

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

GRACIELA DE AMARAL MERHEB

INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO COMBINADA DE DEXTRANA E AMIDO
NA CRISTALIZAÇÃO DO AÇÚCAR

SÃO CARLOS - SP

2014

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

GRACIELA DE AMARAL MERHEB

INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO COMBINADA DE DEXTRANA E AMIDO
NA CRISTALIZAÇÃO DO AÇÚCAR

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

Coorientador: Prof. Dr. André Bernardo

SÃO CARLOS - SP

2014

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

M559ic Merheb, Graciela de Amaral.
Influência da contaminação combinada de dextrana e
amido na cristalização do açúcar / Graciela de Amaral
Merheb. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
300 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Cristalização. 2. Açúcar. 3. Dextrana. 4. Amido. 5.
Cana-de-açúcar. I. Título.


CDD: 660.284298 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE GRACIELA DE AMARAL MERHEB APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE OUTUBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Marco Giuliatti
(Orientador), UFSCar



Marcelo Martins Seckler
USP



Rodrigo Condotta
FEI



Silas Derenzo
IPT



Gustavo Dias Maia
UFSCar

Ao meu amado esposo Eduardo, pelo incentivo, compreensão, paciência e carinho durante todo o curso de doutorado; e ao meu querido e amado filho João, pela grande energia do seu nascimento que contribuiu para nascer esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me permitido adquirir conhecimento e contribuir no desenvolvimento da ciência.

Aos professores doutores Marco Giulietti e André Bernardo pela orientação, atenção e dedicação, que tornaram possível a realização deste trabalho de doutorado.

Aos constituintes da banca examinadora, por terem aceitado o convite e disponibilizarem seu conhecimento na análise do trabalho.

Ao meu amigo, colega de trabalho e Químico Industrial Nilton de Oliveira pela ajuda na elaboração e na execução dos experimentos, pelas discussões técnicas e principalmente pelo incentivo no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas de trabalho do setor de Produção de Açúcar do CTC: Professor e Engenheiro Químico Alberto Shintaku, Engenheira Química Cintia Esperancine e Engenheira de Alimentos Ana Karina Brambilla Costa pelas discussões técnicas, levantamentos bibliográficos e de dados do processo atual de produção de açúcar, que foram essenciais na elaboração dessa tese de doutorado.

Ao meu amigo, técnico em eletro-eletrônica e colega de trabalho do CTC, Sérgio Ricardo Chieranda, pela grande ajuda no desenvolvimento das rotinas de controle dos sistemas de cristalização dos experimentos.

A minha amiga, colega de trabalho do CTC, engenheira química Liliane Pires Andrade pela ajuda na aplicação do planejamento experimental.

À equipe técnica do laboratório de análises físico-químicas do CTC, pela disposição e atendimento às necessidades do projeto de doutorado.

À bibliotecária Mariana Marquiori, pela ajuda na obtenção dos artigos e livros utilizados na elaboração da tese de doutorado.

Ao técnico de laboratório do Departamento de Engenharia Química da UFSCAR, Marcos Oishi, pela ajuda nas análises de microscopia óptica.

A todos os professores da PPGEQ-UFSCar que contribuíram com incentivos e orientações.

Ao Centro de Tecnologia Canaveira (CTC) pela oportunidade oferecida.

“A mente que se abre a uma nova idéia,
jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Introduzida no período colonial no Brasil, a cana-de-açúcar é hoje uma das principais culturas da economia do país, gerando mais de 2 bilhões de dólares por ano na balança comercial brasileira. Apesar dos benefícios da expansão do setor sucroalcooleiro a cada ano, os impactos ambientais causados pelas queimadas da palha de cana-de-açúcar, levaram o Governo Estadual Paulista a criar em 2007, o Protocolo de Cooperação Agroambiental, que visa a eliminação total da queima de cana até 2017.

No entanto, quando a cana-de-açúcar deixar de ser queimada, alguns componentes da planta que ficavam no campo com a queima passarão a entrar no processo em maiores quantidades, e os efeitos dessa futura realidade na qualidade do açúcar ainda não foram estudados. Nesse trabalho de doutorado, foram escolhidos dois componentes de grande impacto nas especificações ou qualidade do açúcar: o amido e a dextrana, os quais foram estudados na operação unitária de cristalização (por resfriamento controlado e por evaporação a vácuo), para que o impacto no produto final (açúcar) fosse avaliado.

O presente trabalho utilizou um delineamento composto rotacional, com 2 níveis (309 e 1062 ppm), dois fatores (dextrana e amido), 3 pontos centrais (1 ponto central em triplicata) e 4 axiais, totalizando 11 experimentos por tipo de cristalização. Os experimentos foram realizados com soluções de açúcar Tipo 2, contaminadas com amido e dextrana, em um cristalizador agitado e encamisado (8 litros), em laboratório. Realizadas as cristalizações, as massas foram centrifugadas, e os açúcares separados dos méis, e encaminhados para as análises físico-químicas, granulométricas e de microscopia óptica.

Em relação às análises físico-químicas do açúcar, as contaminações de dextrana e amido interferiram diretamente nas respostas: amido, dextrana, cor, floco alcoólico e turbidez, nas duas técnicas de cristalização, no entanto, o resfriamento controlado, nas mesmas condições de contaminação (0 a 2000 ppm), apresentou açúcares com os menores índices, o que manteve o produto nas especificações do mercado.

Os resultados das análises granulométricas demonstraram curvas de frequência com acúmulo de cristais menores na abertura de 0,5 mm, conforme o aumento de dextrana nos testes. E as análises de microscopia óptica identificaram a existência de uma relação entre a quantidade de contaminantes, e o aparecimento dos cristais aglomerados, além de não serem observados cristais “tipo agulha”.

O planejamento experimental adotado colaborou na identificação dos agentes amido e dextrana, no aumento ou na diminuição das respostas analisadas, além de sugerir a colaboração do efeito combinado desses na qualidade do açúcar. Em termos de qualidade do produto, a aplicação da técnica de cristalização por resfriamento controlado mostrou-se mais indicada na redução dos contaminantes no açúcar, principalmente em soluções com 2000 ppm de dextrana e amido.

Tendo em vista a colheita de cana crua nos próximos anos, e que as contaminações de dextrana e amido poderão ser superiores as encontradas nos xaropes dos processos industriais hoje, o presente trabalho pode contribuir no conhecimento dos contaminantes e de suas ações combinadas na cristalização, e no entendimento das diferenças na qualidade do produto.

Palavras chaves: Açúcar, cristalização por evaporação a vácuo, cristalização por resfriamento controlado, cozimento, contaminações, dextrana, amido, cana crua.

ABSTRACT

Introduced during the colonial period in Brazil, nowadays sugar cane is one of the main crops of the country's economy, generating more than 2 billion dollars per year in the Brazilian trade balance. Despite the benefits of expanding the sugarcane sector every year, the environmental impacts caused by burning straw cane sugar made the State of São Paulo Government create the Protocol of Agro-Environmental Cooperation in 2007, which aims the total elimination of cane burning by 2017.

However, when the sugar cane stops being burned, some components of the plant, which remained in the field due to the burning, will start being in larger quantities in the process, and the effects of this future reality in sugar quality have not been studied. In this doctoral thesis, the two components of great impact on the specifications or quality of the sugar were chosen: starch and dextran which were studied in the crystallization unit operation (by controlled cooling and vacuum evaporation), so that the impact on the final product (sugar) were evaluated.

This current study used a response surface methodology, with 2 levels (309 and 1062 ppm), two factors (dextran and starch), 3 center points (one central point in triplicate) and 4 axial points, totaling 11 trials per type of crystallization. The experiments were conducted with sugar Type 2 solutions contaminated with starch and dextran, in an agitated and jacketed crystallizer (8 liters) in the laboratory. When the crystallization was performed, the matters were centrifuged, the sugars were separated from the honeys, and forwarded to the physico-chemical, textural and optical microscopy analyzes.

In relation to the physicochemical analyzes of sugar, starch and dextran contamination interfered directly in the responses: starch, dextran, color, turbidity and alcoholic floc in both crystallization techniques, however, the controlled cooling under the same conditions of contamination (0-2000 ppm), presented sugars to lower rates, which kept the product according to the market specifications.

The results of grain size analysis showed frequency curves with accumulation of smaller crystals at the opening of 0.5 mm, according to the increase of dextran in the tests. And the optical microscopy analysis identified the existence of a relationship between the amount of contaminants, and the appearance of agglomerated crystals, besides "needle-like" crystals were not observed.

The experimental chosen design collaborated in the identification of starch and dextran agents, in the increase or decrease of the analyzed responses, besides suggesting the collaboration of the combined effect on the quality of sugar. Concerning the product quality, the use of crystallization technique by controlled cooling proved to be the most suitable in the reduction of contaminants in the sugar, particularly in solutions containing 2,000 ppm of dextran and starch.

Given the crop of sugarcane in the coming years, and that the contamination of dextran and starch may be higher than those found in syrups of industrial processes currently, this work may contribute to the knowledge of the contaminants and their combined actions in the crystallization and in understanding of the differences in the product quality.

