumento da reflêctancia (brilho). A variação observada é ilustrada na figura 45.



Figura 45: esquerda: amostra de PP-45 original (cor 25 UI); direita: ensaio 1: açúcar original dissolvido e recristalizado (cor 4 UI)

Tabela 48: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar PP-45

Análises	Açúcar PP- 45 original	Brix 78,5				Brix 79,5				Brix 81,0			
		4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	99,89	99,92	99,90	99,89	99,9	99,9	99,89	99,89	99,88	99,94	99,91	99,92	99,93
Cor ICUMSA	25	4	4	6	7	4	9	6	8	4	4	4	5
Cinzas (%)	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Turbidez	2												
Umidade (%)	0,08	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Reflectância	65	74	70	71	69	67	68	69	68	70	70	69	69
Amido (mg/kg)	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	27	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
AR%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

4.4.2. Solução preparada a partir de açúcar VVHP

Os resultados de remoção de cor e impurezas para a cristalização por resfriamento das soluções preparadas a partir do açúcar VVHP, para várias velocidades de resfriamento, concentrações e efetuando-se a cristalização por nucleação ou semeadura são apresentadas nas tabelas 49 e 50, respectivamente. Na figura 46 é ilustrado o resultado de redução de cor alcançado para o açúcar VVHP em que se efetuou a semeadura.



Figura 46: esquerda: amostra de VVHP original (cor 310 UI); direita: açúcar original dissolvido e recrystalizado - ensaio 5 - açúcar VVHP - semeado (cor 14 UI)

De acordo com os dados das tabelas 49 e 50, para ambos os casos houve uma acentuada redução de cor em relação à amostra original, sendo que para o caso em que a nucleação foi espontânea a redução variou 9 a 17 vezes. e para o caso em que se empregou semente a redução foi mais intensa e na faixa de 16 a 22 vezes. Os cristais assim obtidos apresentaram, para ambos os casos, níveis baixíssimos de amido e cinzas. Melhora substancial também ocorreu para a reflectância, que atingiu níveis bastante elevados dando um aspecto muito brilhante ao produto. Os melhores níveis de cor dos cristais de açúcar para os ensaios em que se efetuou a semente, aparentemente, se deram devido à melhor uniformidade do produto, obtido no processo por semente. A maior uniformidade dos cristais permitiu obter uma maior eficiência na remoção do licor-mãe e da lavagem na centrifugação o que levou, aparentemente, a uma melhor remoção de cor. De fato, o coeficiente de variação médio (C.V. médio) dos ensaios em que se efetuou a semente foi de 8,3 enquanto que para em que nucleação foi induzida somente pelo resfriamento (nucleação), foi de 14,3. No entanto, deve se ressaltar que ambos são valores muito bons, pois no processo convencional de produção de açúcar de boa qualidade este número freqüentemente é superior a 28 ou 30%. Para todas as velocidades de resfriamento o efeito conseguido na purificação foi bastante parecido, denotando-se que as velocidades de cristalização utilizadas se encontram num patamar relativamente baixo. De uma maneira geral, o produto obtido se enquadrava num patamar de qualidade superior ao do açúcar refinado comercial (cor 30 UI).

Tabela 49: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP (nucleação)

Análises	Açúcar VVHP original	Brix 80				Brix 82				Brix 84			
		4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	99,72	99,84	99,82	99,88	99,83	99,86	99,83	99,86	99,83	99,89	99,82	99,86	99,85
Cor ICUMSA	310	22	27	19	33	18	32	20	33	19	18	18	24
Cinzas (%)	0,07	<0.01	0,01	<0.01	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Turbidez	23	9	11	7	12	6	9	8	14	6	8	6	10
Umidade (%)	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Reflectância	47	78	80	80	81	76	76	76	80	77	80	79	78
Amido (mg/kg)	78	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
AR%	0,015	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 50: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VVHP (semeadura)

Análises	Açúcar VVHP original	Brix 78,5				Brix 80				Brix 82			
		4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	99,72	99,92	99,92	99,93	99,9	99,92	99,92	99,93	99,93	99,94	99,91	99,9	99,93
Cor ICUMSA	310	14	14	19	15	14	15	15	15	15	17	17	15
Cinzas (%)	0,07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Turbidez	23	4	4	5	6	4	4	4	4	4	5	4	4
Umidade (%)	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Reflectância	47	82	82	81	80	79	81	80	80	78	78	80	79
Amido (mg/kg)	78	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
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

4.4.3. Solução preparada a partir de açúcar VHP

Os resultados de remoção de cor e impurezas para a cristalização por resfriamento das soluções preparadas a partir do açúcar VHP⁽ⁱ⁾ (nucleação) e para o açúcar VHP utilizando-se sementeira, para várias velocidades de resfriamento e concentrações são apresentados na tabela 51 e tabela 52. A figura 47 ilustra o resultado conseguido com a recristalização do açúcar VHP em que se efetuou a sementeira.



Figura 47: esquerda: açúcar VHP original (cor 846 UI); direita: ensaio 1 com açúcar VHP original dissolvido e recristalizado, utilizando-se sementeira (cor 22 UI)

Conforme pode-se observar pelos dados da amostra original de VHP⁽ⁱ⁾, tabela 51, além da cor elevada este açúcar escolhido apresentava um teor de amido e dextrana bastante elevado em relação ao produto comercial, açúcar VHP representado tabela 52. Estes valores são de cerca de 4 vezes maior que os valores exigidos no produto comercial para o caso do amido e de cerca de 5 vezes

para a dextrana. De acordo com o anteriormente mencionado, essa amostra foi escolhida para se avaliar a eficácia do processo de cristalização por resfriamento, para a faixa de velocidade estudada, na remoção destas impurezas. Conforme se comentou na introdução deste trabalho, no preparo do açúcar VHP e VVHP comercial utiliza-se, quando se tem elevados teores de amido e dextrana, enzimas como a alfa-amilase e dextranase que são adicionadas logo após a concentração do caldo até o xarope, o que acrescenta custos ao processo de produção.

Para melhor ilustrar a dimensão do nível de remoção de cor, cinzas, amido e dextrana obtidos através da cristalização por resfriamento, nas figuras 48 a 50 foram feitos os gráficos representativos dos resultados, para o caso do açúcar VHP⁽ⁱ⁾. Os resultados indicam que o processo foi eficaz na remoção impurezas, sendo que para a cor, houve redução de até 24 vezes o valor da amostra original; os níveis de cinzas condutimétricas nos cristais foram muito próximos de zero, a remoção de amido foi de cerca de 20 vezes o valor da amostra original e para a dextrana houve uma redução de cerca de 5 vezes. De uma maneira geral, os níveis de cor, cinzas e amido permitiriam a classificação deste açúcar na categoria de refinado, não fosse o teor final de dextrana ainda ligeiramente acima do nível exigido (100 ppm), isto é foi da ordem de 120 ppm, no melhor caso. A alta afinidade da dextrana à sacarose de cana associada ao seu alto teor inicial na amostra original, conforme discutido nos itens 2.3, 2.4.2, 2.6.6, 2.6.7 e 2.8, parece explicar a presença de altos teores deste componente associados ao cristal final, mesmo havendo altos níveis de remoção. Com relação ao amido e cinzas houve uma seletividade associada, bem melhor que para a dextrana, de modo a haver uma acentuada redução deste componente associado ao cristal final. Para a maior concentração avaliada, 83,8°Brix, houve um aumento da remoção de cor, cinzas, amido e dextrana a medida em que se reduziu a velocidade de resfriamento (ou velocidade de cristalização associada), conforme deixam claro as figuras de 48 a

50. No entanto, este comportamento não foi igual para concentrações menores, conforme indicam os resultados da tabela 50. De uma maneira geral o método se demonstrou eficaz na remoção de impurezas e cor, devendo-se destacar entretanto, que o açúcar bruto contendo altos teores de dextrana deve ser evitado, ou receber tratamento preliminar. Deve se colocar ainda, que normalmente no processo convencional de fabricação de açúcar opera-se com níveis bem baixos de dextrana, sendo que a elevação deste somente ocorre quando há problemas de infecção, normalmente advindos da utilização de cana em processo de deterioração (ver item 2.3.1.4). Portanto esta situação, em ocorrendo, normalmente pode ser contornada, uma vez que as usinas brasileiras operam fabricando álcool e açúcar, e o caldo fora de especificação poderia, eventualmente, ser desviado para a fabricação de álcool. Finalmente, a exemplo do que aconteceu com a cristalização do açúcar VVHP descrito no item anterior, a utilização da sementeira poderia ter efeito bastante positivo nos resultados obtidos, porém parece que os níveis de dextrana dificilmente seriam significativamente melhorados sem que uma nova recristalização fosse aplicada, pois conforme discutido nos itens 2.4.2, 2.6.4, 2.6.6, 2.6.7 e 2.8, a dextrana se incorpora à estrutura cristalina.

Para a cristalização da solução do açúcar VHP com níveis de cor e de impurezas dentro dos padrões comerciais utilizando-se sementeira foram, ainda, melhores, como pode se verificar pelos dados apresentados na tabela 52. No entanto, também neste caso o nível de dextrana final poderia comprometer alguns dos resultados, mesmo estando com níveis de cor, cinzas e amido tão baixos. Embora os valores iniciais de cor do açúcar VHP (cor 846 UI) são menores que o do VHP⁽ⁱ⁾ (cor 1040 UI), e talvez isso explique os menores níveis de cor alcançados para o primeiro caso. Para a solução de açúcar VHP em que se utilizou a sementeira, observou-se uma excelente uniformidade de tamanho e coloração dos cristais, fato que não ocorreu no outro caso, pois foram observados cristais maiores

com uma coloração mais escura que os demais, o que provavelmente prejudicou a coloração média da amostra. Nestes cristais maiores, verificou-se ainda a presença de material colorido ocluído no interior dos mesmos, provavelmente em decorrência de altas velocidade pontuais de cristalização no início do processo, em que a chance de ocorrer altos valores de supersaturação é significativa. Diante do exposto torna-se notória a vantagem de se utilizar a sementeira como forma de melhor controlar o processo de cristalização, em conformidade com o que relata a literatura (ver itens 2.6.4, 2.6.5 e 2.6.6).

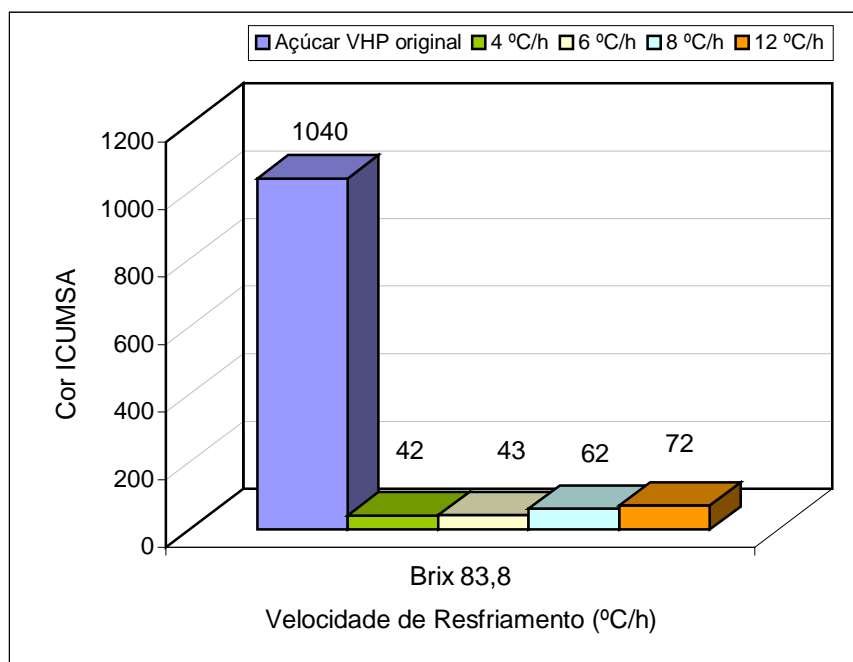


Figura 48: Remoção de cor obtida através do processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

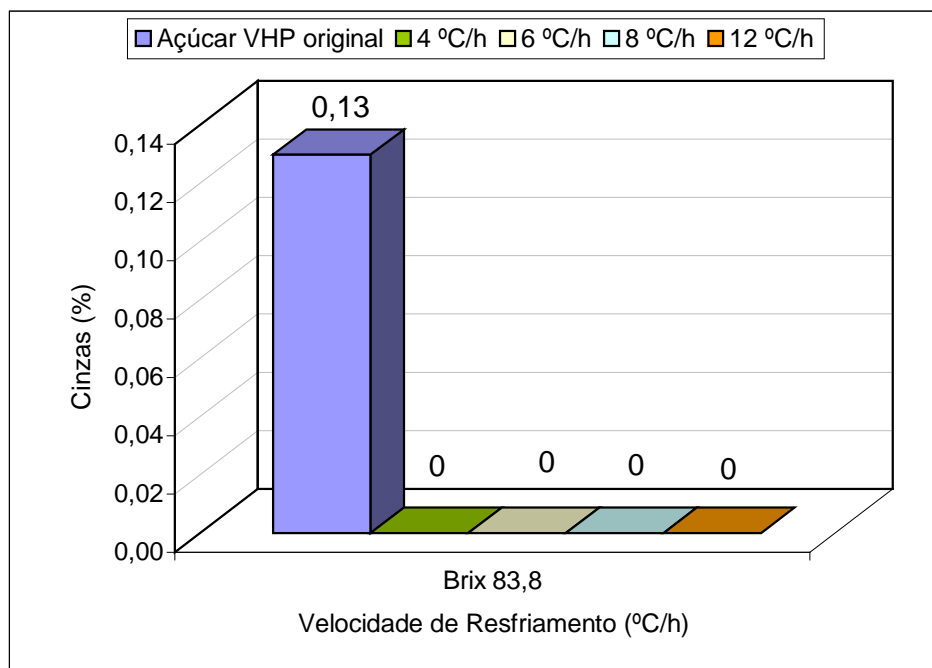


Figura 49: Remoção de cinzas obtida através do processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

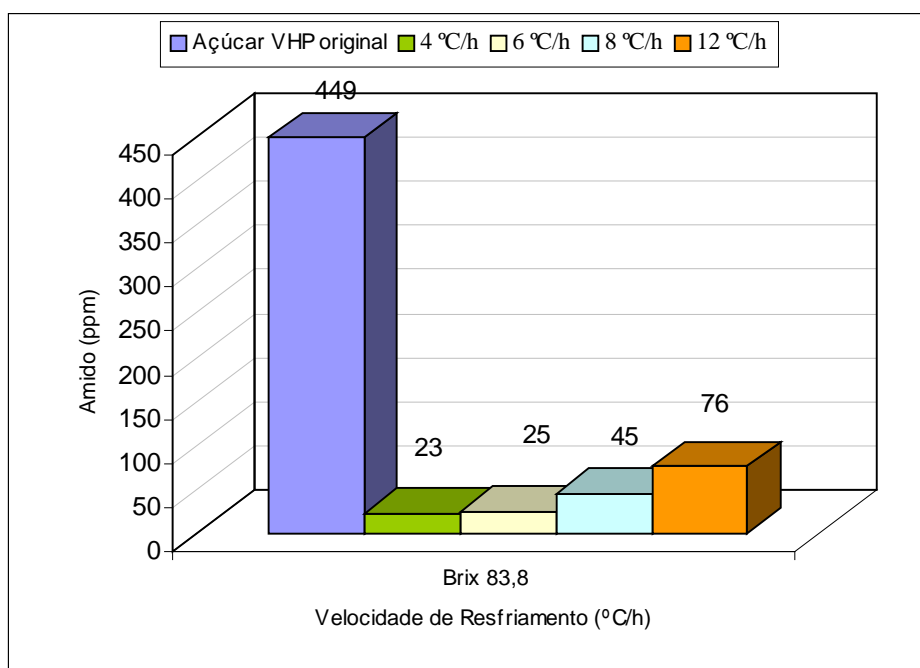


Figura 50: Remoção de amido obtida através do processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