Key words: sugar crystallization by vacuum evaporation, crystallization by controlled cooling, cooking, contamination, dextran, starch, raw sugar cane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1

Figura 1. 1 - Foto do Centro de Tecnologia Canavieira em Piracicaba e da entrada da UFSCar em São Carlos.	3
--	---

CAPÍTULO 2

Figura 2. 1 - Engenho de açúcar (HISTÓRIA BRASILEIRA, 2013).	5
Figura 2. 2 - Foto ilustrativa das primeiras Usinas de açúcar.	6
Figura 2. 3 - Engenho central de Piracicaba, localizado às margens do Rio Piracicaba, tombado como patrimônio histórico e cultural em 11 de agosto de 1989, pelo CODEPAC.	7
Figura 2. 4 - Manchetes de jornais na época do Proálcool.	9
Figura 2. 5 - Área cultivada com cana-de-açúcar (UNICA, 2014).	10
Figura 2. 6 - Composição química da cana-de-açúcar (Santos & Borém, 2013).	11
Figura 2. 7 - Cortadora COPERSUCAR em Teste de Campo (NEVES, 2003).	13
Figura 2. 8 - Colheita mecanizada e manual de cana-de-açúcar na região Centro/Sul no Brasil na safra 10/11 (Paes, 2011).	15
Figura 2. 9 - Evolução da colheita de cana-de-açúcar crua na região Centro/Sul no Brasil na safra 10/11 (Paes, 2011).	15
Figura 2. 10 - Layout fabril de produção de açúcar, etanol e energia (PECEGE, 2011).	17
Figura 2. 11 - Etapas de produção de açúcar cristal branco.	18
Figura 2. 12 - Transporte rodoviário de cana-de-açúcar: (A) Transporte de cana inteira e (B) Transporte de cana picada e descarregamento da Usina.	18

Figura 2. 13 - Sistema de extração de caldo de cana: (A) Moenda e (B) Difusor.	19
Figura 2. 14 - Fluxograma de extração de caldo nos ternos da moenda (DEDINI, 2011).	20
Figura 2. 15 - Fluxograma de extração de caldo no difusor (DEDINI, 2011).	20
Figura 2. 16 - Etapas do tratamento do caldo para produção de açúcar cristal branco (MERHEB, 2011).....	21
Figura 2. 17 - Sistema de pré-evaporadores e evaporadores.	22
Figura 2. 18 - Sistema de cozimento de 3 massas (MERHEB, 2011).....	23
Figura 2. 19 - Sistema de cristalização por evaporação a vácuo: (A) Cozedores e (B) Cristalizadores horizontais.	24
Figura 2. 20 - Centrífugas descontínuas.	25
Figura 2. 21 - Centrífugas contínuas (PAULINO, 2003).	25
Figura 2. 22 - Secador rotativo convencional (PAULINO, 2003).	26
Figura 2. 23 - Secador rotativo com resfriador adiabático (PAULINO, 2003).	26
Figura 2. 24 - Secador rotativo com exaustor central e chiller (PAULINO, 2003).	26
Figura 2. 25 - Ensaque de bags e armazenamento a granel (PAULINO, 2003).	27
Figura 2. 26 - Comportamento da dextrana no processo de produção de açúcar. Legenda: 1º (caldo do 1º terno); 2º (caldo do 2º terno); Primário (tanque de caldo do 1º terno); Misto (caldo misto); Sulfitado (caldo sulfitado); Caleado (caldo caleado); Filtrado (caldo filtrado); Clarificado (Caldo clarificado); Pre-evap (caldo pré-evaporado); Xarope B (Xarope bruto); Xarope F (xarope filtrado); Mel rico A (mel A); Mel B; Mel final (mel da caixa de mel para a destilaria) e Açúcar C (açúcar cristal) (MERHEB et al, 2011).....	29
Figura 2. 27 - Comportamento do amido no processo de produção de açúcar. Legenda: 1º (caldo do 1º terno); 2º (caldo do 2º terno); Primário (tanque de caldo do 1º	

terno); Misto (caldo misto); Sulfitado (caldo sulfitado); Caleado (caldo caleado); Filtrado (caldo filtrado); Clarificado (Caldo clarificado); Pre-evap (caldo pré-evaporado); Xarope B (xarope bruto); Xarope F (xarope filtrado); Mel rico A (mel A); Mel B; Mel final (mel da caixa de mel para a destilaria) e Açúcar C (açúcar cristal) (MERHEB et al, 2011).....	32
Figura 2. 28 - Estrutura química da dextrana (ABDEL-RAHMAN et al, 2008)	34
Figura 2. 29 - Conformação espacial da amilose e estrutura química da amilopectina (SOUZA & NEVES, 2014).	35
Figura 2. 30 - Grânulos de amido de cana-de-açúcar (a), amido de batata (b), amido de mandioca (c) e amido de milho (d) (aumento 1000x) (FIGUEIRA, 2009).....	37
Figura 2. 31 - Representação esquemática da molécula de sacarose (POEL et al, 1998).	38
Figura 2. 32 - Solubilidade da sacarose calculada pelas equações de Vavrinecz (1962), Charles (1960), Benrath (1942) e Bubník et al (1995). Fonte: Merheb (2009).....	43
Figura 2. 33 - Curva de solubilidade da sacarose pura em água.	46
Figura 2. 34 - Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.....	48
Figura 2. 35 - Estrutura de superfície de crescimento do cristal (MYERSON, 2002 apud MERHEB, 2009).	54
Figura 2. 36 - Velocidade de crescimento da face em função da supersaturação relativa pela teoria de BCF (MANTELATTO, 2005).....	55
Figura 2. 37 - Representação esquemática dos perfis de concentração durante o crescimento do cristal (MYERSON, 2002).	56
Figura 2. 38 - Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (POEL et al., 1998 apud MERHEB, 2009).....	62
Figura 2. 39 - Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S, baseado no modelo de crescimento de cristais – PBCs (POEL et al., 1998).....	62

Figura 2. 40 - Morfologia do cristal de sacarose (POEL et al., 1998).	63
Figura 2. 41 - Efeito da temperatura e da supersaturação na morfologia dos cristais (AQUILANO et al.,1990).....	63
Figura 2. 42 - Analogia entre os momentos da mecânica e os momentos estatísticos.	66
Figura 2. 43 - Comparação entre a curva normal (a vermelho) e curvas leptocúrtica (a verde), isto é, com angulosidade superior à da curva gaussiana, e platicúrtica (a azul), ou seja, em que a angulosidade é inferior à da curva normal.	68
Figura 2. 44 - Distribuição acumulativa do tamanho dos cristais.....	70
Figura 2. 45 - Distribuição diferencial de tamanho dos cristais.	70
Figura 2. 46 - Densidade populacional dos cristais.....	71
Figura 2. 47 - Identificação dos diâmetros da partícula: DM – diâmetro maior; Dm – diâmetro menor, DMt – diâmetro de Martin; DF –diâmetro de Feret (DIAS, 2004).....	75
Figura 2. 48 - Diagrama de inter-relação das condições da operação de cristalização na DTC (POEL et al, 1998).....	76
Figura 2. 49 - Influência da concentração de dextrna (a) no coeficiente de saturação (y_{sat}) e (b) na curva de crescimento dos cristais de sacarose (MARTINS et al, 2009).....	81
Figura 2. 50 - Influência da concentração de amido (a) no coeficiente de saturação (y_{sat}) e (b) na curva de crescimento dos cristais de sacarose (MARTINS et al, 2009).....	81
Figura 2. 51 - Cristalizador à vácuo. 1 – tubo central; 2 – calandra; 3 – entrada de vapor; 4 – saída de vapor; 5 – saída de condensado; 6 – saída de massa cozida; 7 – agitador; 8 – bicos; 9 – separador de arraste; 10 – visores de vidro; 11 – quebra vácuo; 12 – alimentação de xarope (HUGOT, 1969)	84
Figura 2. 52 - Cristalização por evaporação à vácuo, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008 apud MERHEB, 2009).....	85

Figura 2. 53 - Comparação entre os tipos de resfriamento realizados a pressão atmosférica em relação a supersaturação e a temperatura da solução (MERHEB, 2009).	86
Figura 2. 54 - Cristalização por resfriamento controlado, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).	87
Figura 2. 55 - Comparação das curvas de resfriamento. 1-resfriamento forçado; 2-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 3; 3-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 4 (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).	90
Figura 2. 56 - Representação de um sistema por uma função desconhecida ligando fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). (Fonte: Neto et al, 2002).	97
Figura 2. 57 - Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central; (b) com ponto central. (Fonte: MACEDO, 2007).	101
Figura 2. 58 - Esquema de um DCCR com $2^3 = 8$ pontos fatoriais + pontos centrais + 6 pontos axiais (RODRIGUES & LEMMA, 2009).	102

CAPÍTULO 3

Figura 3. 1 - Cristalizador Marconi MA 502 (adaptado) utilizado nos ensaios de cristalização por resfriamento e por cozimento.	106
Figura 3. 2 - Esquema do Sistema de cristalização por resfriamento/cozimento.	106
Figura 3. 3 - Componentes internos do cristalizador: (A) serpentina elétrica, (B) agitador naval e (C) sensor do instrumento de medição de temperatura PT-100; e (D) controlador da serpentina elétrica.	107
Figura 3. 4 - Balanças utilizadas nos ensaios de cristalização por resfriamento e por cozimento. (A) Balança Toledo para medida da massa interna do cristalizador e (B) Balança Digimed para medida da massa de condensado.	107

Figura 3. 5 - Centrífuga de laboratório tipo cesto, marca Metalúrgica Sueg Ltda: (A) controlador da centrífuga, (B) centrífuga e (C) cesto.....	108
Figura 3. 6 - Sistema de cristalização por resfriamento.....	109
Figura 3. 7 - Sistema de cristalização por evaporação a vácuo.	109
Figura 3. 8 - Controle da cristalização por resfriamento realizado no ensaio 1.....	114
Figura 3. 9 - Etapas dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.	115
Figura 3. 10 - Níveis de resíduo insolúvel – COPERSUCAR/UNIÃO.....	122
Figura 3. 11 - Equipamento utilizado no peneiramento das amostras de açúcar (Produtest).	125
Figura 3. 12 - Mesa iluminadora modelo "Galai Macro Viewer" acoplada a uma câmera de video CCD.....	126
Figura 3. 13 - Calibrações utilizadas nas análises de microscopia óptica, (a) Calibração de C1P14 a R6P35 e (b) Calibração de R7P14 a R11P35.....	126

CAPÍTULO 4

Figura 4. 1 - Amido inserido nos ensaios e presente nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	133
Figura 4. 2 - Diagrama de Pareto Amido Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	134
Figura 4. 3 - Diagrama de Pareto Amido Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	134
Figura 4. 4 - Superfície e curva de contorno da resposta Amido Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.....	139