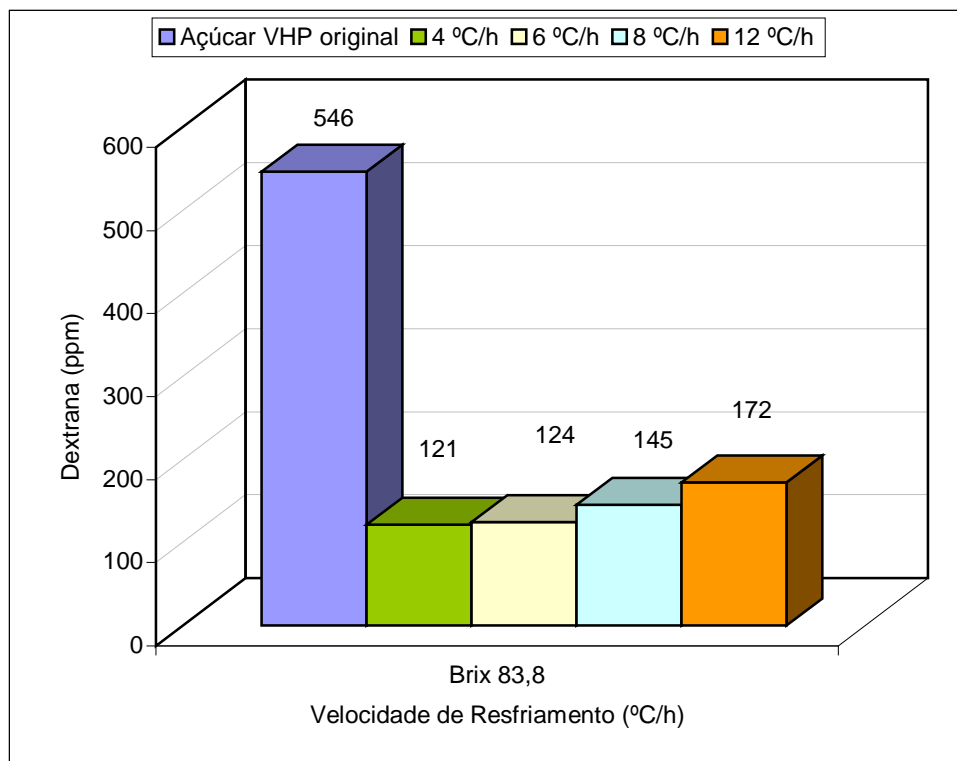


Figura 51: Remoção de dextrana obtida através do processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Tabela 51: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Análises	Açúcar VHP	Brix 80				Brix 82				Brix 83,8			
	original	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	99,26	99,8	99,91	99,85	99,84	99,83	99,81	99,9	99,83	99,85	99,86	99,9	99,86
Cor ICUMSA	1040	98	57	71	83	147	130	56	66	42	43	62	72
Cinzas (%)	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Turbidez	131	34	20	26	30	45	40	16	23	9	10	15	16
Umidade (%)	0,08	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Reflectância	24	74	70	71	69	67	68	69	68	70	70	69	69
Amido (mg/kg)	449	135	97	114	143	158	164	62	95	23	25	45	76
Dextrana (mg/kg)	546	279	195	236	258	283	289	162	212	121	124	145	172
AR%	0,09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 52: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do açúcar VHP - semeado

Análises	Açúcar VHP original	Brix 78,5				Brix 80,0				Brix 82			
		4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	99,56	99,92	99,92	99,94	99,91	99,92	99,93	99,93	99,9	99,92	99,91	99,93	99,94
Cor ICUMSA	846	22	22	23	24	22	24	27	30	24	30	27	27
Cinzas (%)	0,1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
Turbidez	59	7	7	9	9	8	6	10	9	6	9	7	8
Umidade (%)	0,11	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Reflectância	NA	78	77	77	78	75	78	75	75	75	75	77	77
Amido (mg/kg)	134	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
Dextrana (mg/kg)	161	78	102	91	91	77	94	103	103	60	67	81	103
AR%	0,11	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

4.4.4. Xarope industrial concentrado

Os resultados de remoção de cor e impurezas para a cristalização por resfriamento das soluções preparadas a partir do xarope industrial utilizado para fabricação de açúcar VVHP, para várias velocidades de resfriamento, concentrações e efetuando-se a cristalização por semeadura são apresentadas na tabela 53. e ilustrado nas figuras 52 e 53.

Conforme pode-se observar pelos dados da tabela 43, o xarope utilizado apresentava cor, teores de cinzas e amido bastante elevados, e pureza relativamente baixa em relação às soluções preparadas a partir de açúcar VVHP e VHP, anteriormente apresentadas. Embora a remoção de cor pela cristalização tenha sido da ordem de 19 vezes em relação ao xarope original, a classificação deste açúcar seria como VVHP e assim, a primeira vista, não apresentando vantagens em termos de coloração se comparado ao processo convencional. No entanto, deve ser ressaltado que devido ao pequeno tamanho médio dos cristais obtidos (tabela 32) associado à alta viscosidade da solução houve dificuldade na remoção deste da superfície do cristal, durante o processo de centrifugação. Este fato fica mais evidente ao se observar os dados apresentados na tabela 54, que se referem aos cristais que foram submetidos a um processo de lavagem com uma solução de sacarose, denominado de afinação. Conforme se verifica os cristais obtidos após a afinação sofreram uma acentuada remoção de cor e cinzas evidenciando que havia excessiva quantidade de licor-mãe aderido à superfície dos cristais (figura 53). De fato, uma análise mais detalhada dos cristais no microscópio não apontou presença de material colorido no interior dos cristais e sim em sua superfície, diferentemente do que se observou no cristal de VVHP produzido, a partir deste mesmo xarope, pelo processo convencional (ver item 2.5). Esses resultados parecem indicar que, se o processo de cristalização fosse conduzido de modo a obter cristais maiores, por exemplo com 0,6 a 0,7 mm, utilizando a cristalização por

resfriamento, haveria significativa melhora nos valores de cor dos cristais. Para obter tal resultado poderia se proceder à cristalização por resfriamento em duas etapas, numa primeira efetuando-se um crescimento até 0,3 mm, partindo-se de uma semente, e uma segunda em que essa massa cristalizada serviria como partida, ou como “pé de cristalização” para a segunda etapa de cristalização, conforme prática tradicional no processo convencional de fabricação de açúcar cristal bruto. Finalmente, deve se ressaltar que de acordo com o exposto no item 2.8, há uma relação direta da cor final dos cristais obtidos com a cor do licor-mãe empregado, que é mais ou menos intensificada em função da maior ou menor velocidade de crescimento dos cristais (LIONET, 1996, 1998).



Figura 52: esquerda: xarope industrial de VVHP (cor 8600 UI); direita: açúcar obtido - ensaio 6 – xarope de VVHP- semeado (cor 390 UI)



Figura 53: esquerda: açúcar obtido do xarope industrial de VVHP- semeado - ensaio 6 (cor 390 UI), direita: o mesmo açúcar após a afinação – (cor 173 UI)

Tabela 53: Remoção de impurezas no processo de cristalização por resfriamento do xarope industrial de VVHP semeado

Análises	Xarope	Brix 80				Brix 82				Brix 84			
		4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h	4 °C/h	6 °C/h	8 °C/h	12 °C/h
Pol	54,31	99,67	99,68	99,68	99,65	99,69	99,72	99,67	99,66	99,64	99,65	99,63	99,63
Cor ICUMSA	8600	328	400	428	546	400	390	413	460	518	481	522	555
Cinzas (%)	2,3	0,06	0,08	0,08	0,11	0,06	0,06	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,09
Turbidez		21	39	34	48	21	21	27	45	18	25	28	35
Brix (%)	62,8												
Umidade		0,04	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05
Amido (mg/kg)	504	81	157	149	212	88	97	105	134	66	93	88	127
Dextrana (mg/kg)	<50	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
AR%	1,85	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03

Tabela 54: Efeito da afinação nos cristais obtidos a partir do xarope concentrado

Brix	ensaio	V_R (°C/h)	Cristalização		Afinação	
			Cor	Cinzas	Cor	Cinzas
80	1	12	328	0,06	192	0,01
	2	8	400	0,08	173	0,01
	3	6	428	0,08	247	0,02
	4	4	546	0,11	187	0,01
82	5	12	400	0,06	192	0,01
	6	8	390	0,06	173	0,01
	7	6	413	0,08	247	0,02
	8	4	460	0,08	187	0,01
84	9	12	518	0,07	192	0,01
	10	8	481	0,08	173	0,01
	11	6	522	0,08	247	0,02
	12	4	555	0,09	187	0,01

4.5. Rendimentos da cristalização por resfriamento em três estágios

Os resultados de rendimento, em termos de cristais produzidos, para todos os ensaios, são apresentados nas tabelas 55 a 60. Os rendimentos obtidos no processo, aqui estudado, são parecidos aos obtidos no processo convencional de cristalização de açúcar. Deve-se destacar que na medida em que se diminuiu a pureza da solução inicial, isto é, aumentou-se a quantidade de não-açúcares, $q_{NS/W}$, para um mesmo valor de Brix houve, como era de se esperar, uma diminuição no rendimento da cristalização, conforme apresentado nos itens 2.6.4 a 2.6.6. Para avaliar a quantidade total de açúcar recuperável utilizando-se a cristalização por resfriamento foram efetuadas sucessivas cristalizações do xarope e seqüencialmente do licor-mãe (ver procedimento no item 3.3.4), utilizando sementeira; em três estágios, para soluções preparadas a partir do açúcar VVHP. Os resultados são apresentados na tabela 61. De acordo com os resultados, mais de 72% do açúcar pôde ser recuperado com uma cor média ponderal de 22 UI, o que classificaria todo o açúcar (dos 3 estágios misturados) como refinado. Deve-se

salientar ainda que, o rendimento em açúcar recuperado pode ser significativamente aumentado trabalhando-se com concentrações iniciais maiores que a utilizada para este ensaio, que foi de cerca de 82 °Brix. Finalmente estes resultados indicam que, há excelentes possibilidades técnicas de utilização industrial do processo de cristalização por resfriamento, como alternativa para a produção de açúcar cristal e principalmente para o refino de açúcar de açúcar bruto para obtenção de açúcar refinado de alta pureza.

Tabela 55: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar PP-45

Ensaio	Brix nucleação (%)	Pureza (%)		$q_{NS/W}$	y_{sat}	y	% Cristais (g/100 g sacarose)
		Inicial	Final				
1	79,6	99,90	99,94	0,0020	1,000	1,227	37,5
2	79,2	99,90	99,91	0,0019	1,000	1,160	37,7
3	79,3	99,90	99,90	0,0019	1,000	1,148	39,7
4	79,7	99,90	99,91	0,0020	1,000	1,173	38,1
5	81,1	99,90	99,90	0,0021	1,000	1,155	47,1
6	80,9	99,90	99,91	0,0021	1,000	1,134	43,6
7	81,3	99,90	99,92	0,0022	1,000	1,136	48,0
8	81,5	99,90	99,91	0,0022	1,000	1,118	46,2
9	78,6	99,90	99,90	0,0018	1,000	1,338	39,4
10	78,3	99,90	99,89	0,0018	1,000	1,305	34,5
11	78,2	99,90	99,95	0,0018	1,000	1,290	37,3
12	78,6	99,90	99,92	0,0018	1,000	1,235	38,7

Tabela 56: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP

Ensaio	Brix Nucleação (%)	Pureza (%)		Q_{NSW}	y_{sat}	y	% Cristais (g/100g sacarose)
		Inicial	Final				
1	80,0	99,77	99,89	0,01120	0,998	1,33	42,03
2	80,0	99,77	99,87	0,01156	0,998	1,14	47,57
3	80,0	99,77	99,93	0,01141	0,998	1,24	41,57
4	80,2	99,77	99,88	0,01134	0,998	1,29	41,77
5	82,3	99,77	99,91	0,01302	0,997	1,35	49,51
6	82,1	99,77	99,88	0,01284	0,997	1,17	50,47
7	81,8	99,77	99,91	0,01258	0,998	1,27	48,01
8	81,9	99,77	99,88	0,01267	0,998	1,18	46,17
9	83,7	99,77	99,94	0,01438	0,997	1,20	52,97
10	84,0	99,77	99,87	0,01465	0,997	1,20	54,32
11	84,0	99,77	99,91	0,01470	0,997	1,22	54,02
12	83,6	99,77	99,90	0,01427	0,997	1,17	53,66

Tabela 57: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VHP⁽ⁱ⁾

Ensaio	Brix Nucleação (%)	Pureza (%)		Q_{NSW}	y_{sat}	y	% Cristais (g/100g sacarose)
		Inicial	Final				
1	80,1	99,34	99,82	0,0298	0,994	1,17	43,36
2	80,0	99,34	99,92	0,0296	0,994	1,19	41,57
3	80,2	99,34	99,86	0,0300	0,994	1,62	43,32
4	80,4	99,34	99,85	0,0304	0,994	1,61	38,47
5	82,0	99,34	99,85	0,0337	0,994	1,20	48,46
6	82,5	99,34	99,83	0,0349	0,993	1,11	51,31
7	82,1	99,34	99,91	0,0339	0,994	1,62	46,51
8	82,2	99,34	99,84	0,0342	0,994	1,59	49,18
9	84,5	99,34	99,86	0,0403	0,993	1,18	53,11
10	84,4	99,34	99,87	0,0400	0,993	1,22	53,81
11	84,2	99,34	99,91	0,0394	0,993	1,15	53,02
12	84,3	99,34	99,87	0,0397	0,993	1,17	53,41

Tabela 58: Rendimento da cristalização por resfriamento do xarope de VVHP

Ensaio	Brix Nucleação (%)	Pureza (%)		q_{NSW}	y_{sat}	y	Cristais (g/100g sacarose)
		Inicial	Final				
1	80,2	88,3	99,85	0,5476	0,974	1,14	17,9
2	80,2	88,3	99,80	0,5476	0,974	1,14	25,4
3	80,2	88,3	99,83	0,5476	0,974	1,14	19,0
4	80,2	88,3	99,75	0,5476	0,974	1,14	27,9
5	82,2	88,3	99,75	0,6243	0,980	1,15	36,9
6	82,2	88,3	99,82	0,6243	0,980	1,15	32,7
7	82,2	88,3	99,95	0,6243	0,980	1,13	35,9
8	82,2	88,3	99,86	0,6243	0,980	1,14	32,9
9	84,1	88,3	99,83	0,7151	0,987	1,13	42,7
10	84,1	88,3	99,75	0,7151	0,987	1,13	42,1
11	84,1	88,3	99,78	0,7151	0,987	1,14	36,3
12	84,2	88,3	99,78	0,7204	0,988	1,14	41,8

Tabela 59: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VVHP -
semeado

Ensaio	Brix Nucleação (%)	Pureza (%)		q_{NSW}	y_{sat}	y	Cristais (g/100g sacarose)
		Inicial	Final				
1	78,6	99,77	99,93	0,01028	0,998	1,14	33,66
2	78,3	99,77	99,93	0,01010	0,998	1,14	38,27
3	78,5	99,77	99,94	0,01022	0,998	1,14	34,14
4	78,5	99,77	99,91	0,01022	0,998	1,13	37,71
5	80,0	99,77	99,93	0,01120	0,998	1,14	39,89
6	80,0	99,77	99,93	0,01120	0,998	1,14	41,18
7	80,3	99,77	99,95	0,01141	0,998	1,14	43,50
8	80,5	99,77	99,95	0,01156	0,998	1,16	42,69
9	82,0	99,77	99,96	0,01276	0,998	1,13	45,65
10	82,1	99,77	99,93	0,01284	0,997	1,10	52,44
11	81,7	99,77	99,92	0,01248	0,998	1,11	47,32
12	82,1	99,77	99,95	0,01284	0,997	1,13	47,99

Tabela 60: Rendimento da cristalização por resfriamento do açúcar VHP - semeado

Ensaio	Brix Nucleação (%)	Pureza (%)		$q_{NS/W}$	y_{sat}	y	Cristais (g/100g sacarose)
		Inicial	Final				
1	78,5	99,67	99,94	0,0161	0,997	1,14	33,04
2	78,5	99,67	99,93	0,0160	0,997	1,14	32,31
3	78,6	99,67	99,96	0,0162	0,997	1,14	35,51
4	78,6	99,67	99,93	0,0162	0,997	1,14	36,23
5	80,5	99,67	99,93	0,0181	0,997	1,13	41,12
6	79,7	99,67	99,94	0,0172	0,997	1,11	36,99
7	80,1	99,67	99,94	0,0177	0,997	1,14	40,72
8	80,1	99,67	99,91	0,0177	0,997	1,12	38,04
9	82,2	99,67	99,93	0,0202	0,996	1,15	45,15
10	82,3	99,67	99,92	0,0205	0,996	1,13	49,04
11	82,1	99,67	99,94	0,0201	0,996	1,13	50,88
12	82,1	99,67	99,95	0,0202	0,996	1,13	45,97

Tabela 61: Açúcar recuperado em três estágios de cristalização por resfriamento para solução preparada a partir de açúcar VVHP, para uma concentração do xarope de 82º brix.