Figura 4. 5 - Superfície e curva de contorno da resposta Amido Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.	140
Figura 4. 6 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta amido residual, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	141
Figura 4. 7 - Dextrana inserida nos ensaios e presente nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	142
Figura 4. 8 - Diagrama de Pareto Dextrana Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	143
Figura 4. 9 - Diagrama de Pareto Dextrana Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	144
Figura 4. 10 - Superfície e curva de contorno da resposta Dextrana Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.	147
Figura 4. 11 - Superfície e curva de contorno da resposta Dextrana Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.	148
Figura 4. 12 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta dextrana residual, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	149
Figura 4. 13 - Cinzas condutimétricas nas soluções iniciais de açúcar e nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	150

Figura 4. 14 - Diagrama de Pareto Cinzas condutimétricas com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	151
Figura 4. 15 - Diagrama de Pareto Cinzas condutimétricas com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	151
Figura 4. 16 - Cor das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	153
Figura 4. 17 - Diagrama de Pareto da resposta Cor com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	154
Figura 4. 18 - Diagrama de Pareto da resposta Cor com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	155
Figura 4. 19 - Superfície e curva de contorno da resposta Cor, com $\alpha=0,1$, cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.....	157
Figura 4. 20 - Leitura de floco alcoólico das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	158
Figura 4. 21 - Diagrama de Pareto da resposta Floco Alcoólico com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	159
Figura 4. 22 - Diagrama de Pareto da resposta Floco Alcoólico com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	159
Figura 4. 23 - Superfície e curva de contorno da resposta Floco Alcoólico, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.....	162

Figura 4. 24 - Superfície e curva de contorno da resposta Floco Alcoólico, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.	163
Figura 4. 25 - Polarização das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	164
Figura 4. 26 - Diagrama de Pareto da resposta Polarização com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	165
Figura 4. 27 - Diagrama de Pareto da resposta Polarização com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	165
Figura 4. 28 - Resíduo insolúvel nas soluções iniciais de açúcar e nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	167
Figura 4. 29 - Diagrama de Pareto da resposta Resíduo Insolúvel com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, (a) matriz do planejamento e (b) matriz real.	168
Figura 4. 30 - Turbidez das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.	170
Figura 4. 31 - Diagrama de Pareto da resposta Turbidez com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.....	171
Figura 4. 32 - Diagrama de Pareto da resposta Turbidez com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	171
Figura 4. 33 - Superfície e curva de contorno da resposta Turbidez, com $\alpha=0,1$, cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.....	174

Figura 4. 34 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo.	175
Figura 4. 35 - Porcentagem de amido nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Resfriamento.....	177
Figura 4. 36 - Porcentagem de amido nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Evaporação a Vácuo.	177
Figura 4. 37 - Porcentagem de dextrana nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Resfriamento.....	178
Figura 4. 38 - Porcentagem de dextrana nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por evaporação a vácuo.....	178

CAPÍTULO 5

Figura 5. 1 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 14, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	184
Figura 5. 2 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	184
Figura 5. 3 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	185
Figura 5. 4 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 18, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	187

Figura 5. 5 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	187
Figura 5. 6 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	188
Figura 5. 7 - Superfície e curva de contorno da resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.	191
Figura 5. 8 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento.	192
Figura 5. 9 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 35, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	193
Figura 5. 10 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	193
Figura 5. 11 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	194
Figura 5. 12 - Superfície e curva de contorno da resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.	196
Figura 5. 13 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 14, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	198

Figura 5. 14 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	199
Figura 5. 15 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	199
Figura 5. 16 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.	202
Figura 5. 17 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.	203
Figura 5. 18 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 18, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	204
Figura 5. 19 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	204
Figura 5. 20 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	205
Figura 5. 21 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, (a) e (b) matriz do planejamento, e (c) e (d) matriz real.	208
Figura 5. 22 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 35, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.	209

Figura 5. 23 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	209
Figura 5. 24 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	210
 CAPÍTULO 6	
Figura 6. 1 - Curva de frequência acumulada (%) da semente de açúcar utilizada nos testes de cristalização.	214
Figura 6. 2 - Curva de frequência relativa (%) da semente de açúcar utilizada nos testes de cristalização.	214
Figura 6. 3 - Curvas de frequência acumulada (%) dos ensaios de cristalização por resfriamento.	215
Figura 6. 4 - Curvas de frequência acumulada (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.	215
Figura 6. 5 - Curvas de frequência relativa (%) dos ensaios de cristalização por resfriamento.	216
Figura 6. 6 - Curvas de frequência relativa (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.	217
Figura 6. 7 - Diagrama de Pareto para a resposta Tamanho médio (Lm), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	222
Figura 6. 8 - Diagrama de Pareto para a resposta Tamanho médio (Lm), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.....	222

Figura 6. 9 - Superfície e curva de contorno da resposta Tamanho médio, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.....	225
Figura 6. 10 - Superfície e curva de contorno da resposta Tamanho médio, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.	226
Figura 6. 11 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta tamanho médio, na cristalização por evaporação a vácuo.	227
Figura 6. 12 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de variação (C.V.), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	228
Figura 6. 13 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de variação (C.V.), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	228
Figura 6. 14 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de curtose, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	230
Figura 6. 15 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de curtose, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	231
Figura 6. 16 - Diagrama de Pareto para a resposta taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.	233
Figura 6. 17 - Diagrama de Pareto para a resposta taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.	233

- Figura 6. 18 - Superfície e curva de contorno da resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, matriz do planejamento. 236
- Figura 6. 19 - Superfície e curva de contorno da resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real. 237
- Figura 6. 20 - Diagrama de Pareto para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento. 238
- Figura 6. 21 - Diagrama de Pareto para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real. 238

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2. 1 - Principais indicadores de qualidade da cana-de-açúcar (Santos & Borém, 2013).	11
Tabela 2. 2 - Tipos de açúcar e especificações (COPERSUCAR, 2014)	39
Tabela 2. 3 - Valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose (R_G), encontrados na literatura.....	61
Tabela 2. 4 - Condições de trabalho da planta piloto (SGUALDINO et al., 1988).....	91
Tabela 2. 5 - Polissacarídeos presentes nos processos de cana e beterraba (GODSHALL et al., 2002).	92
Tabela 2. 6 - Cores dos caldos processados de cana e de beterraba (GODSHALL et al., 2002).	92
Tabela 2. 7 - Resultados das soluções de caldo testadas pela técnica de cristalização por resfriamento (GODSHALL et al., 2002).....	93
Tabela 2. 8 - Número de ensaios, tratamentos ou combinações de alguns esquemas fatoriais completos.	99
Tabela 2. 9 - Exemplo de experimento com sinais codificados (RODRIGUES & LEMMA, 2009).	100
Tabela 2. 10 - Exemplo de adição de ensaios no ponto central (RODRIGUES & LEMMA, 2009).	101
Tabela 2. 11 - Alguns valores de α (RODRIGUES & LEMMA, 2009).....	102

CAPÍTULO 3

Tabela 3. 1 - Características do açúcar utilizado nos testes de cristalização	103
Tabela 3. 2 - Quantidades de dextrana e amido adicionados em cada ensaio de cristalização.	104
Tabela 3. 3 - Características do açúcar produzido no conjunto de experimentos 1.	105
Tabela 3. 4 - Dados da suspensão alcoólica de açúcar utilizada por batelada.	111
Tabela 3. 5 - Dados da semente de açúcar utilizada por batelada.....	113
Tabela 3. 6 - Dados das massas resfriadas e cozidas.	116
Tabela 3. 7 - Metodologias utilizadas na determinação das características físico-químicas do açúcar	117
Tabela 3. 8 - Gramas de Açúcares Redutores por 100 mL da Solução Titulada – Concentração de açúcar : 25 g/ 100 ml.	120
Tabela 3. 9 - Peneiras utilizadas na análise granulométrica (norma ABNT e correspondente abertura).....	124

CAPÍTULO 4

Tabela 4. 1 - Planejamento experimental para estudo da influência da dextrana e o amido na cristalização do açúcar, com valores codificados.	127
Tabela 4. 2 - Planejamento experimental para estudo da influência da dextrana e o amido na cristalização do açúcar, com valores decodificados.	128
Tabela 4. 3 - Dados obtidos na realização dos experimentos de cristalização por resfriamento.	129

Tabela 4. 4 - Dados obtidos na realização dos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo.	129
Tabela 4. 5 - Resultados das análises físico-químicas dos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por resfriamento.	131
Tabela 4. 6 - Resultados das análises físico-químicas dos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.	132
Tabela 4. 7 - ANOVA para a resposta amido residual, técnica de cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	135
Tabela 4. 8 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	136
Tabela 4. 9 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	136
Tabela 4. 10 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.	137
Tabela 4. 11 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	138
Tabela 4. 12 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.	138
Tabela 4. 13 - ANOVA para a resposta dextrana residual, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	145
Tabela 4. 14 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.	145
Tabela 4. 15 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	146

Tabela 4. 16 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	146
Tabela 4. 17 - ANOVA para as cinzas condutimétricas, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	152
Tabela 4. 18 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, matriz real.	152
Tabela 4. 19 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	152
Tabela 4. 20 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	153
Tabela 4. 21 - ANOVA para a resposta cor, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	155
Tabela 4. 22 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, matriz real.	156
Tabela 4. 23 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	156
Tabela 4. 24 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.	156
Tabela 4. 25 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	160
Tabela 4. 26 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	160
Tabela 4. 27 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	161
Tabela 4. 28 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	161

Tabela 4. 29 - ANOVA para a resposta polarização, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	166
Tabela 4. 30 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por resfriamento, matriz real.	166
Tabela 4. 31 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	166
Tabela 4. 32 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.	167
Tabela 4. 33 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	169
Tabela 4. 34 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, matriz real.	169
Tabela 4. 35 - ANOVA para a resposta turbidez, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	172
Tabela 4. 36 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, matriz real.	172
Tabela 4. 37 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	173
Tabela 4. 38 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.	173
Tabela 4. 39 - Massas de açúcar do resfriamento e solução de açúcar PP45 utilizados nos ensaios de afinação.	176
Tabela 4. 40 - Massas de açúcar do cozimento e solução de açúcar PP45 utilizados nos ensaios de afinação.	176