Análises	VVHP	Açúcar 1	Açúcar 2	Açúcar 3	Total
Pol	99,72	99,9	99,9	99,9	99,9
Cor ICUMSA	310	13	32	62	22
Cinzas (%)	0,07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Turbidez	23	6	8	8	7
Amido (mg/kg)	78	<25	<25	<25	<25
Dextrana (mg/kg)	<10	<10	<10	<10	<10
Rendimento g /100g		47,7	19,3	5,24	72,2

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos referentes ao estudo da cinética de cristalização por resfriamento para o açúcar PP-45 de alta pureza (referência), açúcar bruto VVHP e VHP, xarope industrial para produção do açúcar VVHP e xarope obtido de caldo de cana-de-açúcar sem nenhum tratamento químico pode-se concluir que:

- a) Não foi possível conduzir a cristalização por resfriamento do xarope preparado a partir do caldo de cana sem nenhum tratamento, devido às dificuldades encontradas na separação dos cristais do licor-mãe por centrifugação da massa cristalizada. Essas dificuldades são advindas, principalmente, da alta viscosidade da massa e grande quantidade de impurezas coloidais e materiais floculados em suspensão que obstruíam a tela do cesto da centrífuga. Para esse xarope tornar-se processável parece ser necessário ao menos um tratamento térmico do caldo e neutralização com leite de cal ou sacarato de cálcio, por exemplo, conforme procedimento adotado para produção do açúcar VHP e VVHP;
- b) Para as soluções preparadas a partir do açúcar PP-45, açúcares VVHP e VHP não ocorreram problemas de processabilidade nem na cristalização nem nos demais procedimentos. Dos ensaios realizados, somente o xarope industrial requereu cuidado adicional para garantir

sua processabilidade. Neste último foi necessária a utilização da técnica de semeadura do xarope concentrado durante o processo de cristalização por resfriamento para que a separação dos cristais do licor-mãe por centrifugação fosse executada com sucesso;

- c) De acordo com o exposto nos itens a e b, foram conduzidos os ensaios de cristalização por resfriamento do açúcar PP-45 (amostra de referência), do açúcar bruto VVHP e VHP, açúcar VVHP com semeadura e xarope industrial utilizado para preparo de açúcar VVHP (xarope de VVHP) com semeadura. O método aplicado foi o proposto por Nývlt, aqui empregado com uma modificação. O tamanho mínimo de cristais, L_n , foi assumido como sendo nulo, calculou-se então o tamanho dominante verdadeiro da distribuição, L_m , adotando-se a partir deste ponto que a mesma é representada pela distribuição gama modificada, que passa por estes dois pontos. Desta forma, mesmo que ocorram pequenas distorções com a distribuição verdadeira, o modelo deverá simular o mesmo tamanho médio da distribuição. Conclusão similar a esta foi observada por DERENZO (2003). Desta forma, os parâmetros cinéticos obtidos, aplicando-se a referida metodologia, para c igual a 0 ou 1 foram:

Ensaio	c	B_N	n/g	m	n	g
Açúcar PP-45	0	7,14E-12	3,19	4,18	6,56	1,90
Açúcar VVHP	0	1,21E-13	1,85	ns	ns	ns
Açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	0	8,47E-12	2,82	ns	ns	ns
Açúcar VVHP semeado	1	1,43E-14	1,10	ns	ns	ns
Xarope VVHP semeado	1	6,40E-14	1,23	ns	ns	ns
Açúcar VHP-semeado	1	4,71E-13	1,45	ns	ns	ns

ns: não foi possível separar os parâmetros

- d) A separação dos parâmetros cinéticos só foi possível para o caso do açúcar PP-45, mesmo assim com dificuldades de reprodutibilidade. De uma maneira geral a facilidade com que um “falso núcleo” se formava na superfície do xarope, nos agitadores, interface superior do líquido e camisa de resfriamento devido à elevada temperatura e concentração de sacarose, freqüentemente distorciam os resultados da temperatura de nucleação, principalmente para altas concentrações. Nas soluções impuras, além dos fatores anteriormente mencionados, houve, aparentemente forte influência de materiais em suspensão atuando como agentes de nucleação, impurezas coloidais floculadas e dissolvidas (amido, dextrana e outras), alterando os valores da temperatura de nucleação à medida que alterava a condição de equilíbrio de modo aleatório a cada ensaio;
- e) Todos os parâmetros cinéticos puderam ser estimados com boa precisão, denotada pelos bons ajustes conseguidos dos tamanhos dominantes experimentais e calculados. O pior resultado aconteceu para o açúcar VHP⁽ⁱ⁾ contendo altos teores de amido e principalmente

dextrana, amostra esta contendo valores destes elementos significativamente superiores aos encontrados no produto comercial. Deve-se salientar que esta amostra foi propositalmente escolhida para avaliação da eficácia da técnica de cristalização por resfriamento na remoção destas impurezas;

- f) A boa compatibilidade entre do tamanho predominante da distribuição predito através dos parâmetros cinéticos obtidos e o valor experimental para cada tipo de solução impura de sacarose, em escala de bancada, poderão ser utilizadas como base para o projeto piloto do processo de cristalização por resfriamento;
- g) Embora o método Nývlt requiera uma quantidade significativa de pontos experimentais, pode-se afirmar ser uma metodologia fácil de ser utilizada e que leva a resultados relativamente precisos para previsão do tamanho predominante da distribuição, não requerendo equipamentos sofisticados de controle e análise;
- h) A utilização de sementeira se demonstrou eficaz como forma de se obter uma granulometria uniforme, concentrando aparentemente a nucleação induzida, no ponto em que se introduziu o germen de cristalização. O coeficiente de variação, C.V., para a solução de VVHP semeada situou-se na faixa de 6,9 a 9,4, demonstrando ser a curva de distribuição bastante estreita. O mesmo ocorreu para o xarope de VVHP, para o qual o C.V. situou-se na faixa de 7,1 a 9,4 e para o açúcar VHP - semeado foi de 7,5 a 11,4. Para todos os ensaios em que se promoveu a sementeira, os valores do tamanho médio de

crystal situaram-se muito próximo, entre 0,30 a 0,35 mm. Para esses casos verificou-se que em sendo n/g próximo à unidade, o tamanho predominante da distribuição é pouco dependente da concentração de cristais (ver equação 2.7.14) e praticamente dependente da constante cinética do reator, B_N , e do tempo de batelada, t_b ;

- i) A avaliação da curva de distribuição quanto a seu achatamento, ou seja, na medida da curtose, conduziu a resultados distintos, dependendo do tipo de solução de sacarose empregada. Para o açúcar PP-45 a distribuição se apresentou na maioria dos ensaios próxima a distribuição normal ou mesocúrtica (curtose 3) ou ligeiramente menos achatada em relação a curva normal, leptocúrtica (curtose maior que 3). Neste caso devido à pureza e temperatura elevada e aos altos níveis de supersaturação alcançados, parece ter havido uma diminuição do raio crítico, que é função inversa da temperatura e da supersaturação (VAN DER POEL et al., 1998), concentrando a nucleação em uma determinada região da curva de resfriamento, determinando portanto o tamanho predominante de partícula (ver detalhes no item 2.6.1.2.1). A curva de distribuição obtida utilizando o açúcar VHP⁽ⁱ⁾ foi muito parecida a obtida com o açúcar PP-45, e na maioria dos casos apresentou aspecto de uma distribuição normal (mesocúrtica). Também a curva distribuição granulométrica do xarope industrial de VVHP semeado teve comportamento parecido com as anteriormente discutidas. Neste caso, todas as curvas foram classificadas como normal, ou mesocúrtica (curtose igual a 3). Para o caso em que se utilizou o açúcar VVHP ou VHP e que foi utilizada a semeadura, todas as curvas de distribuição se apresentaram

ligeiramente mais achatadas que a curva normal, o que as classifica como platicúrtica (curtose menor que 3). Dos casos estudados, os açúcares VVHP e VHP semeados foram as exceções aos demais casos, apresentando-se ligeiramente mais achatadas que as demais, no entanto de acordo com o exposto no item 2.6.5 e conforme descrito na literatura (VAN DER POEL et al., 1998). No caso do xarope, parece que a grande quantidade de material em suspensão atuou de modo a acelerar o processo de nucleação, logo no início, próximo à zona de semeadura, concentrando portanto o tamanho predominante de cristais para uma determinada faixa de cristais, entre 0,3 a 0,35mm;

- j) Admitindo-se que g não é muito diferente para soluções de mesma pureza (ou de $q_{NS/W}$ parecidos) e concentração, e submetida ao resfriamento em uma faixa de temperatura parecida, e obedecendo as mesmas velocidades de resfriamento, tudo leva a crer que a diminuição acentuada de n/g para a amostra em que se efetuou a semeadura em relação os ensaios nucleados, parece estar ligada à redução da ordem de nucleação, isto é, do expoente n na equação (2.7.2) ;
- k) Aparentemente a presença de impurezas no açúcar VVHP teve um efeito parecido ao da aplicação de semente, uma vez que houve redução do valor de $n/g = 1,85$ em relação ao açúcar PP-45, $n/g = 3,19$. No entanto na solução preparada a partir do açúcar VHP o mesmo não ocorreu, talvez pela elevada quantidade de dextrana e amido presentes na amostra que têm conhecido efeito na estrutura, na morfologia e velocidade de crescimento dos cristais. A inibição do

crescimento das faces, retardando a deposição de açúcar na superfície dos cristais, associado a grande quantidade de materiais em suspensão, talvez tenha levado ao aumento da ocorrência da nucleação;

- l) Os valores de velocidade de crescimento dos cristais obtidos nos ensaios estão compatíveis com os encontrados na literatura conforme ilustrado abaixo:

Autor(es)	Velocidade de crescimento de cristais $V_M(\text{kg/m}^2.\text{s})$		
	mínimo	máximo	médio
Lionnet (1998)	6,010E-06	5,000E-05	2,000E-05
Guimaraes 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 (1989)	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	
Ensaio	mínimo	máximo	médio
Açúcar PP-45	8,957E-06	2,608E-05	1,567E-05
Açúcar VVHP	6,530E-06	1,829E-04	2,868E-05
Açúcar VHP ⁽ⁱ⁾	7,961E-06	2,136E-05	1,480E-05
Açúcar VVHP semeado	5,032E-06	2,294E-05	1,135E-05
Xarope VVHP semeado	5,153E-06	2,314E-05	1,567E-05
Açúcar VHP semeado	5,924E-06	2,165E-05	1,209E-05

- m) Para o caso da cristalização de solução preparada a partir de açúcar VVHP e para as taxas de resfriamento empregadas, obteve-se excelentes níveis de remoção de cor, cinzas e amido. 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, para o caso em que não se efetuou semeadura e cor entre 14 e 19, para o caso em que se efetuou semeadura. A remoção de cinzas e amido para ambos

os casos foi praticamente completa. Nesse caso o nível de remoção de cor foi ligeiramente melhor para o caso em que se utilizou semente. Estes resultados permitem enquadrar este açúcar com qualidade de açúcar refinado;

- n) Para o caso da cristalização de solução preparada a partir de açúcar VHP⁽ⁱ⁾ e para as taxas de resfriamento empregadas, também se obteve excelentes níveis de remoção de cor, cinzas, amido e em menor grau dextrana. No caso da cristalização da solução preparada a partir do açúcar VHP⁽ⁱ⁾, cor inicial de 1040 UI, obteve-se cristais com cor entre 42 e 130 UI, sendo que os melhores resultados foram para a maior concentração empregada, 83,8 °Brix. Nesse caso, observou-se ainda, um aumento da remoção de cor com a diminuição da velocidade de resfriamento. Para a cristalização conduzida a 12°C/h a cor final dos cristais foi de 72 UI e para 4°C/h foi de 42 UI. Com relação ao teor de cinzas, houve para todos os casos, remoção substancialmente completa, e o nível final de amido situou-se, para o melhor resultado (83,8 °Brix), em nível abaixo da sensibilidade do método empregado (25 ppm). O mesmo comportamento observado para a remoção de cor foi observado para o amido, isto é, houve um aumento no nível de remoção de amido com a diminuição da velocidade de resfriamento. Embora o nível de dextrana, para a maior concentração estudada, tenha sido reduzido numa proporção de 5:1, devido ao nível inicial ser muito elevado, o teor encontrado nos cristais situou-se também num nível elevado, acima de 120 ppm. Também houve um aumento do nível de remoção de dextrana com a diminuição da velocidade de resfriamento para concentração de

83,8°Brix. Excluindo-se o nível final de dextrana, em que o menor resultado obtido ainda se encontra ligeiramente acima dos níveis recomendados (100 ppm), a qualidade do açúcar obtido pode ser considerada como excelente e comparada a de um açúcar refinado. Para o açúcar VHP semeado, cor inicial de 846 UI, os resultados foram ainda melhores sendo que a cor variou entre 22 e 30 UI, os teores finais de cinzas e amido foram, praticamente, nulos. Apesar de os teores residuais de dextrana situaram-se na faixa de 60 a 103 ppm e os melhores resultados, na faixa de 60 a 70 ppm, estes se enquadrariam dentro das exigências para o açúcar refinado, que toleram níveis de até 100 ppm. Portanto, deve-se dar especial atenção com os níveis de dextrana na amostra de açúcar bruto original, uma vez que o processo é relativamente limitado com relação à eficácia de remoção desse composto;

- o) Para o caso da cristalização do xarope industrial para produção do açúcar VVHP e para as taxas de resfriamento empregadas, obteve-se níveis elevados de remoção de cor, cinzas e amido. No caso da cristalização do xarope, cor inicial de 8700 UI, obteve-se cristais com cor entre 328 e 555 UI. Somente após a afinação é que a cor dos cristais obtidos foi reduzida para o nível de 128 e 273 UI. O teor de cinzas original de 2,3 % foi reduzido para valores 0,06 e 0,11 % e após a afinação para valores entre 0,01 e 0,02 %. A remoção de amido foi de um nível inicial de 504 ppm para valores entre 66 e 212 ppm. Esses resultados classificariam o açúcar sem afinação como VVHP e com afinação como tipo 2 e tipo 4, respectivamente. Os resultados sugerem que uma melhora significativa na qualidade do

produto pode ser conseguida se maior quantidade de licor-mãe, depositado nas faces externas dos cristais, forem removidas. Desta forma a programação da cristalização para obtenção de cristais de porte maior (talvez 0,6 a 0,7 mm) beneficiaria o processo de centrifugação e assim permitiria uma remoção mais eficaz do licor-mãe aderido as faces dos cristais. Também a afinação seria facilitada, levando talvez, a uma melhora da qualidade do açúcar final;

- p) Apesar do nível de pureza do açúcar obtido a partir da cristalização por resfriamento do xarope industrial para produção de açúcar VVHP, ser, a primeira vista, semelhante ao do açúcar VVHP produzido por evapo-cristalização (via convencional) há uma diferença fundamental entre estes: os cristais de açúcar obtido através do resfriamento não apresentaram cor ocluída no interior dos cristais, enquanto que os cristais de açúcar VVHP os têm. Desta forma, os cristais de açúcar VVHP obtidos pelo processo convencional, para serem purificados teriam, necessariamente, que passar por uma completa dissolução e recristalização, enquanto que no outro caso, como o material colorido se encontra na película ao redor dos cristais, parece ser apenas uma questão de otimização ou melhoramento da técnica aplicada, por exemplo fazendo-se em dois estágios de modo a obter cristais maiores e assim mais facilmente centrifugáveis;
- q) A cristalização de solução preparada a partir do açúcar VVHP, a 82 °Brix, conduzida em três estágios adotando-se uma velocidade de resfriamento de 6 °C/h e utilizando-se sementeira levaram a rendimentos por estágio de: 47,7%, 19,3% e 5,2% e cor de 13 UI,

32 UI e 62 UI, respectivamente. O rendimento total foi de 72,2 % e a cor média ponderal dos cristais finais foi de 22 UI. Este açúcar composto pela mistura do açúcar obtido nas três etapas, seria classificado como açúcar refinado. Os valores sugerem que altos rendimentos da cristalização e recuperação de açúcar, mantendo-se a qualidade do açúcar final, podem ser obtidos utilizando-se a cristalização por resfriamento. Deve se ressaltar, ainda, que melhores resultados podem ser obtidos trabalhando-se com concentrações iniciais da solução mais elevadas;

- r) Os rendimentos da cristalização por resfriamento, em um único estágio, foram compatíveis com os valores obtidos pelo processo convencional. Os rendimentos foram maiores quanto maior a concentração e pureza do licor-mãe, o que está em conformidade com a literatura;
- s) Os resultados sugerem que a cristalização por resfriamento pode, potencialmente, ser utilizada como técnica de produção de açúcar cristal e principalmente para refino de açúcar, adotando-se uma concentração e taxas de resfriamento adequadas. No entanto, deve se ressaltar que especial atenção deve ser dada aos níveis iniciais de dextrana presentes no açúcar, que deve ser o menor possível, dadas as limitações do processo empregado com relação à eficácia na remoção deste polissacarídeo;
- t) Imagina-se que a técnica de refino do açúcar bruto, empregando-se a adequadamente a cristalização por resfriamento, possa ser

perfeitamente integrada ao processo convencional de fabricação de açúcar VHP, VVHP e outros tipos, na proporção adequada à demanda de cada tipo de açúcar com as vantagens de: ser uma tecnologia limpa, não empregar resinas e insumos químicos adicionais, não gerar novos efluentes, dar maior flexibilidade ao processo de fabricação de açúcar, agregar valor ao produto e possivelmente reduzir os custos atuais de produção de açúcar refinado. Deve-se ressaltar, também, que o produto melhor se enquadraria ao mercado internacional na medida em que permite a eliminação de agentes químicos como o dióxido de enxofre e as resinas de troca iônica;

- u) Recomenda-se ainda que seja efetuado, como continuidade deste trabalho, um estudo mais detalhado para definir a melhor forma de integrar o processo aqui estudado a uma usina convencional, inclusive detalhando o estudo ao nível de custos de produção , investimentos e benefícios e desvantagens envolvidos com a adoção desta tecnologia;
- v) Seria interessante operar com os dados disponíveis, uma unidade piloto, para se avaliar o efeito do aumento de escala, bem como o comportamento da distribuição granulométrica e incrustação para cristalização em geral, principalmente partindo se de soluções de alta pureza.

ANEXO A

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A.1. Determinação de açúcares redutores por volumetria (edta) em açúcar - CTC-LA-MT1-013

1. Escopo e aplicação

Determinar açúcares redutores, em amostras de açúcar por volumetria. Este método é aplicável a amostras de açúcar cristal, açúcar refinado granulado e açúcar VVHP até 0,10 % m/m de açúcares redutores.

2. Resumo do método

A amostra é dissolvida em água, adicionada solução alcalina de cobre e aquecida em banho de água em ebulição.

O açúcar invertido reduz os íons complexos de cobre II (cúprico) para íons complexos de cobre I (cuproso). Após resfriamento, os íons cúpricos residuais são titulados com solução de EDTA, usando murexida como indicador.

3. Documentos normativos

ICUMSA - Methods Book. Method GS2/3-5 (2001). The Determination of Reducing Sugar in White Sugar by the Knight and Allen EDTA Method.

4. Equipamentos e materiais

- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . Balança analítica, resolução 0,1 mg;
- . Banho-maria que atenda a temperatura de ebulição da água;
- . Multi-Dosimat, resolução 0,01 mL;
- . Tubos de ensaio, 150 mm x 20 mm;
- . Agitador para tubo de ensaio;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes e soluções

- . Água deionizada (tipo III)
- . Solução alcalina de cobre (tartarato de sódio e potássio tetrahidratado; solução de hidróxido de sódio 1 mol/L; sulfato de cobre pentahidratado)
- . Solução de EDTA 0,005 mol/ L

- . Indicador murexida (murexida, azul de metileno e cloreto de sódio);
- . Solução de açúcar Invertido 10 g/L (sacarose p.a.; ácido clorídrico. p.a.; ácido benzóico p.a.)
- . Solução de açúcar invertido 0,5 g/L
- . Solução indicadora de fenolftaleína 0,1 % m/v
- . Solução de ácido clorídrico 0,5 mol/ L
- . Álcool etílico absoluto

6. Curva de calibração

- Preparar diretamente em tubos de ensaios numerados de 1 a 6, soluções para cada ponto da curva de calibração utilizando a tabela de diluições a seguir:

Tubo nº	Volume Solução AR 0,5 g/l (mL)	Volume de água deionizada (mL)	Sacarose (g)	Conc. açúcares redutores (% m/m)
1	5	0	5	0,05
2	4	1	5	0,04
3	3	2	5	0,03
4	2	3	5	0,02
5	1	4	5	0,01
6	0	5	5	0,00

- . Homogeneizar cada tubo até completa dissolução da sacarose;
- . Adicionar 5 mL da solução alcalina de cobre e homogeneizar;
- . Colocar os tubos no banho-maria em ebulição e manter por 5 min \pm 1 min;
- . Retirar e resfriar imediatamente os tubos em água corrente;
- . Transferir cada solução para cápsula de porcelana, lavando o tubo com pequenas porções de água deionizada, recolhendo-as nas respectivas cápsulas numeradas de 1 a 6;
- . Adicionar aproximadamente 0,1 g do indicador murexida em cada cápsula;
- . Titular com solução de EDTA 0,005 mol/L, até mudança da cor verde para púrpura que é o ponto final, anotar os volumes;
- . Construir a curva de calibração a partir dos volumes gastos versus concentração de açúcares redutores.

7. Cálculos

$$AR (\% \text{ m/m}) = a \times V \pm b$$

onde:

AR (%m/m) = Açúcares redutores na amostra;

V = volume gasto da solução de EDTA 0,005 mol/ L, em mL;

a = coeficiente angular na equação, obtido por regressão linear;

b = Intersecção linear, obtida na equação de regressão linear.

8. Resultados

Expressar o resultado em % m/m de açúcares redutores, com duas casas decimais. Resultados abaixo de 0,01 % expressar como < 0,01 % m/m.

9. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (Ue) é de $\pm 0,01$ % m/m (NC=95,45 % e k=2,65) para a faixa de trabalho de 0,01 % m/m a 0,10 % m/m. O limite de detecção é de 0,01 % m/m e a reprodutibilidade interna é 0,01 % m/m (NC=95,45%).

A.2. Determinação de amido por espectrofotometria em açúcar - CTC-LA-MT1-018

1. Escopo e campo de aplicação

Este método foi adotado oficialmente na indústria açucareira da Austrália. O método mede a quantidade uma substância (ou de um grupo de substâncias) a qual é basicamente amido ou derivado do amido. Amido de cana é composto de amilose e amilopectina com amilose sendo a fração que forma a cor azul com iodo. Amido de cana pode estar ocluso no cristal do açúcar bruto e afeta a velocidade de filtração do xarope no processo de carbonatação da refinaria. A fração amilose é responsável por este efeito. Este método é aplicável em amostras de açúcar cristal, açúcar refinado granulado, açúcar VHP e açúcar VVHP.

2. Resumo do método

O açúcar é dissolvido em água e a solução é digerida com ácido acético/cloreto de cálcio aquecido para solubilizar qualquer amido presente.

Solução de iodeto/ iodato de potássio é adicionada para formar um complexo azul de amido-iodo.

A absorvância deste complexo é lida em espectrofotômetro a 700 nm.

3. Documentos

- Laboratory Manual for Australian Sugar Mills - Analytical Methods and Tables- Method 37 - Starch
- Determination in Raw Sugar, vol. 2, p. 1-3, 2001;

4. Equipamentos e Materiais

- . Espectrofotômetro, Visível ou UV/Visível, com leitura digital em absorvância, banda de passagem máxima de 10 nm e capacidade para uso de célula de 20 mm de percurso ótico;
- . Banho-maria que atenda a condição de temperatura da água em ebulição;
- . Mesa agitadora;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . Balança analítica, resolução 0,1 mg;
- . Estufa de secagem e esterilização, com circulação forçada de ar;
- . Termômetro de vidro, resolução 1°C, que atenda a temperatura de ensaio de 105 °C;
- . Termômetro de vidro, resolução 0,5 °C, que atenda a temperatura de 15 °C a 40 °C;
- . pHmetro;
- . Eletrodo de vidro combinado;
- . Dessecador completo;
- . Densímetro eletrônico;
- . Agitador magnético;
- . Conjunto de filtração para membrana, diâmetro 47 mm;
- . Pipetas volumétricas, capacidades 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL e 20 mL, que atendam a classe A;
- . Balões volumétricos, capacidade 50 mL, que atendam a classe A;
- . Célula de vidro, 20 mm de percurso ótico;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes, soluções e materiais consumíveis

- . Pré-filtro, diâmetro 47 mm;
- . Água deionizada – (tipo III)
- . Cloreto de cálcio dihidratado, com pureza mínima de 98,0 %
- . Solução de cloreto de cálcio 40 % m/m (a densidade relativa é $1,3970 \pm 0,0030$ a $(20\text{ °C}/20\text{ °C})$),
- . Solução cloreto de cálcio - ácido acético (pH $3,0 \pm 0,1$)
- . Solução de ácido acético 1 mol/L
- . Solução de ácido acético 0,033 mol/L
- . Solução de iodato de potássio - 0,0017 mol/L
- . Solução de iodeto de potássio 10 % (m/v)
- . Solução de iodeto/iodato de potássio
- . Amido de batatas p.a.
- . Solução padrão de amido - 900 mg/L
- . Solução padrão de amido - 180 mg/L
- . Solução padrão de amido - 45 mg/L
- . Sacarose p.a. ou equivalente

6. Curva de calibração

- Pesar $3,60\text{ g} \pm 0,02\text{ g}$ de sacarose em cada balão volumétrico de 50 mL de uma série de nove balões;

Adicionar os volumes (mL) das soluções padrões e água, conforme indicados na tabela a seguir:

Balão nº	Soluções Padrões de Amido (mL)			Água deionizada (mL)	Concentração Amido mg/kg
	45 mg/L	180 mg/L	900 mg/L		
1	-	-	-	7	0
2	2	-	-	5	25
3	-	1	-	6	50
4	-	2	-	5	100
5	-	3	-	4	150
6	-	4	-	3	200
7	-	5	-	2	250
8	-	7	-	-	350
9			-	5	500

- Agitar até completa dissolução do açúcar;

- Pipetar 15 mL da solução de cloreto de cálcio/ácido acético e transferir para cada balão e homogeneizar;
- Tampar cada balão e colocar em banho de água em ebulição por 15 min \pm 1 min e iniciar a contagem de tempo;
- Após 15 minutos, remover os balões do banho e resfriar em água corrente até a temperatura ambiente;
- Em cada balão adicionar 15 mL da solução de ácido acético 0,033 mol/L;
- Adicionar 10 mL da solução de iodeto/iodato de potássio em cada balão, completar o volume com água deionizada e homogeneizar;
- Realizar as leituras de absorvância a 700 nm das soluções no intervalo de 10 min a 20 min, após a adição da solução de iodeto/iodato, utilizando água deionizada como prova em branco em célula de 20 mm;
- Anotar as leituras.
- Calcular a equação de regressão linear a partir das leituras absorvância x concentração de amido;

7. Cálculo

A concentração de amido é obtida a partir da equação de regressão linear e pela equação abaixo:

$$\text{Amido (mg/kg)} = a \cdot L + b$$

onde:

L: leitura da amostra em absorvância;

a: coeficiente Angular, obtido na equação de regressão linear;

b: Intersecção linear, obtido na equação de regressão linear.

8. Resultados

Expressar os resultados em mg/kg de amido, com número inteiro. Resultados abaixo do limite de detecção expressar como < 25 mg/kg.

9. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (U_e) é de ± 20 mg/kg (NC = 95,45 % e $K = 2,28$) para a faixa de trabalho de 25 mg/kg a 500 mg/kg de amido em açúcar. O

limite de detecção é de 25 mg/kg e a reprodutibilidade interna é de 7 mg/kg (NC = 95,45 %).

A.3. Determinação de cinzas condutimétricas em açúcar -CTC-LA-MT1-006

1. Escopo e aplicação

Determinar a percentagem de cinzas condutimétricas por condutometria. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal, açúcar refinado granulado, açúcar refinado amorfo, açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico.

2. Resumo do método

A amostra dissolvida é colocada em uma célula de condutividade, a corrente elétrica gerada pelos íons em solução é medida e convertida em condutividade, sendo então calculada a percentagem de cinzas condutimétricas do açúcar.

3. Documentos normativos

- . ICUMSA – Methods Book – Method GS1/3/4/7/8 – 13 – The Determination of Conductivity Ash in Refined Sugar Products. Publications Department c/o British Sugar Technical Centre. Norwich Research Park, 1994 ;
- . ICUMSA – Methods Book – Method GS2/3 - 17 – The Determination of Conductivity Ash in Refined Sugar Products. Published by ICUMSA. Published by Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, Germany, 2003.

4. Equipamentos e materiais

- . Condutímetro de leitura digital, em $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- . Célula de condutividade, de fluxo contínuo ou de imersão, com constante de aproximadamente 1 cm;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . Balança Analítica, resolução 0,1 mg;

- . Estufa de secagem;
- . Termômetro de vidro, resolução 0,1 °C;
- . Balão Volumétrico, capacidade 500 mL e 1000 mL;
- . Pipeta volumétrica, capacidade 5 mL;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes e soluções

- . Solução de cloreto de potássio 0,1 mol/L
- . Solução de cloreto de potássio 0,001 mol/L - cinzas condutimétricas de 0,240 % para 5 g/100 mL e de 0,080 % para 28 g/100 g.
- . Água deionizada (tipo III)

6 Cálculos

$$Cz (\% \text{ m/m}) = 0,0006 \times \left[\left(\frac{C1}{(1+0,026 \times (t-20))} \right) - 0,35 \times \left(\frac{C2}{(1+0,026 \times (t-20))} \right) \right] \times K$$

onde:

- Cz: Cinzas condutimétricas (% m/m);
- C1: Condutividade da solução açucarada à temperatura de medição em mS/cm;
- C2: Condutividade da água deionizada a temperatura de medição em mS/cm;
- t: Temperatura em °C da amostra no momento da leitura da condutividade;
- K: Constante da célula de condutividade (cm⁻¹).

7. Resultados

Os resultados são expressos em porcentagem m/m, para açúcar cristal, açúcar refinado amorfo e açúcar refinado granulado e para açúcar VHP, açúcar VVHP ou açúcar orgânico em porcentagem m/v.

Para o açúcar refinado granulado expressar o resultado com três decimais e para os demais açúcares com duas decimais.

8. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (Ue) é ± 0,024 % m/m (NC = 95,45 % e K = 2,00) para as faixas de trabalho de 0,001 % a 0,030 % para açúcar refinado granulado e de 0,01 % a 0,10 % para açúcar cristal e açúcar refinado amorfo. A

incerteza expandida de medição (U_e) é $\pm 0,024$ % m/v (NC = 95,45 % e K = 2,00) para a faixa de trabalho de 0,05 % a 0,25 % para açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar Orgânico. A reprodutibilidade interna para açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado e açúcar cristal é de 0,0012 % m/m e de 0,0032 % m/v para açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico (NC= 95,45 %).

A.4. Determinação da cor ICUMSA em açúcar- CTC-LA-MT1-007

1. Escopo e aplicação

Determinar cor ICUMSA, em amostras de açúcar, por espectrofotometria. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado, açúcar orgânico, açúcar VHP e açúcar VVHP.

2. Resumo do método

Uma quantidade de açúcar é dissolvida em igual quantidade de solução TEA ou água deionizada. Filtra-se em membrana, e no filtrado são feitas medidas de °Brix e absorvância ou transmitância para cálculo da cor ICUMSA.

3. Documentos normativos

ICUMSA - Methods Book – Supplement 2003. Method GS2/3 - 9 (2002). The Determination of Sugar Solution Colour at pH 7,0. Published by ICUMSA. Published by Verlag Dr. Albert Bartens KG,

Berlin, Germany, 2003.

ICUMSA - Methods Book – Supplement 2003. Method GS1/3 – 7 (2002). Determination of Solution

Colour of Raw Sugars Brown Sugars and Coloured Syrups at pH 7,0. Published by Verlag Dr. Albert

Bartens KG, Berlin, Germany, 2003.

4. Equipamentos e materiais

.Espectrofotômetro visível ou UV/visível, com leitura digital em transmitância/absorvância, banda de passagem máxima de 10 nm e capacidade para uso de célula de 10 mm, 40 mm e 100 mm de percurso ótico;

- . Refratômetro, leitura digital com escala em °Brix;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . pHmetro;
- . Bomba de vácuo ou equivalente;
- . Eletrodo de vidro combinado;
- . Célula de vidro, 10 mm, 40 mm e 100 mm de percurso ótico;
- . Conjunto de filtração para membrana, diâmetro 47 mm;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes, soluções e materiais consumíveis

- . Membrana filtrante, preferencialmente em nitrato de celulose, diâmetro 47 mm, porosidade 0,45 µm;
- . Pré-filtro, diâmetro 47 mm;
- . Água deionizada (tipo III)
- . Solução de trietanolamina 0,1 mol/L
- . Solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L
- . Solução TEA (500 mL da solução de trietanolamina 0,1 mol/L e ajustar o pH para $7,00 \pm 0,02$ com aproximadamente 420 mL da solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L)
- . Solução de ácido clorídrico 0,05 mol/L
- . Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L
- . Solução de hidróxido de sódio 0,05 mol/L

6. Cálculos

$$\text{Cor ICUMSA (UI)} = (\text{Abs. } 1000) / (b \cdot c)$$

onde:

Abs: Leitura de absorvância da solução;

b: Percurso ótico da célula (cm);

c: Concentração de sacarose na solução açucarada em função do °Brix a 20°C (g/mL) (tabela).

Nota1: O Fator 0,989 para a presença de sólidos dissolvidos na solução TEA.

7. Resultados

Expressar os resultados em unidades de ICUMSA (UI) e com número inteiro.