CAPÍTULO 5

Tabela 5. 1 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por resfriamento, resposta aspecto.	181
Tabela 5. 2 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo, resposta aspecto.....	182
Tabela 5. 3 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por resfriamento, resposta esfericidade.	182
Tabela 5. 4 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo, resposta esfericidade.	183
Tabela 5. 5 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	185
Tabela 5. 6 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, matriz real.....	186
Tabela 5. 7 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	186
Tabela 5. 8 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	186
Tabela 5. 9 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	189
Tabela 5. 10 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	189
Tabela 5. 11 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	190
Tabela 5. 12 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	190

Tabela 5. 13 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	194
Tabela 5. 14 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	195
Tabela 5. 15 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	195
Tabela 5. 16 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	195
Tabela 5. 17 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	200
Tabela 5. 18 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	200
Tabela 5. 19 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	201
Tabela 5. 20 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	201
Tabela 5. 21 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	206
Tabela 5. 22 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	206
Tabela 5. 23 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	206
Tabela 5. 24 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	207

Tabela 5. 25 - ANOVA para a resposta esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	210
Tabela 5. 26 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, matriz real.....	211
Tabela 5. 27 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	211
Tabela 5. 28 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	211

CAPÍTULO 6

Tabela 6. 1 - Tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose dos experimentos de cristalização por resfriamento.	218
Tabela 6. 2 - Tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose dos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo.	218
Tabela 6. 3 - Velocidades de crescimento aparente do cristal (G), de nucleação média (dN/dt), de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), e a massa de cristais por volume de solução (C_S), na cristalização por resfriamento.	219
Tabela 6. 4 - Velocidades de crescimento aparente do cristal (G), de nucleação média (dN/dt), de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), e a massa de cristais por volume de solução (C_S), na cristalização por evaporação a vácuo.	220
Tabela 6. 5 - ANOVA para a resposta tamanho médio, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	223
Tabela 6. 6 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	223

Tabela 6. 7 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.	224
Tabela 6. 8 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.....	224
Tabela 6. 9 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	229
Tabela 6. 10 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz real.....	229
Tabela 6. 11 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.....	229
Tabela 6. 12 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	230
Tabela 6. 13 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	231
Tabela 6. 14 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz real.....	232
Tabela 6. 15 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.....	232
Tabela 6. 16 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	232
Tabela 6. 17 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.....	234
Tabela 6. 18 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.	235

Tabela 6. 19 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.....	235
Tabela 6. 20 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.	236
Tabela 6. 21 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	239
Tabela 6. 22 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, matriz real.	239
Tabela 6. 23 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.....	240
Tabela 6. 24 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	240

ANEXO I

Tabela anexo I_ 1 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	259
Tabela anexo I_ 2 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	259
Tabela anexo I_ 3 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	259
Tabela anexo I_ 4 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	260
Tabela anexo I_ 5 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	260

Tabela anexo I_ 6 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.....	260
Tabela anexo I_ 7 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	261
Tabela anexo I_ 8 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	261
Tabela anexo I_ 9 - ANOVA para as cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	261
Tabela anexo I_ 10 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.....	262
Tabela anexo I_ 11 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.....	262
Tabela anexo I_ 12 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	262
Tabela anexo I_ 13 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	263
Tabela anexo I_ 14 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	263
Tabela anexo I_ 15 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	263
Tabela anexo I_ 16 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	264
Tabela anexo I_ 17 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	264

Tabela anexo I_ 18 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	264
Tabela anexo I_ 19 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	265
Tabela anexo I_ 20 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	265
Tabela anexo I_ 21 - ANOVA para a resposta polarização, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.	265
Tabela anexo I_ 22 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por resfriamento, matriz real.	266
Tabela anexo I_ 23 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	266
Tabela anexo I_ 24 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.	266
Tabela anexo I_ 25 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	267
Tabela anexo I_ 26 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	267
Tabela anexo I_ 27 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	267
Tabela anexo I_ 28 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	268
Tabela anexo I_ 29 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	268

Tabela anexo I_ 30 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	268
Tabela anexo I_ 31 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	269
Tabela anexo I_ 32 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.....	269
Tabela anexo I_ 33 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	269
Tabela anexo I_ 34 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	270
Tabela anexo I_ 35 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	270
Tabela anexo I_ 36 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz real.	270
Tabela anexo I_ 37 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	271
Tabela anexo I_ 38 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	271
Tabela anexo I_ 39 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.....	271
Tabela anexo I_ 40 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz real.	272
Tabela anexo I_ 41 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.	272

Tabela anexo I_ 42 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.....	272
Tabela anexo I_ 43 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.....	273
Tabela anexo I_ 44 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por resfriamento, considerando os todos os efeitos, matriz real.	273
Tabela anexo I_ 45 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.....	273
Tabela anexo I_ 46 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.....	274
Tabela anexo I_ 47 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento... ..	274
Tabela anexo I_ 48 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	274
Tabela anexo I_ 49 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	275
Tabela anexo I_ 50 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	275
Tabela anexo I_ 51 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	275

Tabela anexo I_ 52 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	276
Tabela anexo I_ 53 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	276
Tabela anexo I_ 54 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	276
Tabela anexo I_ 55 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	277
Tabela anexo I_ 56 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real. ..	277
Tabela anexo I_ 57 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	277
Tabela anexo I_ 58 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	278
Tabela anexo I_ 59 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	278
Tabela anexo I_ 60 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	278
Tabela anexo I_ 61 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	279

Tabela anexo I_ 62 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	279
Tabela anexo I_ 63 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	279
Tabela anexo I_ 64 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	280
Tabela anexo I_ 65 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz do planejamento.	280
Tabela anexo I_ 66 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz real.	280
Tabela anexo I_ 67 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	281
Tabela anexo I_ 68 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	281
Tabela anexo I_ 69 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz do planejamento.	281
Tabela anexo I_ 70 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz real.	282
Tabela anexo I_ 71 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	282
Tabela anexo I_ 72 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	282
Tabela anexo I_ 73 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	283

Tabela anexo I_ 74 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	283
Tabela anexo I_ 75 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	283
Tabela anexo I_ 76 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	284
Tabela anexo I_ 77 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	284
Tabela anexo I_ 78 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	284
Tabela anexo I_ 79 - ANOVA para a resposta esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	285
Tabela anexo I_ 80 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.	285
Tabela anexo I_ 81 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.	285
Tabela anexo I_ 82 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.	286

ANEXO II

Tabela anexo II_ 1 - Massas obtidas após peneiramento dos ensaios de cristalização por resfriamento	287
Tabela anexo II_ 2 - Frequências relativas (%) dos ensaios de cristalização por resfriamento.	288

Tabela anexo II_3 - Frequências acumuladas (%) dos ensaios de cristalização por resfriamento.	289
Tabela anexo II_4 - Massas obtidas após peneiramento dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo	290
Tabela anexo II_5 - Frequências relativas (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.	291
Tabela anexo II_6 - Frequências acumuladas (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.....	292

ANEXO III

Tabela anexo III_1 - Fotos dos cristais da Peneira 14 por ensaio e por tipo de cristalização.	294
Tabela anexo III_2 - Fotos dos cristais da Peneira 18 por ensaio e por tipo de cristalização.	296
Tabela anexo III_3 - Fotos dos cristais da Peneira 35 por ensaio e por tipo de cristalização.	298

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Parâmetro cinético
a	Parâmetro ajustável que representa o alongamento da distribuição na direção dos tamanhos maiores e o estreitamento da distribuição relativo a média
A^*	Constante de Arrhenius
A_C	Área superficial do cristal
a_S	Distância entre os sítios de adsorção equivalentes
$a_{\text{coeficiente angular}}$	Coeficiente angular
a_{NS}	Coeficiente dependente dos componentes dos não-açúcares
b	Parâmetro ajustável que representa a medida do tamanho da distribuição
$b_{\text{intersecção linear}}$	Intersecção linear
B_N	Parâmetro do cristalizador
b_{NS}	Coeficiente dependente dos componentes dos não-açúcares
$b_{\text{óptico}}$	Percurso óptico da célula
C	Fator tabelado (0,000455), função do uso de tubo de polarização de aço inox , conforme método ICUMSA GS2/3-1 (1994)
c	Concentração da solução supersaturada
c_B	Concentração da solução <i>bulk</i>
c_i	Concentração da solução na interface
c^*	Concentração da solução saturada
c_{NS}	Coeficiente dependente dos componentes dos não-açúcares
C_S	Massa de cristais por volume de solução, em kg/m ³
C_1	Condutividade a 20°C da solução (μS/cm)
C_2	Condutividade a 20°C da água deionizada (μS/cm)
C_{28}	Condutividade da solução 28g de sacarose/100 g de solução (μS/cm)
$C_{\text{conc.sacarose}}$	Concentração de sacarose na solução açucarada em função do °Brix a 20°C (g/ml)

D	Coeficiente de difusão
dL/dt	Taxa de crescimento aparente
dN/dt	Taxa de nucleação média
E_G	Energia de ativação
f	Fator do licor de fehling
f_d	Fator de diluição
$f(L)$	Função normalizada no intervalo entre zero e infinito
$f(z_n)$	Função que expressa o tamanho mínimo da amostra.
G	Velocidade de crescimento aparente
g	Ordem de crescimento
J	Taxa de nucleação
j	Expoente que representa os diferentes fenômenos da cristalização
$J(t)$	Quantidade de cristais estáveis formados por unidade de volume e unidade de tempo
k	Constante de Boltzmann
K	Constante de condutividade
K_A	Constante complexa dependente da temperatura
k_d	Constante de difusão
K_g	Constante de crescimento
k_g	Constante de crescimento aparente
k_i	Constante da incorporação das partículas no retículo cristalino
K_L	Constante da lei linear
k_N	Constante de nucleação
k'_N	Constante de nucleação que não sofre grande influência da agitação
k''_N	Constante de nucleação que pode ou não variar com a agitação
K_P	Constante da lei parabólica
l	Dimensão linear dos cristais
L_{abs}	Leitura da amostra em absorbância
L_C	Tamanho do cristal