8. Confiabilidade Metrológica

A incerteza expandida de medição para açúcar cristal, açúcar refinado granulado, açúcar amorfo, está definida por faixa de trabalho, conforme a seguir:

- De < 50 UI a 100 UI – (Ue) = 3 UI; k = 2,05; (NC = 95,45 %).
- De 101 UI a 150 UI – (Ue) = 5 UI; k = 2,18; (NC = 95,45 %).
- De 151 UI a 200 UI – (Ue) = 6 UI; k = 2,07; (NC = 95,45 %).
- De 201 UI a 350 UI – (Ue) = 9 UI; k = 2,07; (NC = 95,45 %).
- De 351 UI a 480 UI – (Ue) = 13 UI; k = 2,07; (NC = 95,45 %).

Para os tipos açúcar VVHP , açúcar VHP e açúcar orgânico, conforme a seguir:

- De 200 UI a 480 UI – (Ue) = 17 UI; k = 2,07; (NC = 95,45 %).
- De 481 UI a 550 UI – (Ue) = 26 UI; k = 2,25; (NC = 95,45 %).
- De 551 UI a 850 UI – (Ue) = 35 UI; k = 2,07; (NC = 95,45 %).

A reprodutibilidade relativa interna é de 4 % para açúcar cristal, açúcar refinado granulado e açúcar amorfo. E de 6 % para o açúcar VVHP , açúcar VHP e açúcar orgânico (NC = 95,45 %).

Tabela - Concentração de Sacarose (g/mL) em função do Brix a 20°C

°Brix (%)	Concentração em g / mL									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
25	0,2759	0,2771	0,2783	0,2796	0,2808	0,2820	0,2832	0,2844	0,2857	0,2869
26	0,2881	0,2894	0,2906	0,2918	0,2931	0,2943	0,2955	0,2968	0,2980	0,2992
27	0,3005	0,3017	0,3029	0,3042	0,3054	0,3067	0,3079	0,3092	0,3104	0,3117
28	0,3129	0,3142	0,3154	0,3167	0,3179	0,3192	0,3204	0,3217	0,3229	0,3242
29	0,3255	0,3267	0,3280	0,3292	0,3305	0,3318	0,3330	0,3343	0,3356	0,3368
30	0,3381	0,3394	0,3406	0,3419	0,3432	0,3445	0,3457	0,3470	0,3483	0,3496
31	0,3509	0,3521	0,3534	0,3547	0,3560	0,3573	0,3586	0,3598	0,3611	0,3624
32	0,3637	0,3650	0,3663	0,3676	0,3689	0,3702	0,3715	0,3728	0,3741	0,3754
33	0,3767	0,3780	0,3793	0,3806	0,3819	0,3832	0,3845	0,3858	0,3871	0,3884
34	0,3898	0,3911	0,3924	0,3937	0,3950	0,3963	0,3977	0,3990	0,4003	0,4016
35	0,4030	0,4043	0,4056	0,4069	0,4083	0,4096	0,4109	0,4122	0,4136	0,4149
48	0,5850	0,5864	0,5879	0,5894	0,5909	0,5924	0,5939	0,5953	0,5968	0,5983
49	0,5998	0,6013	0,6028	0,6043	0,6058	0,6073	0,6088	0,6103	0,6118	0,6133
50	0,6148	0,6163	0,6178	0,6193	0,6208	0,6223	0,6238	0,6254	0,6269	0,6284
51	0,6299	0,6314	0,6329	0,6345	0,6360	0,6375	0,6390	0,6406	0,6421	0,6436
52	0,6451	0,6467	0,6482	0,6497	0,6513	0,6528	0,6543	0,6559	0,6574	0,6590

Fonte: ICUMSA METHODS BOOK, Appendix 1, table A - Density values of pure sucrose solutions at 20°C, 1994.

A.5. Determinação de dextrana por espectrofotometria em açúcar-CTC-LA-MT1-012

1. Escopo e aplicação

Determinar dextrana, em amostras de açúcar por espectrofotometria. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado, açúcar VHP e açúcar VVHP.

2 .Resumo do método

A amostra é dissolvida em água e tratada com reagentes específicos (enzima α -amilase). Após tratamento a solução é filtrada; uma alíquota da solução com dextrana em meio alcoólico, desenvolve uma turbidez que é medida através de espectrofotometria a 720 nm.

3. Documentos normativos

ICUMSA - Methods Book - Method GS1-15 (1994) - The Determination of Dextran in Raw Sugar by a Modified Alcohol Haze Method - Accepted.

4. Equipamentos e materiais

- . Espectrofotômetro, Visível ou UV/Visível, com leitura digital em absorbância, banda de passagem máxima de 10 nm e capacidade para uso de célula de 40 mm e 100 mm de percurso ótico;
- . Micro bureta digital ou equivalente;
- . Bomba de vácuo ou equivalente;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . Balança analítica, resolução 0,1 mg;
- . Estufa elétrica que atenda as condições do ensaio;
- . Banho-maria que atenda as condições do ensaio;
- . Conjunto de filtração para membrana, diâmetro 47 mm;
- . Célula de vidro ótico especial, 40 mm de percurso ótico;
- . Célula de vidro ótico especial, 100 mm de percurso ótico;
- . Pipeta volumétrica, capacidade 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL , 5 mL e 25 mL;
- . Pipeta graduada, capacidade 10 mL e 15 mL;
- . Bureta de vidro, capacidade 50 mL;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes, soluções e materiais consumíveis

- . Membrana filtrante, diâmetro 47 mm, porosidade 0,45 μm ;
- . Pré - filtro, diâmetro 47 mm.
- . Água deionizada (Tipo III)
- . Dextrana T500
- . Sacarose
- . Solução padrão de dextrana 0,8 mg/mL
- . Solução padrão de dextrana 0,08 mg/mL
- . Solução de ácido tricloroacético (TCA) - 100 g/L
- . Solução sacarose/TCA
- . Enzima α -amilase (Termamyl 120 L)
- . Álcool etílico absoluto

6. Curva de calibração

No procedimento analítico são descritas duas condições de trabalho, sendo uma aplicável para concentrações de dextrana até 100 mg/kg e a outra para concentrações acima de 100 mg/kg.

Curva A – Aplicável para concentrações de até 100 mg/kg de dextrana.

- Separar 10 copos plásticos numerados de 1 a 10 e adicionar os volumes (mL) conforme indicados na Tabela 1, das soluções de sacarose/TCA (pipeta graduada), dextrana 0,8 mg/mL e 0,08 mg/mL (pipetas volumétricas) e água deionizada (pipeta graduada), obtendo-se respectivamente concentrações de dextrana conforme tabela A.5.1.
- A solução contida no copo plástico nº 10 é a prova em branco;
- Nos copos plásticos numerados de 1 a 9, acrescentar de forma contínua 25,0 mL de álcool etílico absoluto através de uma bureta mantendo o copo sob leve agitação manual. O tempo total de adição do álcool etílico absoluto em cada copo deve estar entre 30 seg a 60 seg;
- Nos copos plásticos numerados de 1 a 9, acrescentar de forma contínua 25,0 mL de álcool etílico absoluto através de uma bureta mantendo o copo sob leve agitação manual. O tempo total de adição do álcool etílico absoluto em cada copo deve estar entre 30 seg a 60 seg;

Tabela A.5.1 – Soluções e suas diluições para preparar a curva de calibração A

Copo nº	Solução Sacarose/TCA (mL)	Solução Dextrana		Água Deionizada (mL)	Concentração Dextrana (mg/kg)
		0,08 mg/mL (mL)	0,8 mg/mL (mL)		
1	16,0	0,0	-	9,0	0
2	16,0	1,0	-	8,0	10
3	16,0	2,0	-	7,0	20
4	16,0	3,0	-	6,0	30
5	16,0	4,0	-	5,0	40
6	16,0	5,0	-	4,0	50
7	16,0	6,0	-	3,0	60
8	16,0	8,0	-	1,0	80
9	16,0	-	1,0	8,0	100
10	16,0	-	-	34,0	Branco

- Após o termino da adição do álcool etílico agitar cada copo vagorosamente com movimentos circulares e cronometrar 20 min \pm 1 min;
- Proceder à leitura da absorbância das soluções a 720 nm, em célula de 100 mm, zerando o espectrofotômetro com a prova em branco (copo nº 10);
- Anotar as leituras;
- Construir a curva de calibração a partir das leituras de absorbância x concentração de dextrana.

Nota 1:

- O álcool etílico deve ser adicionado no intervalo de 20 min a partir da adição da solução de dextrana na solução de sacarose/TCA;
- É recomendado que o álcool etílico seja adicionado respeitando-se um intervalo de 3 min a 4 min entre um copo e outro, para permitir um espaçamento de tempo adequado entre cada medição.

Curva B – Aplicável para concentrações acima de 100 mg/kg.

- Separar 9 copos plásticos numerados de 1 a 9 e adicionar os volumes (mL) indicados na tabela 2, das soluções de sacarose/TCA (pipeta graduada), dextrana 0,8 mg/mL e 0,08 mg/mL (pipetas volumétricas) e água deionizada (pipeta graduada), obtendo-se respectivamente concentrações de dextrana conforme tabela A.5.2.

Tabela A.5.2 – Soluções e suas diluições para preparar a curva de calibração B

Copo n°	Solução Sacarose/TCA (mL)	Solução Dextrana		Água Deionizada (mL)	Concentração Dextrana (mg/kg)
		0,08 mg/mL (mL)	0,8 mg/mL (mL)		
1	8,0	0,0	-	4,5	0
2	8,0	2,0	-	2,5	40
3	8,0	4,0	-	0,5	80
4	8,0	-	1,0	3,5	200
5	8,0	-	1,5	3,0	300
6	8,0	-	2,0	2,5	400
7	8,0	-	2,5	2,0	500
8	8,0	-	4,0	0,5	800
9	8,0	-	-	17,0	Branco

- A solução contida no copo plástico n° 9 é a prova em branco;
- Nos copos plásticos de 1 a 8, adicionar vagarosamente 12,5 mL álcool etílico absoluto através de uma bureta, agitando lentamente. O tempo total de adição do álcool etílico em cada copo deverá estar entre 30 seg a 60 seg;
- Após adição do álcool etílico agitar vagarosamente cada copo e cronometrar 20 min \pm 1 min;
- Proceder a leitura da absorbância das soluções a 720 nm, em célula de 40 mm, zerando o espectrofotômetro com a prova em branco (copo n° 9);
- Anotar as leituras;
- Construir a curva de calibração a partir das leituras de absorbância x concentração de dextrana.

Nota 2:

- O álcool etílico deve ser adicionado no intervalo de 20 min a partir da adição da solução de dextrana na solução de sacarose/TCA;
- É recomendado que o álcool etílico seja adicionado respeitando-se um intervalo de 3 min a 4 min entre um copo e outro para permitir um espaçamento de tempo adequado entre cada medição.

7 Cálculos

A concentração de dextrana é obtida a partir da equação de regressão linear e pela fórmula abaixo:

$$\text{Dextrana (mg/kg)} = a \cdot \text{abs} + b$$

onde:

Abs: Leitura em absorbância da solução;

a: Coeficiente linear, obtido na equação de regressão linear;

b: Intersecção linear, obtido na equação de regressão linear.

8. Resultados

Expressar o resultado em mg/kg com número inteiro.

8.1 Condição A

Resultados abaixo de 10 mg/kg expressar como < 10 mg/kg.

8.2 Condição B

Resultados abaixo de 40 mg/kg expressar como < 40 mg/kg.

9. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (U_e) é de ± 15 mg/kg (NC = 95,45 % e $K = 2,01$) para a faixa de trabalho de 10 mg/kg a 100 mg/kg e de ± 30 mg/kg (NC = 95,45 % e $K = 2,23$) para a faixa de trabalho de 100 mg/kg a 800 mg/kg. O limite de detecção é de 6 mg/kg para a faixa de trabalho de 10 mg/kg a 100 mg/kg (NC=95,45 %) e de ± 40 mg/kg (NC=95,45 %) para a faixa de trabalho de 100 mg/kg a 800 mg/kg. A reprodutibilidade interna é de 15 mg/kg (NC = 95,45 %).

A.6. Determinação de polarização em açúcar - CTC-LA-MT1-008

1. Escopo e aplicação

Determinar polarização, em amostras de açúcar, por sacarimetria. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado, açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico.

2. Resumo do método

A amostra é pesada, dissolvida, clarificada quando necessário, avolumada a 100 mL com água deionizada, filtrada e realizada leitura sacarimétrica do filtrado, onde se obtém a somatória algébrica dos constituintes opticamente ativos a 587 nm (sacarímetros com cunha de quartzo). O resultado da polarização é expresso em °S ou °Z.

3. Documentos normativos

ICUMSA - Methods Book. Method GS1/2/3-1. The Determination of the Polarisation of Raw Sugar

by Polarimetry - Official. Published by ICUMSA. Publication Department c/o British Sugar Technical

Centre. Norwich Research Park, 1994.

ICUMSA - Methods Book. Method GS2/3-1. The Braunschweig Method for the Polarisation of White

Sugar by Polarimetry - Official. Published by ICUMSA. Publication Department c/o British Sugar

Technical Centre. Norwich Research Park, 1994.

4. Equipamentos e materiais

- . Sacarímetro de leitura digital com escala em °S ou °Z;
- . Tubo de polarização de fluxo contínuo encamisado de comprimento igual a 200,00 mm ± 0,02 mm;
- . Balança analítica, resolução 0,1 mg;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,01 g;
- . Balão volumétrico, classe especial, capacidade 100 mL;
- . Banho termostático;
- . Mesa agitadora;
- . Padrão de Quartzo;
- . Termômetro de vidro, resolução 0,1°C;
- . Seringa hipodérmica com ponteira afinada;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Reagentes, soluções e materiais consumíveis

- . Papel de filtro qualitativo.
- . Éter etílico p.a.
- . Água deionizada (Tipo III)

. Solução de subacetato de chumbo 1,24 g/mL

6. Cálculos

6.1. Cálculos aplicáveis ao açúcar cristal, açúcar refinado granulado e açúcar refinado amorfo

A correção da leitura sacarimétrica ou polarimétrica é feita utilizando a seguinte equação:

$$P_{20} = (P_{tr} - P_r) \times \frac{Q_{20}}{Q_{tq} - P_0} \times [1 + C \times (t_r - 20,0) + 0,000144 \times (t_q - 20,0)]$$

onde:

P_{20} : polarização corrigida para 20,0°C (Pol) , em °S;

P_{tr} : leitura de polarização da solução na temperatura t_r °C;

t_r : temperatura da solução no momento da leitura da polarização, medida no termômetro que indica a temperatura da água de refrigeração do tubo encamisado;

P_r : leitura de polarização com o tubo de polarização vazio e seco;

P_0 : leitura de polarização com a câmara vazia (sem tubo);

Q_{20} : valor certificado do padrão de quartzo a 20°C, em °S;

Q_{tq} : leitura do padrão de quartzo na temperatura ambiente;

t_q : temperatura ambiente durante a leitura de polarização da solução, em °C;

C : fator tabelado (0,000455) função do uso de tubo de polarização de aço inox , conforme método ICUMSA GS2/3-1 (1994).

Correção adicional devido ao comprimento do tubo de polarização :

sendo:

A leitura final P_{20} deve ser corrigida pelo fator de correção do tubo de polarização : F_c .

Correção adicional devido à conversão de °S para °Z

Para transformar o valor da Pol de °S para °Z, multiplicar o valor em °S por 0,99971, conforme método ICUMSA GS1/2/3-1 (1994).

6.2. Cálculos aplicáveis ao açúcar VVHP e açúcar VHP

A correção da leitura sacarimétrica ou polarimétrica é feita utilizando a seguinte equação:

$$P_{20} = P_{tr} - P_a + (tr_{\text{corr}}) - (ts_{\text{corr}}) - (esc_{\text{corr}})$$

sendo:

$$t_{r_{\text{corr}}} = C \times P_{tr} \times (t_r - 20,0) - 0,004 \times AR \times (t_r - 20,0)$$

$$t_{s_{\text{corr}}} = f \times P_{tr} \times (t_s - 20,0)$$

$$e_{SC_{\text{corr}}} = Q_{tq} - Q_{20} - P_0 - 0,000144 \times Q_{20} \times (t_q - 20,0)$$

onde:

- P_{20} : polarização corrigida para 20,0°C (Pol), em °S;
- P_{tr} : leitura de polarização solução em °S na temperatura t_r °C;
- t_r : temperatura da solução no momento da leitura da polarização, medida no termômetro que indica a temperatura da água de refrigeração do tubo encamisado, em °C;
- P_0 : leitura de polarização com a câmara vazia e sem tubo de polarização, em °S;
- P_a : leitura de polarização com o tubo de polarização cheio com água, em °S;
- Q_{20} : valor certificado do padrão de quartzo a 20,0°C, em °S;
- Q_{tq} : leitura de polarização do padrão de quartzo na temperatura ambiente;
- t_q : temperatura ambiente durante a leitura de polarização da solução, em °C;
- t_s : temperatura da solução logo após completar o volume do balão volumétrico, em °C;
- C : fator tabelado (0,000455) função do uso de tubo de polarização de aço inox, conforme tabela 1 do método ICUMSA GS1/2/3-1 (1994).
- AR : valor de açúcares redutores fixados em 0,10 %, válido para açúcares com Polarização entre 99,0 °Z a 99,80 °Z;
- f : fator tabelado (0,000270) função do uso de balão volumétrico de borossilicato, conforme tabela 1 do método ICUMSA GS1/2/3-1 (1994);

Correção adicional devido ao comprimento do tubo de polarização

A leitura final P_{20} deve ser corrigida pelo fator de correção do tubo de polarização: F_c

Correção adicional devido a conversão de °S para °Z

Para transformar o valor da Pol de °S para °Z, multiplicar o valor em °S por 0,99971, conforme método ICUMSA GS1/2/3-1 (1994).

7. Resultados

Expressar os resultados em °Z, com duas decimais.

8. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (U_e) é de $\pm 0,02$ °Z (NC = 95,45 % e $K = 2,02$) para a faixa de trabalho de 99,30 °Z a 99,95 °Z – açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado. Para o açúcar VHP, VVHP e açúcar orgânico a incerteza expandida de medição (U_e) é de $\pm 0,02$ °Z (NC = 95,45 % e $K = 2,01$) para a faixa de trabalho de 98,00 °Z a 99,80 °Z. A reprodutibilidade interna é de 0,04 °Z (NC = 95,45 %) para todos os tipos de açúcar.

A.7. Determinação de reflectância em açúcar - CTC-LA-MT1-005

1. Escopo e aplicação

Determinar a reflectância, em amostras de açúcar, por espectrofotometria. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal e açúcar refinado granulado.

2. Resumo do método

A amostra de açúcar é colocada em uma cápsula e posicionada para leitura. Dois feixes de luz chegam até a amostra e refletem na sua superfície, atingem o detector e defletem o ponteiro de indicação do galvanômetro do equipamento. O tambor de medição é girado até que a indicação do galvanômetro seja igual a zero, o que significa equilíbrio do sistema eletro-eletrônico. Atingindo essa condição é feita leitura de reflectância no tambor de medição.

3. Documentos

Carl Zeiss - Instrucciones de Manejo - Fotômetro Fotoelétrico de Reflectância - Elrepho.

Carl Zeiss 1 - Prensa de polvos para standard blanco - Instrucciones para el manejo.

4. Equipamentos e materiais

.Fotômetro fotoelétrico de reflectância, marca Carl Zeiss, modelo Elrepho;

.Balança semi-analítica, resolução 0,01g;

.Padrões de vidro opalino (2 valores);

.Tampa preta;

.Cápsula para amostra;

- .Dosador de amostra (cachimbo);
- .Prensa para pó;
- .Martelo.

5. Reagentes, soluções e materiais consumíveis

- .Papel fino e absorvente.
- .Sulfato de bário p.a.;
- .Detergente ou sabão neutro.

6. Operação do Fotômetro Fotoelétrico de Reflectância – Elrepho

Nota 1: A numeração entre parênteses que aparece no texto é para ilustrar os pontos de operação do Elrepho conforme apresentado na figura anexa.

- .Conectar a fonte de alimentação do Elrepho em 220 V;
- .Ajustar o interruptor (10) para a posição indicada de 12 V;
- .Ligar a fonte de alimentação através da tecla apropriada (11);
- .Pressionar as teclas (12 e 13) para acender as lâmpadas;
- .Fazer circular água de refrigeração;
- .Aguardar aproximadamente 20 minutos para o aquecimento do Elrepho;
- .Girar o cambiador de filtros (8) para a posição 12, onde não ocorre passagem de luz;
- .Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o regulador (7) até que o instrumento indicador (1) acuse leitura zero;
- .Soltar a tecla de sensibilidade (6) girar o cambiador (8) para a posição 6 (filtro 464 nm);
- .Introduzir no porta - amostra (5) a cápsula contendo a amostra e deixar em posição de leitura;
- .Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o tambor de medição (4) até que o instrumento indicador (1) indique o valor zero. soltar a tecla de sensibilidade;
- .Ler o valor de reflectância no tambor de medição (4).

7. Calibração do Fotômetro Fotoelétrico de Reflectância – Elrepho

7.1. Padrão primário

- . O sulfato de bário é utilizado como padrão primário referencial do branco absoluto,

aproximadamente 100 % de reflectância. No rótulo do reagente consta o valor da porcentagem relativa de reflectância a ser utilizado para o filtro R46 no comprimento de onda de 464 nm;

.Sua utilização é sob a forma de uma pastilha compactada com auxílio de uma prensa, manuseada conforme instruções do fabricante (Carl Zeiss);

Nota 2:

- Utilizar aproximadamente 13 g de Sulfato de Bário p.a. para a preparação da pastilha;
 - O Sulfato de Bário p.a. pode ser peneirado quando o mesmo apresentar-se com grumos, utilizando-se para isto a peneira que é parte integrante da prensa;
 - Para conseguir maior compactação do padrão pode-se golpear a parte superior da prensa com martelo de borracha de modo a conseguir meio giro ou giro completo sem esforço;
 - A superfície da pastilha, após compactação, deve estar perfeitamente lisa, sem poros;
 - Para obter o valor de referência do sulfato de bário, realizar 2 vezes o procedimento anterior;
- . Introduzir no porta-amostra (5) uma das cápsulas contendo a pastilha de sulfato de bário e posicioná-la para a leitura;
- . Colocar o cambiador de filtros na posição 6 que corresponde ao filtro R46 (464 nm);
- . Girar o tambor de medição até o valor de referência do sulfato de bário;
- . Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o regulador de ajuste de padrão (14) até que o instrumento indicador (1) acuse valor zero;
- . Soltar a tecla de sensibilidade;
- . Retirar a pastilha de sulfato de bário do porta-amostra;
- . Introduzir no porta-amostra (5) a outra cápsula contendo a pastilha de sulfato de bário;
- . Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o tambor de medição (4) até que o instrumento indicador (1) indique o valor zero. Ler o valor de reflectância no tambor de medição (4);
- . Anotar o valor de referência do Sulfato de Bário e a leitura de reflectância do segundo padrão

- . Aceitação

A diferença entre as leituras de porcentagem de reflectância das pastilhas de sulfato de bário deve ser no máximo 0,2 unidades percentuais, caso contrário repetir

7.2. Determinação dos valores dos padrões opalinos

- . Introduzir um dos padrões de vidro opalino, colocando-o em posição de leitura;
- . Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o tambor de medição (4) até que o instrumento indicador (1) indique o valor zero. Ler o valor de reflectância no tambor de medição (4);
- .Retirar e introduzir o segundo padrão no porta-amostra;
- .Proceder a leitura de reflectância do padrão;
- .Retirar o segundo padrão do porta-amostra.

7.3. Determinação do Valor do Padrão Interno

- . Colocar a tampa preta no porta-amostra em posição de leitura, para evitar interferência da luz externa na medição;
- . Girar a alavanca do padrão interno (3) da direita para a esquerda, evitando-se a passagem da luz interna para o porta-amostra;
- . Pressionando a tecla de sensibilidade (6), girar o tambor de medição (4) até o instrumento indicador (1), indicar valor zero, soltar a tecla de sensibilidade;
- . Ler o valor obtido no tambor de medição;
- . Girar a alavanca do padrão interno (3) da esquerda para a direita, abrindo-se a passagem da luz interna para o porta-amostra;
- . Anotar os valores obtidos dos padrões de vidro opalino e padrão interno nas caixas de proteção de cada padrão;

Os padrões de vidro opalino são denominados secundários e devem ser utilizados juntamente com o padrão interno, para a calibração diária do equipamento.

7.4. Padrão secundário

- . Introduzir no porta-amostra (5) o padrão de vidro opalino de menor valor de reflectância, colocar o cambiador de filtros na posição 6 e o porta-amostra em posição de leitura;
- .Girar o tambor de medição (4) até o valor da reflectância indicada no padrão opalino em referência;.

- . Pressionando a tecla de sensibilidade (6) girar o regulador de ajuste de padrão (14) até que o instrumento indicador (1) acuse valor zero;
 - . Soltar a tecla de sensibilidade;
 - . Substituir o padrão pelo outro de maior valor de reflectância;
 - . Pressionando a tecla de sensibilidade (6) girar o tambor de medição (4) até que o instrumento indicador (1) indique valor zero e fazer a leitura do valor de reflectância no tambor de medição (4).
- Realizar a leitura do padrão interno.

Aceitação

- . A diferença de reflectância lida com o valor de cada padrão deve ser no máximo 0,5 pontos percentuais;
- . Caso contrário, é necessário proceder a limpeza dos padrões de vidro opalino da seguinte forma:
 - . Lavar os padrões de vidro opalino com detergente / sabão neutro, enxaguar abundantemente e secar com papel absorvente;
 - . Fazer novamente as leituras dos valores de reflectância dos padrões opalinos e padrão interno;
 - . Se as diferenças persistirem acima de $\pm 0,5$ pontos percentuais, estes padrões deverão ser calibrados independente do prazo de validade da calibração anterior.

8. Cálculo

$$\text{Reflec. (\%)} = \frac{\text{Leitura 1} + \text{Leitura 2}}{2}$$

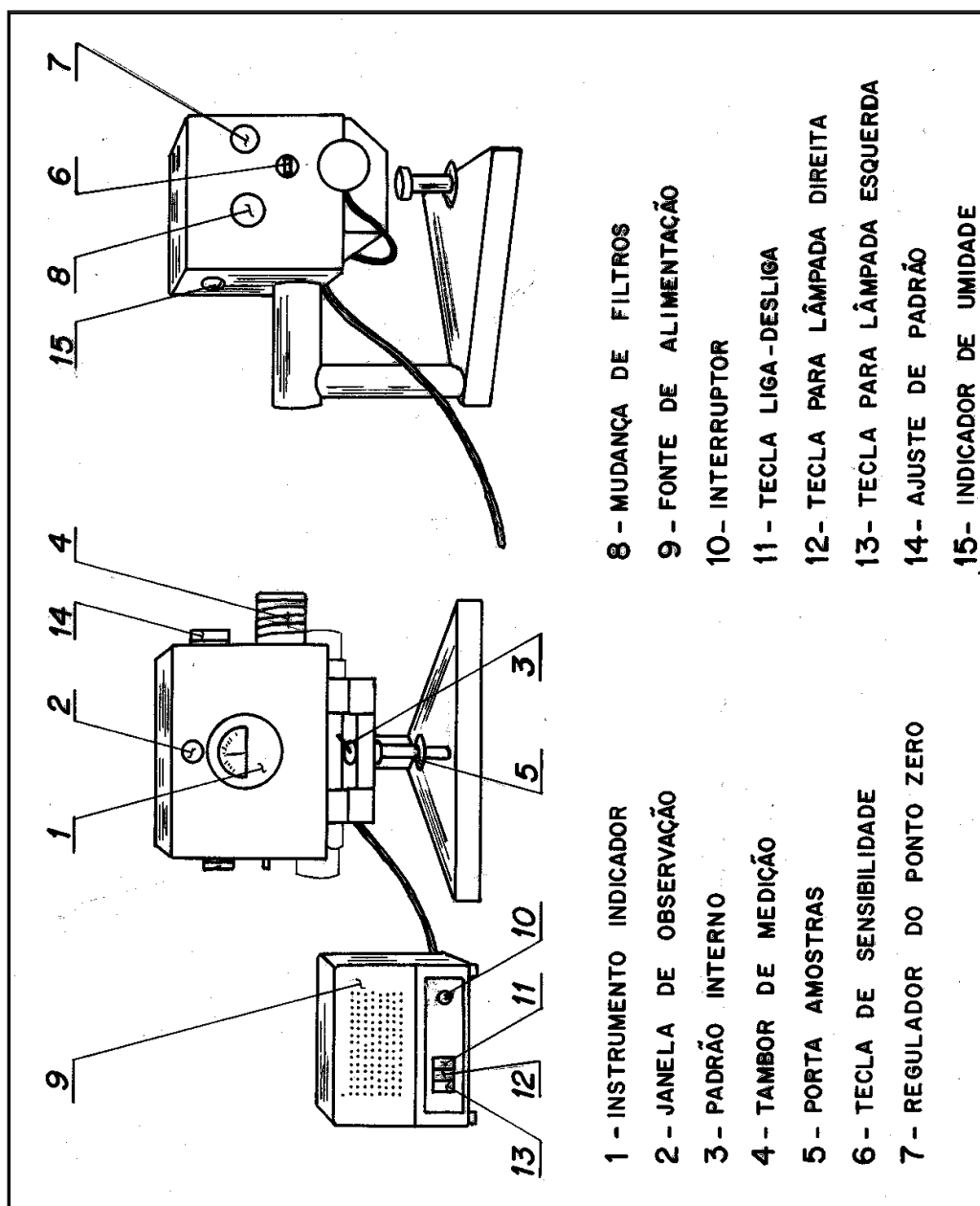
9. Resultados

Expressar os resultados em porcentagem, com número inteiro após arredondamento do valor da média aritmética.

10. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (U_e) é de $\pm 0,2$ % unidade de reflectância (NC = 95,45 % e $K = 2,01$) para a faixa de trabalho de 60,0 % a 80,0 % de porcentagem de reflectância para açúcar cristal e açúcar refinado granulado. A reprodutibilidade interna é de 0,5 unidade percentual (NC = 95,45 %).

Figura A.7.1: Elrepho



A.8. Determinação da turbidez nefelométrica (NTU) em açúcar - CTC-LA-MT1-014

1. Escopo e aplicação

Determinar turbidez aquosa em amostras de açúcar cristal, açúcar refinado granulado, açúcar refinado amorfo e açúcar VVHP, por turbidimetria.

2. Resumo do método

A amostra, solubilizada e diluída a 50 °Brix, é lida em turbidímetro, o qual fornece a turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

3. Documentos

Coca-Cola – Gosto, Odor e Aparência – Adoçantes Nutritivos – Método BR-SM-PR-420 . Rio de Janeiro, 17 de maio de 2004;

ASBC- Methods of Analysis, 7th Edition, 1976, Formazin Turbidity Standards.

HACH - Laboratory Turbidimeter instructional Manual, 3th Revision, 1994.

4. Equipamentos e materiais

- . Turbidímetro, capacidade de leitura de 0 a 1000 NTU, variação máxima de ± 5 %, baseada em padrão de Formazina;
- . Células para amostras;
- . Padrões de turbidez que cubram as faixas de 1 a 40 e de 40 a 100 NTU;
- . Balança semi-analítica, resolução 0,1 g;
- . Banho ultra-som;
- . Conjunto de filtração para membrana, diâmetro de 47 mm;
- . Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

Nota - Diferenças nas características físicas do turbidímetro causam diferenças nos valores medidos, mesmo utilizando soluções padrão de calibração. Este efeito é minimizado pela padronização da configuração do turbidímetro, que deve ter uma distância atravessada pela luz incidente e dispersa dentro do tubo de amostra não superior a 10 cm e ângulo de 90° do detetor da luz dispersa em relação à direção da luz incidente.

5. Reagentes, soluções e materiais

- . Membrana filtrante em éster de celulose, porosidade de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm.
- . Água Deionizada (Tipo III)

6. Preparo da amostra

- . Pesar 50,0 g $\pm 0,5$ g da amostra de açúcar em erlenmeyer de 250 mL;
- . Adicionar 50,0 g $\pm 0,5$ g de água deionizada previamente filtrada em membrana 0,45 μm ;
- . Agitar até a completa dissolução do açúcar;
- . Degasar a amostra no banho ultrasson por aproximadamente um minuto.

6.1. Leitura da turbidez da amostra

- . Colocar a amostra diluída a 50 °Brix (item 7.1) no frasco de amostra do turbidímetro, até a marca;
- . Colocar o frasco no turbidímetro;
- . Fazer a leitura da turbidez e anotar.

Nota 2: As leituras de turbidez das amostras devem idealmente estar dentro da faixa de calibração, conforme padrão utilizado. Caso contrário, proceder a nova calibração do turbidímetro com padrão de valor maior de forma a adequar a faixa de trabalho.

7. Cálculo

A leitura obtida no turbidímetro é a turbidez da amostra, não sendo necessário nenhum cálculo adicional.

8. Resultado

Expressar o resultado com número inteiro de unidade nefelométrica de turbidez (NTU). Resultados abaixo de 1 NTU expressar como ± 1 NTU.

9. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (U_e) é de ± 1 NTU (NC = 95,45% e $K = 2,08$) para a faixa de trabalho de 1 NTU a 150 NTU para todos os tipos de açúcar. A reprodutibilidade interna é de 2 NTU (NC = 95,45 %)

A.9. Determinação da umidade por secagem em estufa a 105°C em açúcar- CTC-LA-MT1-001

1. Escopo e aplicação

Determinar umidade em amostras de açúcar por secagem em estufa. Este método é aplicável à amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado e açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico

2. Resumo do Método

A amostra é colocada em cápsula de alumínio, seca em estufa com circulação forçada de ar na temperatura de 105°C \pm 3°C. A diferença de peso antes e após secagem é convertida em porcentagem e expressa a umidade da amostra.