\dot{L}	Velocidade aparente de crescimento do cristal
L	Dimensão característica do cristal (tamanho)
L_m	Tamanho médio do cristal
L_n	Tamanho mínimo de cristais
m	Massa de cristais
m_a	Massa de amostra utilizada (g/100ml)
$M(L)$	Distribuição cumulativa de tamanhos
$M'(L)$	Distribuição diferencial de tamanhos
m_C	Concentração da suspensão
n	Expoente cinético da nucleação
$n(L)$	Densidade populacional dos cristais de tamanho L
N_C	Número de cristais totais
n^0	Densidade populacional dos núcleos
\bar{n}	Densidade populacional em relação a todo volume
P_0	Leitura de polarização com a câmara vazia (sem tubo)
P_{20}	Polarização corrigida para 20,0°C (Pol), em °S;
P_{tr}	Leitura de polarização da solução na temperatura t_r °C;
P_r	Leitura de polarização com o tubo de polarização vazio e seco
Pr	Número de Prandlt
Q_{20}	Valor certificado do padrão de quartzo a 20°C, em °S
Q_{ad}	Calor de adsorção
$q_{NS/W}$	Quantidade de não-açúcares em água (g/g) em uma solução saturada de sacarose
$q_{sat,p}$	Coeficiente ou grau de solubilidade da sacarose pura
$q_{sat,i}$	Coeficiente de solubilidade de uma solução impura
Q_{smig}	Energia de um sítio
Q_{step}	Energia livre do degrau
Q_{kink}	Energia livre do kink
Q_{tq}	Leitura do padrão de quartzo na temperatura ambiente

R_{face}	Velocidade de crescimento da face
R	Constante dos gases
Re	Número de Reynolds
r_{cr}	Raio crítico
R_G	Taxa de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área
R_V	Velocidade de crescimento expressa na base volumétrica
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t_C	Tempo de residência dentro de um cristalizador contínuo
$\dot{-T}$	Velocidade de resfriamento (supersaturação) instantânea
T	Temperatura
t	Tempo
t_b	Tempo de batelada
t_q	Temperatura ambiente durante a leitura de polarização da solução, em °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
V	Volume do cristalizador
V_c	Volume de amostra gasto na titulação em ml
V_g	Média aritmética do volume gasto na titulação em ml
V_M	Volume de cada molécula
V_r	Velocidade de resfriamento
V_V	Gramas de açúcares redutores por 100 ml da solução açucarada
\dot{V}	Vazão volumétrica
W	Taxa de agitação (rpm)
w_W	Gramas de água
w_S	Massa de sacarose em gramas dissolvidas em 100g de água
$w_{S,CCST}$	Solubilidade da sacarose obtida de caldo concentrado sem tratamento

$w_{S,M}$	Solubilidade do mel efluente da primeira cristalização
\bar{x}	Média (1º momento da distribuição)
y	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação
y_p	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação para solução pura
y_{NS}	Taxa de supersaturação ou coeficiente de supersaturação para solução impura
y_{sat}	Coeficiente de saturação
z	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho do cristal e o tamanho médio dos cristais
z_n	Tamanho adimensional, relação entre o tamanho mínimo e médio do cristal
Δc	Supersaturação absoluta
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔG_c	Energia de livre de Gibbs crítica
ΔG_{sup}	Energia necessária para criar a superfície do cristal
ΔG_v	Diminuição da mobilidade das moléculas que se agregam ao cristal.

Siglas:

AR	Açúcares redutores
ART	Açúcares redutores totais
BCF	Modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank
CSD	Crystal size distribution
COPERSUCAR	Cooperativa dos produtores de açúcar do estado de São Paulo
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
C.V.	Coeficiente de variação

DTC	Distribuição de tamanhos dos cristais
IAA	Instituto do açúcar e do álcool
IAC	Instituto agrônômico de Campinas
ICUMSA	<i>International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis</i> (Comissão Internacional para Uniformização dos Métodos de Análise de Açúcar)
IM	Índice de maturação da cana-de-açúcar
°INPM	Porcentagem de álcool em peso ou grau alcoólico
PBC	Periodic Bond Chains
PLC	Programmable logic controller
PP45	50 kg de açúcar refinado granulado com cor ≤ 45 , em saco de polipropileno com revestimento de polietileno
2G	Açúcar Tipo 2 com granulometria controlada (Tipo 2G)
UFC	Unidade formadora de colônia
VHP	Very High Polarization
VVHP	Very, Very High Polarization

Letras Gregas:

α	Fator de forma volumétrico
α_3	Assimetria da curva
α_4	Angulosidade da curva
β	Fator de forma de área
δ	Espessura da camada limite
ϕ	Frequência em termos de porcentagem de cada fração granulométrica
$m\phi$	Ponto médio de cada uma das frações granulométricas
γ	Energia de superfície específica
η	Viscosidade dinâmica
λ_s	Distância da superfície difusa
$\Delta\mu$	Energia livre da transição de uma molécula
v	Velocidade relativa entre cristal e solução
ρ	Densidade da solução
ρ_c	Densidade do cristal
σ	Supersaturação relativa
σ_1	Supersaturação relativa referente ao ponto supersaturação onde a velocidade de crescimento deixará de ser parabólica para se tornar linear
σ_{desvio}	Desvio padrão
τ_0 e τ'_0	Tempo de oscilação das moléculas no estado adsorvido, tempo de residência
τ_{ad}	Tempo de adsorção
τ_{smig}	Tempo médio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1. 1. DESCRIÇÃO DAS DIVISÕES DO TRABALHO	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. CANA-DE-AÇÚCAR.....	5
2.1.1. <i>História da cana-de-açúcar no Brasil</i>	5
2.1.2. <i>Composição e indicadores industriais da qualidade da cana-de-açúcar</i>	10
2.1.3. <i>Colheita de cana e os impactos na indústria</i>	13
2.2. INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS DEXTRANA E AMIDO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AÇÚCAR	17
2.2.1. <i>Processo de produção de açúcar</i>	17
2.2.2. <i>Comportamento das impurezas dextrana e amido no processo de produção de açúcar</i>	27
2.2.2.1. Dextrana	27
2.2.2.2. Amido	31
2.2.3. <i>Estrutura das impurezas Dextrana e Amido</i>	33
2.2.3.1. Dextrana	33
2.2.3.2. Amido	35
2.3. AÇÚCAR	38
2.3.1. <i>Especificações do açúcar</i>	39
2.3.2. <i>Cristalização do açúcar</i>	41
2.3.2.1. Solubilidade, saturação e supersaturação	42
2.3.2.2. Nucleação	46
2.3.2.3. Crescimento dos cristais	52
2.3.2.4. Morfologia dos cristais de sacarose	61
2.3.2.5. Distribuição de tamanho dos cristais.....	64
2.3.2.5.1. Análise Granulométrica	65
2.3.2.5.2. Microscopia.....	75
2.3.2.6. Influência das impurezas da solução de cana de açúcar na cristalização da sacarose	76
2.3.2.7. Técnicas de cristalização do açúcar	83
2.3.2.8. Modelagem matemática da cristalização	94
2.4. UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS NO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO.....	96
2.4.1. <i>Vantagens do planejamento experimental</i>	96
2.4.2. <i>Metodologia do planejamento experimental</i>	97
2.4.3. <i>Planejamento fatorial 2^K</i>	99
2.4.4. <i>Pontos centrais</i>	101
2.4.5. <i>Pontos axiais</i>	102
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	103
3.1. TESTES DE CRISTALIZAÇÃO	103

3.1.1. <i>Materiais</i>	103
3.1.2. <i>Metodologias</i>	110
3.1.2.1. Preparo da suspensão alcoólica de açúcar	110
3.1.2.2. Preparo das soluções de contaminantes (Amido e Dextrana)	111
3.1.2.3. Preparo das soluções de açúcar	112
3.1.2.4. Cristalização por resfriamento	112
3.1.2.5. Cristalização por evaporação a vácuo.....	114
3.1.2.6. Afinação do açúcar	115
3.1.2.7. Centrifugação da massa cristalizada e secagem do açúcar	116
3.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR.....	117
3.2.1. <i>Resumos dos métodos</i>	117
3.2.1.1. Determinação de amido por espectrofotometria em açúcar	117
3.2.1.2. Determinação de cinzas condutimétricas em açúcar.....	118
3.2.1.3. Determinação da cor ICUMSA em açúcar	118
3.2.1.4. Determinação de dextrana por espectrofotometria em açúcar	119
3.2.1.5. Determinação de açúcares redutores em açúcar – Método Lane & Eynon ..	119
3.2.1.6. Determinação de polarização em açúcar.....	121
3.2.1.7. Determinação de resíduo insolúvel comparativo em açúcar	122
3.2.1.8. Determinação da turbidez Nefelométrica (NTU) em açúcar	123
3.2.1.9. Verificação de floco ácido em açúcar	123
3.2.1.10. Verificação de floco alcoólico em açúcar	123
3.3. DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE CRISTAIS.....	124
3.4. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	125
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO AÇÚCAR.....	127
4.1. ANÁLISE DA MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	127
4.2. ANÁLISE DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	128
4.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AÇÚCARES PRODUZIDOS NOS TESTES DE CRISTALIZAÇÃO.....	130
4.3.1. <i>Amido residual</i>	133
4.3.2. <i>Dextrana residual</i>	142
4.3.3. <i>Cinzas condutimétricas</i>	150
4.3.4. <i>Cor</i>	153
4.3.5. <i>Floco alcoólico</i>	158
4.3.6. <i>Polarização</i>	164
4.3.7. <i>Resíduo Insolúvel</i>	167
4.3.8. <i>Turbidez</i>	169
4.4. ANÁLISES DE AMIDO E DEXTRANA NOS AÇÚCARES PRODUZIDOS NOS TESTES DE AFINAÇÃO	175
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES – ANÁLISES DE MICROSCOPIA ÓPTICA DO AÇÚCAR	181
5.1. MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS RESPOSTAS ASPECTO E ESFERICIDADE	181
5.2. ANÁLISE DAS RESPOSTAS DA MICROSCOPIA EM RELAÇÃO AO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	183

5.2.1. Aspecto	183
5.2.1.1. Peneira 14	184
5.2.1.2. Peneira 18	187
5.2.1.3. Peneira 35	193
5.2.2. Esfericidade.....	197
5.2.2.1 Peneira 14	198
5.2.2.2. Peneira 18	204
5.2.2.3. Peneira 35	209
CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES - ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS DO AÇÚCAR .	213
6.1. CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA, TAMANHOS MÉDIOS, COEFICIENTES DE VARIAÇÃO E CURTOSE	213
6.2. VELOCIDADES DE CRESCIMENTO APARENTE DO CRISTAL (G), A MASSA DE CRISTAIS POR VOLUME DE SOLUÇÃO (C_s), TAXA DE NUCLEAÇÃO MÉDIA (dN/dt) E A VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO DE SACAROSE NO CRISTAL POR UNIDADE DE TEMPO E ÁREA (R_G)	219
6.3. ANÁLISE DAS RESPOSTAS DA GRANULOMETRIA EM RELAÇÃO AO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	221
6.3.1. Tamanho médio (L_m)	221
6.3.2. Coeficiente de variação ($C.V.$).....	227
6.3.3. Coeficiente de curtose	230
6.3.4. Taxa de nucleação média (dN/dt).....	233
6.3.5. Massa de cristais por volume de solução (C_s).....	237
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	241
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	245
GLOSSÁRIO.....	255
ANEXO I – ANOVAS DAS RESPOSTAS DOS EXPERIMENTOS DE CRISTALIZAÇÃO	259
A. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	259
A. 1. AMIDO RESIDUAL.....	259
A. 2. DEXTRANA RESIDUAL	260
A. 3. CINZAS CONDUTIMÉTRICAS.....	261
A. 4. COR.....	263
A. 5. FLOCO ALCOÓLICO	264
A. 6. POLARIZAÇÃO	265
A. 7. RESÍDUO INSOLÚVEL.....	267
A. 8. TURBIDEZ.....	267
B. ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	269
B. 1. TAMANHO MÉDIO (L_m).....	269
B. 2. COEFICIENTE DE VARIAÇÃO ($C.V.$).....	270
B. 3. COEFICIENTE DE CURTOSE.....	271
B. 4. VELOCIDADE DE APARENTE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS (G)	273

B. 5. TAXA DE NUCLEAÇÃO MÉDIA (DN/DT)	274
B. 6. VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO DA SACAROSE POR UNIDADE DE TEMPO E ÁREA (R_G)	275
B. 7. MASSA DE CRISTAIS POR VOLUME DE SOLUÇÃO (C_S).....	277
C. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ÓPTICA	278
C. 1. ASPECTO.....	278
C. 1. 1. <i>Peneira 14</i>	278
C. 1. 2. <i>Peneira 18</i>	279
C. 1. 3. <i>Peneira 35</i>	281
C. 2. ESFERICIDADE.....	282
C. 2. 1. <i>Peneira 14</i>	282
C. 2. 2. <i>Peneira 18</i>	283
C. 2. 3. <i>Peneira 35</i>	285
ANEXO II – ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	287
ANEXO III – FOTOS DAS ANÁLISES DE MICROSCOPIA ÓPTICA	294

CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos

O Brasil é, atualmente, o maior produtor e exportador mundial de açúcar, sendo responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo (MAPA, 2014). Na safra 13/14, foram produzidas, aproximadamente, 38 milhões de toneladas (CONAB, 2014), e a previsão esperada é atingir um aumento de produção de 3,25%, até a safra 2018/19 (MAPA, 2014).

A produção brasileira de açúcar, tal qual a área de cultivo da cana e a produção de álcool, está dividida por regiões: Norte/Nordeste e Centro/Sul. O Centro/Sul (São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás e Mato Grosso do Sul) produz cerca de 90% do açúcar do Brasil, sendo São Paulo o estado com maior representatividade, em torno de 23 milhões de toneladas de açúcar produzidas por safra. A área de cultivo do estado, segundo o MAPA (2014), representa 66,3% da área total cultivada no Centro/Sul.

Em 2007, o Governo Estadual Paulista criou o Protocolo de Cooperação Agroambiental, que prevê a eliminação da queima da palha de cana até 2014, em áreas cuja declividade é menor que 12%, e a eliminação total dessa prática em 2017, independentemente da declividade existente, além de outras medidas que visam consolidar o desenvolvimento sustentável da indústria canavieira.

No entanto, quando a cana-de-açúcar deixar de ser queimada, alguns componentes da planta que ficavam no campo com a queima passarão a entrar no processo em maiores quantidades. Dentre todos esses componentes da planta, podem ser citadas com grande importância as folhas verdes e as pontas das variedades, que detêm grandes quantidades de amido.

O amido, além de ser um dos itens classificatórios do açúcar, é dificilmente removido do processo, e em altas concentrações pode interferir negativamente na produção de açúcar. Se o conteúdo de amido na cana de açúcar for aproximadamente 400ppm em material seco (Brix), o conteúdo de amido no açúcar será de aproximadamente 150ppm ou mais (OLIVEIRA et al, 2007). Durante o refino do açúcar, tais concentrações de amido podem causar problemas durante o processo de filtração ou, até mesmo, contribuir para um processo de cristalização de baixa qualidade. Além disso, o co-precipitado de amido pode causar uma turbidez visível durante a dissolução do açúcar em água, o que seria um grave problema para

a indústria de refrigerantes, por exemplo. Altos níveis de amido presentes na cana de açúcar poderão também reduzir o rendimento do processo de cristalização (OLIVEIRA et al, 2007).

Outro ponto relevante que pode ser citado, com o aumento da colheita mecanizada de cana crua (98% de cana picada em relação a cana inteira), será maior a área de exposição da cana à contaminação dos microrganismos responsáveis pela formação de dextrana.

A presença de dextrana no processo de produção de açúcar ocasiona perda de sacarose, alterações dos cristais, aumento da viscosidade nos xaropes e dificuldades na cristalização da sacarose (OLIVEIRA et al, 2002). A dextrana, quando presente em nível de 300ppm, causa distorção na polarização do açúcar bruto, propiciando problemas no refino do açúcar. Indústrias que usam açúcar contaminado com dextrana em seus produtos podem apresentar problemas de qualidade, como encolhimento de balas, fraturas em tabletes de açúcar e turbidez em bebidas (VANE, 1981).

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

Atualmente, a cristalização por evaporação a vácuo (cozimento) é a mais antiga e empregada no processo de produção de açúcar no Brasil. No entanto, ela apresenta desvantagens, como a presença de cristais aglomerados, dificuldade de controle de aparecimento de cristais, inclusão de mel nos cristais, falsos cristais, entre outros.

A literatura (VACCARI et al., 2005; MANTELATTO, 2005 e MERHEB, 2009) indica que o emprego da cristalização por resfriamento controlado da sacarose, resulta em cristais melhor formados e com menor quantidade de impurezas presentes. Esses autores realizaram estudos da cinética de resfriamento da sacarose de cana de açúcar e de beterraba visando a remoção de impurezas dos cristais finais. Foram variadas as concentrações, as purezas das soluções e as rampas de resfriamento.

Merheb (2009) sugere a aplicação da cristalização por resfriamento através do emprego da rampa cúbica, como forma de diminuir a contaminação nos cristais de açúcar. A

remoção de impurezas no trabalho realizado foi de 96% na cor do açúcar final (361 UI) em relação ao xarope original (10.100 UI), enquanto que na linear, a redução da cor foi de 95% no açúcar final (453 UI) em relação ao xarope original (8.600 UI).

Tendo em vista o estudo dos contaminantes dextrana e amido provenientes de uma colheita de cana crua, e o impacto desses na qualidade do açúcar, este presente trabalho estudou a aplicação da técnica de cristalização por resfriamento controlado por rampa cúbica (MERHEB, 2009), para verificar o comportamento e a contaminação do açúcar. Foram também realizados experimentos equivalentes aos do resfriamento, mas com a aplicação da cristalização por evaporação a vácuo, para efeito de comparação.

1. 1. Descrição das divisões do trabalho

O presente trabalho foi realizado no Centro de Tecnologia Canaveira (CTC), em Piracicaba, e no Departamento de Engenharia Química da UFSCar, em São Carlos (Figura 1. 1).

Figura 1. 1 - Foto do Centro de Tecnologia Canaveira em Piracicaba e da entrada da UFSCar em São Carlos.



O CTC foi criado em 1969, em uma iniciativa de um grupo de usinas da região de Piracicaba, a 160 km da capital paulista, com o objetivo de investir no desenvolvimento de variedades mais produtivas e agregar qualidade à produção de açúcar e álcool. Em 2004, entrou em uma nova era: foi reestruturado com o objetivo de se tornar o principal centro mundial de desenvolvimento e integração de tecnologias disruptivas da indústria sucroenergética, capaz de vencer o desafio de dobrar, de maneira economicamente sustentável, a taxa de inovação do setor (CTC, 2013).

As atividades desenvolvidas no CTC foram: experimentos de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo, análises físico-químicas dos açúcares utilizados e produzidos nos experimentos e análises granulométricas.

No departamento de engenharia química da UFSCar foram realizadas as análises de microscopia óptica, as apresentações do plano inicial, do exame de acompanhamento da tese do doutorado, a qualificação e as disciplinas obrigatórias.