3. Documentos Normativos

- ICUMSA - Methods Book. Method GS2/1/3-15. The Determination of Sugar Moisture by Loss on

Drying. Published by ICUMSA, Publications Department c/o British Sugar Technical Centre.

Norwich Research Park, 1994.

- ICUMSA - Methods Book. Method GS1-9. The Determination of Raw Sugar Moisture by Loss on

Drying. Published by ICUMSA, Publications Department c/o British Sugar Technical Centre.

Norwich Research Park, 1994.

4. Equipamentos e Materiais

. Estufa de secagem e esterilização, com circulação forçada de ar;

. Balança analítica, resolução 0,1 mg;

. Termômetro, resolução máxima 1°C, que atenda a temperatura de ensaio de 105 °C;

. Termômetro de vidro, resolução 1°C, que atenda a temperatura de ensaio de 15 °C a 40 °C;

. Cápsula de alumínio com tampa, medidas aproximadas: diâmetro 6 cm \pm 1 cm e altura 2,5 cm \pm 0,5 cm;

. Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

5. Cálculo

$$U(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m)} \times 100$$

onde:

U: Umidade em (%)

m_1 : peso da cápsula + amostra (g)

m_2 : peso da cápsula + amostra seca (g)

m: peso da cápsula (g)

6. Resultados

Expressar os resultados em porcentagem, com duas casas decimais. Resultados abaixo de 0,01% unidades de umidade expressar como <0,01%.

7. Confiabilidade metrológica

A incerteza expandida de medição (Ue) é de $\pm 0,004$ % unidades de umidade (NC = 95,45 % e K = 2,01) para açúcar cristal, açúcar refinado amorfo, açúcar refinado granulado e 0,007 % unidades de umidade (NC = 95,45 % e K = 2,05) para açúcar VHP, açúcar VVHP e açúcar orgânico, na faixa de trabalho de 0,01% a 5,00 % unidades de umidade. O limite de detecção é de $\pm 0,01$ % unidades de umidade.

A reprodutibilidade interna para todos os tipos de açúcar é de $\pm 0,01$ % em unidades de umidade (NC= 95,45 %).

ANEXO B

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Quadro B1: Exemplo de tratamento estatístico para os dados de z contra L, para determinação do L_m

Análise Estatística do Intervalo de Confiança - Ensaio 5 - Açúcar PP-45					
$y = a + bx$		$\beta >$	7,23093787		
$n_p =$		23			
ABNT	x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	y_i^2
10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
16	1,190	8,719	10,376	1,416	76,023
18	1,000	7,526	7,526	1,000	56,647
20	0,850	6,023	5,120	0,723	36,278
25	0,710	5,249	3,727	0,504	27,557
30	0,590	4,873	2,875	0,348	23,745
35	0,500	3,848	1,924	0,250	14,806
40	0,420	3,260	1,369	0,176	10,628
45	0,350	2,767	0,968	0,123	7,657
50	0,300	2,537	0,761	0,090	6,438
60	0,250	1,875	0,469	0,063	3,516
70	0,212	1,861	0,395	0,045	3,465
80	0,177	1,354	0,240	0,031	1,832
100	0,150	1,166	0,175	0,023	1,360
120	0,125	1,030	0,129	0,016	1,061
140	0,105	0,817	0,086	0,011	0,668
170	0,088	0,697	0,061	0,008	0,486
200	0,075	0,643	0,048	0,006	0,413
230	0,063	0,643	0,040	0,004	0,413
270	0,053	0,491	0,026	0,003	0,241
325	0,044	0,421	0,019	0,002	0,177
400	0,037	0,366	0,014	0,001	0,134
500	0,025	0,329	0,008	0,001	0,108
Fundo	0,000	0,124	0,000	0,000	0,015
Σ	7,31	56,62	36,36	4,84	273,67
$S_{xx} =$	$\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 / n_p$	2,516			
$S_{yy} =$	$\Sigma x_i \cdot y_i - (\Sigma x_i \cdot \Sigma y_i) / n_p$	18,351			
$S_{yy} =$	$\Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2 / n_p$	134,286			
$b = 3/L_m$	$\Sigma x_i \cdot y_i / \Sigma x_i^2$	7,509	$L_m =$	0,400	
a	$[(\Sigma y_i) + b(\Sigma x_i)] / n_p$	0,000			
R	$S_{yy} / (S_{xx} \cdot S_{yy})^{1/2}$	0,998			
s^2_R	$(\Sigma y_i^2 - b \cdot \Sigma x_i \cdot y_i) / (n_p - 1)$	0,031			
$s^2(b)$	s^2_R / S_{xx}	0,012			
$t_{n-1, 1\%}$	$(b - \beta_0) / s(b)$	2,508	2,508		
t_{critico}	tab. A6.3 (Costa Neto, 2002)	2,508			
$t_{n-1, 0,5\%}$	tab. A6.3 (Costa Neto, 2002)	2,819			
99,5% confiança	limites de b	$(b \pm t_{n-1, 0,5\%} \cdot s(b))$	7,821	a	7,196
	limites de L_m	$3 / (b \pm t_{n-1, 0,5\%} \cdot s(b))$	0,384	a	0,417

Quadro B2: Exemplo de análise estatística para determinação dos parâmetros cinéticos, n/g, B_N, para o xarope de VVHP semeado

TESTE DE HIPOTESE PARA VERIFICAR EXISTÊNCIA DA REGRESSÃO LINEAR - REGRESSÃO PELO MÉTODO MÍNIMOS QUADRADOS- DEFINIÇÃO INTERVALO DE CONFIANÇA (COSTA NETO, 2002)					
Cálculo de n/g e A - considerando ajuste estatístico sem o ponto 7					
y = a + bx		$\beta_0 >$	2,565001137	$\alpha_{0.5}$	60,75083327
np =		11			
ensaios	x _i	y _i	x _i .y _i	x _i ²	y _i ²
1	-17,12148831	17,70411161	-303,1207399	293,1453619	313,4355678
2	-17,68515578	16,08098368	-284,3947014	312,7647349	258,598036
3	-17,93754781	15,14208662	-271,6119026	321,7556214	229,2827872
4	-17,54274698	16,6064037	-291,3219383	307,7479715	275,7726439
5	-17,54539165	16,90281465	-296,566503	307,840768	285,7051432
6	-17,7715958	15,80810429	-280,9352397	315,8296171	249,8961612
8	-18,19019461	14,7197013	-267,7542311	330,8831798	216,6696063
9	-17,17061265	17,96576168	-308,4831348	294,8299389	322,7685927
10	-17,5098496	17,0289473	-298,1743061	306,594833	289,9850462
11	-17,59214879	16,12786208	-283,7237494	309,4836991	260,1079354
12	-18,00654963	15,08192771	-271,5734798	324,2358296	227,4645434
soma	-194,0732816	179,1687046	-3157,659926	3425,111555	2929,686063

Análise Estatística de n/g				Análise Estatística de A			
Sxx =	$\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 / np$	1,071679845		Sxx =	$\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 / np$	1,071679845	
Sxy =	$\Sigma x_i y_i - (\Sigma x_i \Sigma y_i) / np$	3,418115872		Sxy =	$\Sigma x_i y_i - (\Sigma x_i \Sigma y_i) / np$	3,418115872	
Syy =	$\Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2 / np$	11,37472564		Syy =	$\Sigma y_i^2 - (\Sigma y_i)^2 / np$	11,37472564	
b = n/g	Sxy/Sxx	3,189493473		b = n/g	Sxy/Sxx	3,189493473	
a = A	$[(\Sigma y_i) + b(\Sigma x_i)] / np$	72,56037905		A	$[(\Sigma y_i) + b(\Sigma x_i)] / np$	72,56037905	
s ² _R	$(Syy - b.Sxy) / (np-2)$	0,052518597		s ² _R	$(Syy - b.Sxy) / (np-2)$	0,052518597	
s ² (b)	s ² _R /Sxx	0,049005864		s ² (a)	$s^2_R \Sigma x_i^2 / np \cdot S_{xx}$	17,52508832	
t _{np-2, 1%}	(b-β ₀)/s(b)	2,821	2,821	t _{np-2, 1%}	(a-α ₀)/s(a)	2,821	2,821
t _{crítico}	tab. A6.3 (Costa Neto, 2002)	2,821		t _{crítico}	b. A6.3 (Costa Neto, 2002)	2,821	
t _{np-2, 0,5%}	tab. A6.3 (Costa Neto, 2002)	3,25		t _{np-2, 0,5%}	b. A6.3 (Costa Neto, 2002)	3,25	
99,5% confiança	b = n/g =	b ± t _{np-2, 0,5%} . s(b)	3,908954689	a	2,470032257		
	R	S _{xy} / (S _{xx} S _{yy}) ^{1/2}	0,98				
	R ²		0,96				
	A =	A ± t _{np-2, 0,5%} . s(a)	58,95491156	a			

onde:

- a: intersecção com eixo y;
- b: inclinação da reta teórica da regressão linear;
- L_m : tamanho médio predominante à amostra
- n_p : número de pontos;
- n/g: parâmetros cinéticos da cristalização;
- R: coeficiente de correlação;
- R^2 : coeficiente de determinação;
- S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} : somatórios definidos conforme nos quadros ;
- s^2_R : variância residual;
- $s^2(b)$: variância residual amostral;
- s(b): desvio padrão amostral
- t_{n_p-2} : teste da estatística t de Student para (n_p-2) graus de liberdade;
- $t_{critico}$: valor crítico da estatística t de Student, tabela A6.3 (COSTA NETO, 2002);
- $t_{n_p-2, 0,5\%}$: valor da estatística t de Student para (n_p-2) graus de liberdade, para uma significância de 0,5% ou para um intervalo de confiança de 99,5%, tabela A6.3 (COSTA NETO, 2002).
- x_i : tamanho de partícula, L;
- y_i : valores de z;
- α_0 : valor mínimo de a, intersecção da reta teórica com o eixo y (abscissa); teste de hipótese de reta que não passa pela origem;
- β_0 : valor mínimo da inclinação da reta teórica de regressão, b para o intervalo de confiança construído;

QUADRO B3:

COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (C.V.) (NÝVLT et al, 2001)

$$C.V. = 100. (L_{16\%} - L_{84\%}) / 2 L_{50\%}$$

onde

C.V.: coeficiente de variação (%)

$L_{16\%}$: tamanho de partículas correspondente a freqüência acumulada de partículas de 16%. (mm)

$L_{84\%}$: tamanho de partículas correspondente a freqüência acumulada de partículas de 84 %. (mm)

$L_{50\%}$: tamanho de partículas correspondente a freqüência acumulada de partículas de 50%. (mm)

QUADRO B4

CURTOSE (COSTA NETO, 2002)

$$CURTOSE = [n_p (n_p + 1) / (n_p - 1) (n_p - 2)(n_p - 3) \sum (x_i - \sum x_i / n_p) / s]^4 - [3(n_p - 1)^2 / (n_p - 2)(n_p - 3)]$$

onde:

n_p : número de pontos

i : índice, $i = 1$ a n_p

x_i : tamanho característico da partícula, L

s : desvio padrão, $s = [n_p \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n_p (n_p - 1)]^{1/2}$

QUADRO B5

Cálculo da inclinação comum (NÝVLT et al, 2002)

$$Y = A + BX$$

$$A = \text{Ln}(-V_R) \quad \text{e} \quad B = \text{Ln} \Delta T_{\text{max}}$$

$$B = \frac{\sum_{j=1}^p [\sum_{i=1}^{N_j} X_i \cdot Y_i - \sum_{i=1}^{N_j} X_i / N_j \cdot \sum_{i=1}^{N_j} Y_i]}{\{\sum_{j=1}^p [X_i^2 - (\sum_{i=1}^{N_j} X_i)^2 / N_j]\}}$$

$$A_j = [\sum_{i=1}^{N_j} Y_i - B \cdot \sum_{i=1}^{N_j} X_i] / N_j$$

p: número global de linhas retas

Nj: número de medidas realizadas ou disponíveis

$$m = 1 / B$$

$$\text{Ln} k_N = (1 - m) \cdot \text{Ln} [dw_{\text{eq}} / dT] - A_j \cdot m \quad (\text{equação 2.7.20})$$

BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, A.T., WOOD, R. M., MC DONALD, M.P., Sugar Technol. Rev., 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 VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, 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., 72-84, 1990.
- AQUILANO, D., RUBBO, M., MANTOVANI, G., SGUALDINO, G., VACCARI, G., (1986), J. Crystal Growth 74, 10-20, 1986, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 655, 658, 659, 1998.
- 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 VAN DER POEL, P.H., 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 A 3-4, Groningen, 1965.
- BENNETT, M.C. and FENTIMAN, Y.L., Growth rate of sucrose crystal related to krypton surface area of seed. Int. Sugar Journal, 71, p. 198-202, 1969.
- BLAKE, J. D., and CLARKE, M. L., A water-soluble polysaccharides from stand-over cane. Part IV. Studies on the physical properties and origin of sarkaran. Int. Sugar Journal, 86, p.276-279, 1984.
- BLAKE, J.D., and LITLEMORE, J., A water-soluble polysaccharides from stand-over cane. Part I. Isolation and structural characterization from the field, Int. Sugar Journal, 86, p.222-226, 1984.

- BROUGHTON, N.W., SARGENT, D., HOUGHTON, B.J., and SISSONS, A., Studies of the colour of U.K. beet white sugar, Proc. Sugar Proceeding Research Conference, p. 174-209, 1986.
- BROWN, G.M., LEVY, H.A., (1973), Acta Cryst. B29, p. 790-797 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 657, 1998.
- BUBNIK, Z., and KADLEC, P., Sucrose crystal shape factors. Zuckerindustries, 117(5), p. 345-350, 1992.
- BUBNIK, Z. and KADLEC, P., Solubility of sucrose in impure sugar solution. Zuckerind. , 117, Nr 8, p.36-39, 1992.
- BUBNIK, Z., and KADLEC, P., Formulas for calculation of properties of sugar solutions and sucrose crystals. Zuckerind. , 121, Nr 1, p.36-39, 1996
- BUBNIK, Z., KADLEC, P., and HINKOVA, A., Recent Progress at Crystallization of Sugar, Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology Prague, 2002.
- BUBNIK, Z., KADLEC, P., URBAN, D. and BRUHNS, M., Sugar Technologists Manual: Chemical and Physical Data for Sugar Manufacturers and Users. 8th, Dr. Albert Bartens, Berlin, Germany, 1995.
- BURTON, W.K., CABRERA, N., FRANK, F.C. (1951). Phil. Trans. Roy. Soc. A-243, 299-358 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 655, 1998.
- CLARKE, M.A., Sugar Cane Processing: Raw and Refined Sugar Manufacture. Chemistry and Processing of Sugar beet and Sugar cane. Ed. M.A. Clarke e Godshall, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.
- CLARKE, M.A., ROBERTS, E.J., GODSHALL, M.A., and PARRISH, F.W., Non-starch, soluble polysaccharides of sugarcane. Proc. South African Sugar Technol. Assn., 58-61, 1986.
- COSSAIT, G.W., in MC GINNIS, R.A. (Ed.): Beet Sugar Technology. 3th ed. Beet Sugar Development Foundation, Fort Collins, 374, 1982.
- CHEN, J. C.P., CHOU, CHUNG-CHI. Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12.ed. New York: John Wiley, 1993. 1090p.
- CHEN, J.C.P., Polymers in the cane juice clarification, Proc. ASSCT – p.61,1974.

- CHERNOV, A.A. (1961): Soviet Phys. Usp 4, p. 116-148 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 655, 1998.
- CHERNOV, A.A., Modern Crystallografy III – Crystal Growth. Springer, Berlin, 1984.
- COPERSUCAR, Apostila do curso de Engenharia Açucareira – Processo de Fabricação de Açúcar - Parte I, Centro de Tecnologia Copersucar- CTC, Copersucar, Piracicaba-SP, 1987.
- COPERSUCAR, Métodos de Análise em Açúcar, Álcool e Processos – Versão 03/2004, Centro de Tecnologia Copersucar – Copersucar, Piracicaba –SP, 2004.
- COSTA NETO, P.L.O, Estatística, Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP, 2002.
- CURTOUIS, J., and ROUSSEAU, G., Macromolecules in sugar factory, presentation to CITS Scientific Committee, Paris, 2001.
- DERENZO, S., Estudo da cristalização do ácido adípico em escala de laboratório em regime descontínuo, por resfriamento, São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.162p. (Dissertação Mestrado)
- DERENZO, S., Cristalização do ácido adípico em diferentes solventes, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2003.180p. (Dissertação de Doutorado)
- EKELHOF, B., SHLIEPHAKE, D., Assem. Comm. Int. Techn.Sucr.20, p. 216-235.,1995. in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 663-664, 1998.
- EWEL, D., SCHEEL, H.J., High Temperature Solutions. Academic Press, London, 1975.
- FARBER, L., and CARPENTER, F.G., Identification of sugar colorants. Proc. 1970 Tech. Session Cane Sugar Refining Res., p.145-156. 1971.
- GARSIDE, J., DAVEY, R.J., JONES, A.G., Advances in Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991.
- GENIE, G., Zuckerind. 87, p. 557-562, 1962, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 699, 1998.
- GILMER, G.H., GHEZ, R., CABRERA, N. (1971): J. Crystal Growth 8, p. 79-93, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 655 1998.