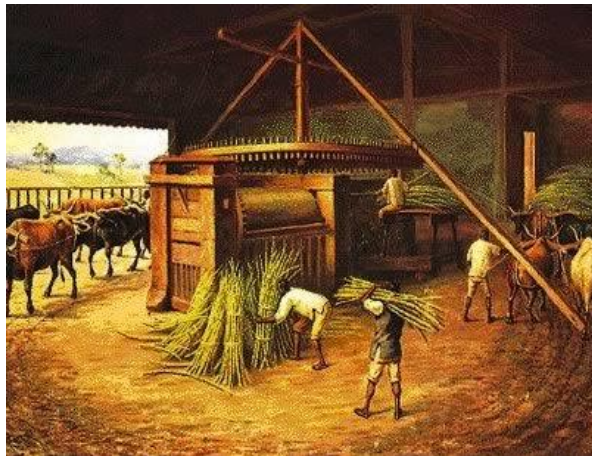
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1. Cana-de-açúcar

2.1.1. História da cana-de-açúcar no Brasil

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil por Martim Affonso de Souza, durante o período colonial (1532). Ele trouxe a primeira muda de cana ao Brasil e iniciou seu cultivo na Capitania de São Vicente, onde ele próprio construiu o primeiro engenho de açúcar. Mas foi no Nordeste, principalmente nas Capitanias de Pernambuco e da Bahia, que os engenhos de açúcar se multiplicaram (UDOP, 2013).

Figura 2. 1 - Engenho de açúcar (HISTÓRIA BRASILEIRA, 2013).



Após 50 anos da chegada da cana-de-açúcar ao Brasil, o país passou a monopolizar a produção mundial açúcar. As regiões produtoras, especialmente as cidades de Salvador e Olinda prosperaram rapidamente.

Em 1630 os holandeses invadiram o Brasil permanecendo em Pernambuco até 1654, quando foram expulsos. Para diminuir a dependência do açúcar brasileiro, os holandeses iniciaram a produção açucareira no Caribe e mais tarde os próprios ingleses e franceses fizeram o mesmo em suas colônias, acabando com o monopólio do açúcar brasileiro. Mesmo assim, no período do Brasil Império de (1500-1822) a renda obtida pelo comércio do açúcar atingiu quase duas vezes à do ouro e quase cinco vezes à de todos os outros produtos agrícolas juntos, tais como café, algodão, madeiras, etc.

Em plena revolução industrial, o uso de novas máquinas, técnicas e equipamentos possibilitaram às novas indústrias tanto de beterraba, como de cana, um novo patamar tecnológico de produção e eficiência, impossível de ser atingido pelos engenhos tradicionais que persistiam, ainda que agonizantes. Somente na metade do século XIX é que medidas para reverter essa situação começaram a ser tomadas no Brasil.

Em 1857 foi elaborado um programa de modernização da produção de açúcar pelo imperador Dom Pedro II. Assim surgiram os Engenhos Centrais, que deveriam somente moer a cana e processar o açúcar, ficando o cultivo por conta dos fornecedores. Nessa época, Cuba liderava a produção mundial de açúcar de cana com 25% do total e o Brasil contribuía com apenas 5% desse total (2.640.000 toneladas) em 1874.

No entanto, o desconhecimento dos novos equipamentos, a falta de interesse dos fornecedores, que preferiam produzir aguardente ou mesmo açúcar pelos velhos métodos, e outras dificuldades contribuiu para a derrocada dos Engenhos Centrais. Os próprios fornecedores dos equipamentos acabaram por adquiri-los e montar suas indústrias de processamento de açúcar. A maioria das novas indústrias estava no Nordeste e em São Paulo e passaram a ser chamadas de "usinas de açúcar" (Figura 2. 2).

Figura 2. 2 - Foto ilustrativa das primeiras Usinas de açúcar.



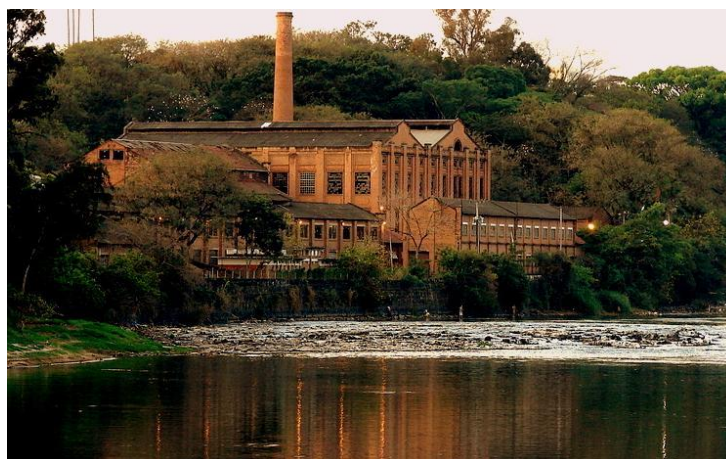
A 1ª Grande Guerra, iniciada em 1914, devastou a indústria de açúcar europeia e provocou um aumento do preço do produto no mercado mundial e incentivou a construção de novas usinas no Brasil, notadamente em São Paulo, onde muitos fazendeiros de café desejavam diversificar seu perfil de produção.

Com a abolição da escravatura, o governo brasileiro incentivou a vinda dos imigrantes italianos para suprir a mão-de-obra necessária às fazendas de café, no interior paulista, já que o país vivia a “euforia” do café (70% da produção mundial de café era brasileira). No entanto, com o passar do tempo, esses imigrantes adquiriram terras, e grande parte optou pela produção de aguardentes a partir da cana, e assim inúmeros engenhos se formaram, concentrando-se nas regiões de Campinas, Itu, Moji-Guaçu, Piracicaba e Ribeirão Preto.

Na virada do século, Piracicaba, cuja região possuía três dos maiores Engenhos Centrais do estado e usinas de porte (

Figura 2. 3), rapidamente se tornou o maior centro produtor de açúcar de São Paulo. A partir da década de 10, impulsionados pelo crescimento da economia paulista, os engenhos de aguardente foram rapidamente se transformando em usinas de açúcar, dando origem aos grupos produtores mais tradicionais do estado na atualidade.

Figura 2. 3 - Engenho central de Piracicaba, localizado às margens do Rio Piracicaba, tombado como patrimônio histórico e cultural em 11 de agosto de 1989, pelo CODEPAC.



Essa expansão da produção também ocorria no Nordeste, concentrada em Pernambuco e Alagoas. As usinas nordestinas eram responsáveis por toda a exportação brasileira e ainda complementavam a demanda dos estados do sul. A produção do Nordeste somada à de Campos, no norte fluminense, e a rápida expansão das usinas paulistas acenavam para um risco eminente: a superprodução. Para controlar a produção surgiu o IAA (Instituto do Açúcar e Alcool), criado pelo governo Vargas em 1933. O IAA adotou o regime de cotas,

que atribuía a cada usina uma quantidade de cana a ser moída, a produção de açúcar e também a de álcool.

Por ocasião da 2ª Guerra Mundial, com o risco representado pelos submarinos alemães à navegação na costa brasileira, as usinas paulistas reivindicaram o aumento da produção para que não houvesse o desabastecimento dos Estados do sul. A solicitação foi aceita e nos dez anos subsequentes os paulistas multiplicaram por quase seis vezes sua produção. No início da década de 50, São Paulo ultrapassou a produção do Nordeste, quebrando uma hegemonia de mais de 400 anos.

Desde a 2ª Guerra Mundial, os esforços da indústria açucareira brasileira se concentraram na multiplicação da capacidade produtiva. As constantes alterações na cotação do açúcar no mercado internacional e os equipamentos obsoletos forçaram uma mudança de atitude para a manutenção da rentabilidade. Coube à COPERSUCAR – cooperativa dos produtores de açúcar do estado de São Paulo, formada em 1959 por mais de uma centena de produtores paulistas para a defesa de seus preços de comercialização - a iniciativa de buscar novas tecnologias para o setor.

A indústria açucareira da Austrália e a África do Sul representavam o modelo de modernidade desejada. Do país africano vieram vários equipamentos modernos. Na agricultura, a busca por novas variedades de cana mais produtivas e mais resistentes às pragas e doenças, iniciada em 1926, por ocasião da infestação dos canaviais pelo mosaico, foi também intensificada e teve início o controle biológico de pragas. Entidades como COPERSUCAR, o IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) e o IAA-Planalçucar foram responsáveis por esses avanços. Esse período de renovação culminou com a elevação dos preços do açúcar no mercado internacional que atingiram a marca histórica de mais de US\$ 1000.00 a tonelada. Com os recursos decorrentes desse aumento de preço foi criado pelo IAA o Funproçucar que financiou em 1973 a modernização das indústrias e a maioria das usinas foi totalmente remodelada. Esses fatos foram de importância fundamental para o próprio Brasil enfrentar as crises do petróleo que se seguiram a partir de 1973, através do Proálcool (Figura 2. 4).

Figura 2. 4 - Manchetes de jornais na época do Proálcool.



O Proálcool foi um programa de incentivo à produção e uso do álcool como combustível em substituição à gasolina, criado em 1975. Esse programa alavancou o desenvolvimento de novas regiões produtoras como o Paraná, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Em menos de cinco anos a produção de pouco mais de 300 milhões de litros ultrapassou a cifra de 11 bilhões de litros, caracterizando o Proálcool como o maior programa de energia renovável já estabelecido em termos mundiais, economizando mais de US\$ 30 bilhões em divisas.

No final da década de 70, apareceram os adoçantes sintéticos, com amplas campanhas publicitárias, para concorrer com o açúcar. Paralelamente nos EUA, o principal mercado consumidor de açúcar, desenvolveu-se a produção de xaropes de frutose, obtidos a partir do milho, para uso industrial, substituindo o açúcar em alimentos e refrigerantes. No início da década de 80, o xarope de frutose ocupou mais de 50% do mercado que originalmente era do açúcar.