- GODSHALL, M.A et al. Effect of macromolecules on sugar processing: comparison of cane and beet sugar, Sugar Processing Research Institute, 2002.
- GODSHALL, M.A. and BAUNSGAARD, D., The nature of colorant, Proc. Conf. on Sugar Processing Research, pp. 122-137, 2000.
- GODSHALL, M.A., and BAUNSGAARD, D., The nature of colorant, Proc. Conf. on sugar Processing Research, p. 122-137, 2000.
- GODSHALL, M.A., BUCHLER, I.P. and VERCELLOTTI, J.R., Identification of esterified phenolic and organic acids in the high molecular weight colorant polysaccharide fraction in the cane sugar processing, Sugar Processing Research Conference, p. 283-307. 1998.
- GODSHALL, M.A., CLARKE, M.A., DOOLEY, C.C. and BLANCO, R.S., High molecular weight color in refineries. Proc. Sugar Industry Technologists, pp. 75-95, 1988.
- GODSHALL, M.A., CLARKE, M.A., DOOLEY, C.D. and ROBERTS, E.J., Larger colorant and polysaccharide molecules in raw cane sugars. Proc. Sugar Industry Technologists, 46, p. 193-211, 1987.
- GRIMSEY, I.M. and HARRINGTON, T.M., The formation of inclusions in sucrose crystal. International Sugar Journal, 96(1152), p. 504-514.
- GROSS, D., and COMBS, J. Enzymes colour formation in beet and cane juice, Internat. Sugar Journal, 25, p. 323-335, 1976.
- GUIMARAES, L., SUSANA, S., BENTO, L.S.M., and ROCHA, F., Investigation of crystal growth in a laboratory fluidized bed, International Sugar Journal, 97(1157), p.199-204, 1994.
- GRÜT, E., Zucker 6, pg 411-416, 1953.
- HARTMANN, P., PERDOK, W. G., (1955), Acta Cryst. 8, p.49-52, 521-524, 525-529 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- HARTMANN, P., Crystal Growth: an Introduction. North Holland, Amsterdam, p. 367-402, 1973. in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 656-657, 1998.
- Andrea HINKOVA, A., MATHLOUTHI, M., ROGÉ, B., Inclusion in sugar crystal <http://www.univ-reims.fr/Externes/AVH/avhpic00.htm>, fotos 2002 (26 de novembro 2005).

- HONIG, P., Principle of Sugar Technology, Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, Elsevier Publishing Company, New York, 1963.
- HUGOT, E., Manual de Engenharia Açucareira, Trad. MIOCQUE, I., Vol.1 e Vol.2, Editora Mestre Jou, São Paulo- SP, 1969.
- KELLY, F.H.C., MAK, F.K., The Sucrose Crystal and its Solution. Singapore University Press, Singapore, 1975.
- KELLY, F.H.C., Sugar Tech. Rev. 9, p. 271-323 , 1982, in VAN DER POEL, P.H., 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 VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 653-654, 1998.
- KRAUS, J. and NÝVLT, J., Crystallization of anhydrous glucose, III: Shape factors and growth rate of crystal, Zuckerind. 119(4), p. 298-303.
- KRUSE, M., ULRICH, J., Chem. Ing. Techn. 65, p. 60-63, 1993, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 715, 1998.
- LANCRENON, X., and HERVÉ, D., Sugar Technol. Rev. 14, 207-274, 1988.
- LICHTENHALER, F.W., IMMEL, S., KREIS, U., in LICHTENHALER, F.W.(Ed.): Carbohydrates as organic raw materials. VCH, Weinheim, 1-32, 1991.
- LINDEMAN, P.F., and O'SHEA, M.G., High molecular weight (HMW) colorants and their impact on the refinability of raw sugar. A study of Australian and overseas raw sugars, Proc. Australian Soc. Sugar Cane Technol., 23, p. 322- 329, 2001.
- LIONNET, G., and MOODLEY, M., Color Transfer in the South African Cane Sugar Industry, ISSCT, 22, p. 217- 225, Cartagena, 1995
- LIONNET, G. Impurity Transfer rates during crystallization of sucrose, Proc. South Africa Sugar Technol. Ass., 72, 261-268, 1998.
- LIONNET, G., Some comparisons between refinery pans and the SMRI pilot pan. Sugar milling Research Institute, Memorandum, 4pp.
- MC GINNIS, R.A., Sugar Tech. Rev. 5, p. 155-286, 1978, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 660-661, 1998.
- MADSEN, R.F., KOFOD NIELSEN, W., WINTRONS OLSEN, B., NIELSEN, T.E Sugar Techn. Review 6, p. 49-115, 1978/1979, in VAN DER POEL, P.H.,

- SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 702, 1998.
- MANTELATTO, P. E., Produção de açúcar branco de boa qualidade sem utilização de sulfito – Relatório Interno Projeto I/II – Centro de Tecnologia Copersucar – CTC, Copersucar, Piracicaba-SP, 2004
- MANTELATTO, P.E., A Usina de Açúcar e Álcool do Futuro- Agregando Valor A Commodities do Setor Sucro-Alcooleiro: O Caso Brasileiro da Produção Integrada de Plástico Biodegradável, Açúcar e Álcool. Monografia de Conclusão do Curso de Pós Graduação em Gestão de Negócios apresentada ao Instituto Nacional de Pós-Graduação – INPG – Rio Claro – SP,2003. 79p. (Monografia)
- MANTOVANI, G., VACCARI, G., ACCORSI, C.A., AQUILANO, D., RUBBO, M., Journal Crystal Growth, 62, p. 695-602, 1983.
- MANTOVANI, G. and VACCARI, G., Cooling Crystallization of Thick and Raw Juice. Sugar Journal, 55 (5), p. 5-8, 1993.
- MANTOVANI, G. and VACCARI, G., Standpoint of cooling crystallization as a method of beet or cane sugar purification. Association AVH – 6^o Symposium – Reims, France, p. 36-43, 1999.
- MANTOVANI, G., VACCARI, G. and SGUALDINO, G., Unconventional Cooling Crystallization. Zuckerind., 113, p. 137-140, 1988.
- MANTOVANI, G., VACCARI, G., SGUALDINO, D., AQUILANO, D. and RUBBO, M., Investigation on Industrial Factors Decreasing Sugar Crystal Colour. Zuckerind., 111, Nr 7, p. 643-648, 1986a.
- MANTOVANI, G., VACCARI, G., SGUALDINO, D., AQUILANO, D. and RUBBO, M., Coloring matter inclusion in sucrose crystal. Proc. ISSCT., p. 663-669, 1986b.
- MANTOVANI, G., VACCARI, G., SGUALDINO, G., AQUILANO, G. and RUBBO, M., Sucrose crystal colour as a function of some industrial crystallization parameters. Ind. Sacc. Ital., 78, p. 79-86, 1985.
- MANTOVANI, G. and VACCARI, G., Cooling Crystallization of Thick Juice and Raw Juices. ISSCT Congress 21, Proceedings Bangkok : Kasitsart University Press, V.3, p. 842-851, 1995.
- MANTOVANI, G., and VACCARI, G., Standpoint of cooling crystallization as a method of beet or cane sugar purification. Association AVH, 6^o Symposium – Reims, 1999.
- MAURANDI, V. and MANTOVANI, G. and VACCARI, G., Sucrose crystal growth activation energies. Zuckerind. 109(8), p. 734-739, 1984.

- MAURANDI, V. and MANTOVANI, G., Influence of non-sugar on sucrose crystallization in impure beet syrup, *Sucrierie Belge* 101. 243-253, 1982.
- MAURANDI, V., Colour precursors in sugar beet juices. *Flavonoids, L' Industria Saccarifera Italiana*, 81, p.47-52, 1988.
- MATHLOUTHI, M., and KASPRZY, P. *Sugar Technol. Review*, 11, 209-287, 1984, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 649-650, 1998.
- MAURANDI, V., MANTOVANI, G., *Sucrierie Belge* 98. 389-404, 1979.
- MEADE, G. P. *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. 9.ed. New York: John Wiley, 1963. 845p.
- MEADE, G. P.; CHEN, J. C. P. *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. 10.ed. New York: John Wiley, 1977.
- MULLIN, J.W., *Crystallization*. 3^a ed. Butterworth, London, 1972 a.
- MULLIN, J.W., *ibid.*, p. 10, 1972b.
- MULLIN, J.W., *ibid.*, p. 161, 1972c.
- KOFOD NIELSEN, MADSEN, R. F., WINSTRON OLSEN, B., *Assem. Comm. Int. Sucr.* 16, p. 743-777, 1979, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 702, 1998.
- NÝVLT, J., *Industrial Crystallization*. Verlag Chemie, Weiheim, 1982.
- NÝVLT, J., HOSTOMSKÝ, J., and GIULIETTI, M., *Cristalização*, Editora UFSCar, 2001.
- NÝVLT, J., SOHEL, O., MATCHOVA, M. and BROUL, M., *The Kinetics of industrial crystallization*. Academia Prague, Elsevier, 1985.
- POT, A., KUIJVENHOVEN, L.J., NIE DE, L.H., JONG. DE E.J., *Zuckerind.* 109, p. 305-312, 1984, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 698-704, 1998.
- RHINEFELD, E., BLIESENER, K.M., BORASS, B., POLTROCK, U., *Studies on browning of technical sugar juice with special reference to phenolic compounds*, *Zuckerind.*, 109, 93-100, 1984.
- SASKA, M., *Entrainment of dextrans, Na and K in sucrose crystallization*. *Proc. 19th Conf. Int. Tech. Suc.* 133-151, 1990.
- SHORE, M., BROUGHTON, N.W., DUTTON, J.V., and SISSONS, A., *Factors affecting white sugar colour*, *Sugar Technol. Review*, p. 1- 99, 1984.

- SMITH, P., and PATON, N., Sugarcane flavonoids. *Sugar Technol. Rev.*, 12, p. 1117-142, 1985.
- SMYTHE, B.M., *Sugar Technology Rev.* 1, 191-231, 1971, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- SHLIEPHAKE, D., and EKELHOF, B., *Zuckerindustrie* 108,1127-1137,1983.in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- SHLIEPHAKE, D., and EKELHOF, B. *Assem. Comm. Inst. Techn. Sucr.*19, 153-173, 1991 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 663-664, 1998.
- SHLIEPHAKE, D., *Zucker* 16, p.523-527,1963. *Assem. Comm. Inst. Techn. Sucr.*13, 233-247 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- SHORE, M., BRUGTON, N.W., SARGENT, D., JONES, G.C., BROWN, B. W. in CLARKE, M.A., and GODSHALL, M. (Eds) : *Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane*. 1 ed. Elsevier, Amsterdam, p. 46-95, 1989.
- SILIN, P.N., *Assem. Comm. Int. Technol. Rev.* 1,p. 191-231, 1963, in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 660-661, 1998.
- TU, C.C., KONDO, A., and SLOANE, G.E., The role of high and low molecular weight colorants in sugar colour, *Sugar Journal*, 40 (2), p. 9-12, 1977.
- VACCARI G. and MANTOVANI, G., An Innovative and Environmentally Compatible Process for Beet-Sugar Production: Cooling Crystallization of Raw Juice, *Proc. Int. Symposium Research and Development in Beet-Sugar Industry*, Organized by Association of Andrew Van Hook, France, pp. 57-64,1993.
- VACCARI, G. MANTOVANI, G. and SGUALDINO, G., The CCC System of Continuous Cooling Crystallization. *Int. Sugar Journal*, 90, p.213-220, 1988.
- VACCARI, G., MANTOVANI, G. and SGUALDINO, G., Cooling Crystallization of Raw Juice: Further Testing and Achievements. *Int. sugar Journal*, 93, p. 213-215, 1991b.
- VACCARI, G., MANTOVANI, G., ANDREOLLI, F. and FEZZOTTI, R., Cooling Crystallization of Raw Juice: Pilot Plant Testing. *Zuckerind.*, 117, 724-728, 1992.

- VACCARI, G., MANTOVANI, G., SGUALDINO, G. and DOSI, E., Cooling crystallization of raw juice: Laboratory investigations of sucrose crystal growth kinetics. *Zuckerind.* 121, Nr.2, p.111-117, 1996.
- VACCARI, G., MANTOVANI, G., SGUALDINO, G., ANDREOLLI, F. and FREZZOTTI, R., Cooling Crystallization of Raw Juice. *Int. Sugar Journal*, 93, p. 71-74, 1991a.
- VACCARI, G., MANTOVANI, G., SGUALDINO, G., TAMBURINI, E. and DOSI, E., Cooling crystallization of raw juice. *Zuckerind.* 124, Nr 12, p. 947-954, 1999.
- VACCARI, G., MANTOVANI, G., SGUALDINO, G., TAMBURINI, E. and DOSI, E., Cooling crystallization of raw juice: Laboratory investigation of sucrose crystal growth kinetics, *Zuckerind.* 121, Nr 2, p. 111-117, 1996.
- VACCARI, G. MANTOVANI, G., SGUALDINO, G. and ANDREOLLI, F., Raw Juice Cooling Crystallization: Pilot Plant Trials on Continuous Concentration and Crystallization Steps, *International Sugar Journal*, 97, Nr. 1157, p.209-218, 1995.
- VACCARI, G., and MANTOVANI, G., Potential Application of Cooling Crystallization to Cane Sugar Refining. *Proceeding ISSCT 2000*, 2000.
- VACCARI, G., SGUALDINO, G., TAMBURINI, E., CITTTERIO, P. and VERARDI, P., New proposal for sucrose crystallization from raw juice. *Zuckerindustrie* 128, Nr. 11, p. 821-828, 2003.
- VACCARI, G., TAMBURINI, E., SGUALDINO, G., , KEARNEY, M., KOCHERGIN, V. and COSTESSO, D., Cooling crystallization applies to the “extract” of chromatographic separation process (SMB) of beet raw juice. *Zuckerindustrie* 126, Nr.8, p. 619-624, 2001.
- VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.
- VAN HOOK, W.A. in HONIG, P. (Ed.): *Principle of Sugar Technology*, Vol. 2. Elsevier Amsterdam, 176, 1959.
- VAN HOOK, W.A., MANTOVANI, G., MATHALOUTHY, M., *Sucrose Crystallization – Science and Technology*. Dr. Albert Bartens, Berlin, 1997.
- VOGEL, M., and SCHIWWECK, H., Polysaccharides in the juices and syrups from sugar beet: Isolation and characterization, *Zuckerindustrie*, 113, p.773-775, 1988.
- VAVRINECZ, G., *Atlas of sugar crystal*. Dr. Albert Bartens, Berlin, 1965
- VAVRINECZ, G., *Sugar Technology Review*, 6, p. 117-305., 1978/ 1979 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., *Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture*, Dr. Albert Bartens, Berlin, p. 661-662, 1998.

- VERHAART, M.L.A., VAN DER POEL, P. and VISSER, N., Proc. CCITS, 163, 1777, 1967.
- WAYMAN, E., and CREES, O.L., Mechanistic studies of cane mud flocculation, Int. Soc. Sugar Technol., p.1175-1182, 1974.
- WIN, D., DOHERTY, and M.F., Modeling crystal shapes of organic materials grown from solution, AIChE Journal, 46 (7), p. 1348-1367, 2000.
- WINSTROM-OLSEN, B., MADSEN, R.F., and NIELSEN, W.K., Sugar Beet phenols. Investigation of phenolic compounds from sugar beet in relation to the formation of colour, Part I, International. Sugar Journal, 81, p.332-336, 1979.
- WRITH, P.G., Modeling The Incorporation of Impurities Into Sugar Crystals. Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol., Vol.24, 2002.
- YOUNG, F.E. and JONES, F.T., Am. Chem. Soc. 113th meeting (1948) Div. Phys. Inorg. Chem. Adv. Abstr. 890; J. Phys. Coll. Chem. 53, p.1334, 1949, in HONIG, P., Principle of Sugar Technology, Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, Elsevier Publishing Company, New York, p. 4, 26, 1953.
- ZAGRODZKI, S. Assem. Comm. Inst. Techn. Sucr.13, 233-247, 1967, in VAN DER POEL, P.H., 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 in VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T., Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture, Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.