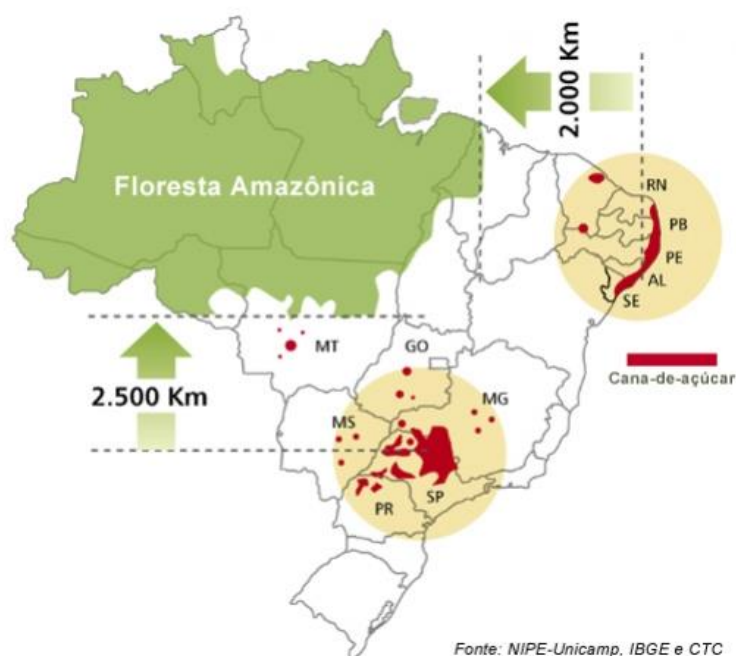
Apesar das dificuldades, da globalização e da rápida mudança de paradigmas a que foi submetida, a indústria açucareira brasileira continuou em expansão. Sua produção no final do milênio chegou a 300.000.000 de toneladas de cana moída/ano em pouco mais de 300 unidades produtoras; 17 milhões de toneladas de açúcar e 13 bilhões de litros de álcool.

Atualmente, o Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, com previsão, para a safra 2014/2015, de moagem de 659,10 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, gerando 38,25 milhões de toneladas de açúcar e 27,62 bilhões de litros de etanol, numa área estimada em 9.098,03 milhões de hectares

(CONAB, 2014). O mapa abaixo mostra em vermelho as áreas onde se concentram as plantações e usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade (Figura 2. 5).

O Brasil deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008. Para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas. O etanol também conta com projeções positivas e a expectativa é que em 2019, sejam produzidos 58,8 bilhões de litros de etanol (MAPA, 2013).

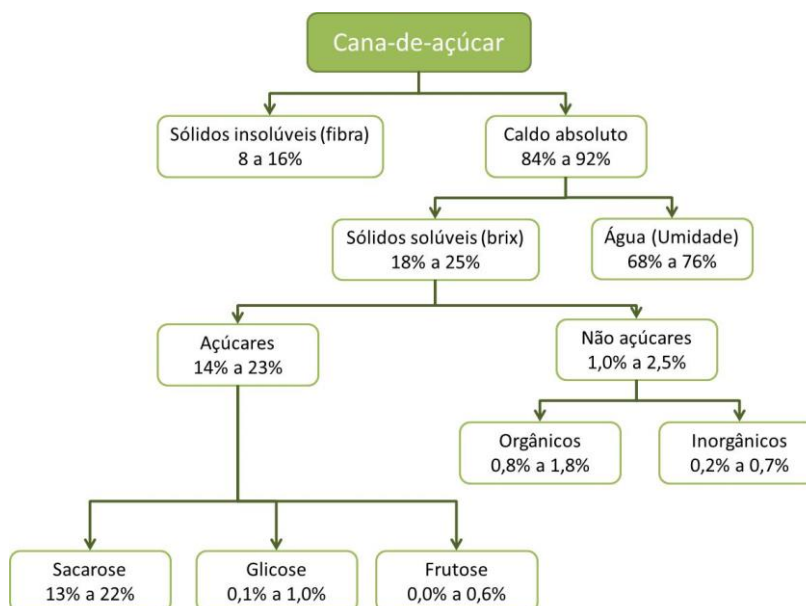
Figura 2. 5 - Área cultivada com cana-de-açúcar (UNICA, 2014).



2.1.2. Composição e indicadores industriais da qualidade da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea perene, cuja as características varietais definem o número de colmos por planta, a altura e o diâmetro do colmo, o comprimento e a largura das folhas, a arquitetura da parte aérea e a composição química da planta, sendo a expressão destes caracteres muito influenciados pelo clima, pelo manejo e pelas práticas culturais utilizadas. A composição química da cana contém sólidos insolúveis (fibra) e solúveis (caldo); estes, por sua vez são constituídos de compostos orgânicos e inorgânicos (Figura 2. 6).

Figura 2. 6 - Composição química da cana-de-açúcar (Santos & Borém, 2013).



A qualidade da matéria-prima é muito importante para a indústria, pois afeta diretamente o potencial de produção de açúcar e etanol. Para que efeitos indesejados sejam evitados no processo, o monitoramento da qualidade da cana deve ser realizado (GARCIA, 2012). Os indicadores da qualidade da matéria-prima seguem na Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1 - Principais indicadores de qualidade da cana-de-açúcar (Santos & Borém, 2013).

Indicadores de qualidade	Valores recomendados
Pol	>14
Pureza	>85%
ART	>15%
AR	<0,8%
Fibra	11 a 13%
Tempo de queima/corte	<35h para corte manual
Impureza mineral	<5Kg/t cana
Contaminação	<5,0 x 10 ⁵ UFC/ml no caldo
Teor de álcool no caldo	<0,6% ou <0,4% Brix
Acidez sulfúrica	<0,80
Dextrana	<500 ppm/Brix
Amido	<500 ppm/Brix
Broca	<1,0%
Palhiço na cana	<5,0%
Ácido aconítico	<1500 ppm/Brix

A qualidade da cana-de-açúcar entregue a indústria é influenciada, principalmente pelos fatores: cultivares, o estágio de maturação, as impurezas minerais e vegetais, a ação dos microrganismos, a sanidade do canavial, o corte, a colheita e o carregamento.

O conceito de cultivar foi oficialmente adotado no XIII Congresso de Horticultura, realizado em Londres (1952), com o objetivo de distinguir as variedades cultivadas das de ocorrência natural (SCHMIDT, 2009). Entre as características desejáveis dos cultivares de cana-de-açúcar encontram-se: alto potencial produtivo, alto teor de sacarose, alta capacidade de perfilhamento, talos médio-grossos a grossos longos, internódios longos, hábito de crescimento ereto, não alojamento de detritos, não florescimento excessivo, ausência de espinhos na bainha da folha, ausência de divisões nos talos, menor espalhamento da gema e tolerância às principais pragas e doenças (GARCIA, 2012).

O processo de maturação da cana-de-açúcar (estágio de maturação) envolve a formação de açúcares nas folhas e seu deslocamento e armazenamento no colmo, que se dá a partir da base do colmo para o seu ápice e da parte externa para a interna. O índice de maturação da cana (IM) é calculado pela razão dos teores de Brix do ápice do colmo e da base do colmo. Quando a concentração de sacarose é uniforme ao longo do colmo, diz-se que a cana chegou ao estado de maturação completa, IM de 0,85 a 1,00, e pode ser colhida (SANTOS & BORÉM, 2013).

Durante o período de crescimento e maturação da planta, a cana-de-açúcar pode vir a sofrer fissuras/rachaduras na estrutura da planta, causado por intempéries, ou lesões por pragas e doenças. Esse estado da planta, por estar submetido a ação de microrganismos de origem microbiana, leva a deterioração da cultura, diminuição da sacarose, aumento dos açúcares redutores e gomas, e consequente perda na produtividade da indústria (DINARDO-MIRANDA et al, 2008).

O corte, a colheita e o carregamento da cana são importantes fatores responsáveis pela qualidade da matéria-prima, pois devido à diversidade desses sistemas, pode ocorrer o favorecimento das contaminações microbiológicas, com consequente degradação de açúcares e aumento das perdas na indústria (SANTOS & BORÉM, 2013).

2.1.3. Colheita de cana e os impactos na indústria

Até início da década de 70, a colheita de cana-de-açúcar no Brasil era realizada de forma manual, e utilizada a queima dos canaviais, para evitar que animais peçonhentos prejudicassem os trabalhadores e que as folhas das plantas os cortassem.

As queimadas de cana continuaram e a introdução das primeiras colhedoras automotrizes para a colheita de cana-de-açúcar inteira em escala comercial deu-se no Estado de São Paulo em 1973, estendendo-se a seguir ao Rio de Janeiro e Alagoas. Nos anos 80 foi introduzido pela usina São Martinho uma colhedeira de cana picada, em sua versão MF-201, mas devido aos inúmeros problemas mecânicos foi abandonada e a usina retornou ao corte manual nesse período (NEVES, 2003).

Na década de 90, a COPERSUCAR desenvolveu um protótipo de uma cortadora de cana inteira de duas linhas (

Figura 2. 7), baseado no modelo da colhedora tipo “Soldado” produzido na Louisiana/USA, para ser testado em cana-de-açúcar nas condições dos canaviais nacionais.

Figura 2. 7 - Cortadora COPERSUCAR em Teste de Campo (NEVES, 2003).



Foram realizados testes com a colhedora durante 9 safras (no período de 1990 a 1998) em unidades cooperadas ao CTC (Centro de Tecnologia COPERSUCAR). A conclusão da equipe técnica do CTC foi que a Cortadora trabalhava com resultados satisfatórios em cana crua, com produtividade até 70 t.ha^{-1} , com canas eretas e em terreno com até 8% de declividade, e que a máquina não era indicada para o corte de cana queimada. Na época, estes

dados da eficiência do protótipo, limitaram o universo de utilização do equipamento em 18,5% da área de cana comercial das unidades então cooperadas (600.000 ha).

Em 1995 a Austoft em parceria com Engeagro produziram as colhedoras de cana picada E8000 (pneus), que foi a primeira máquina desenvolvida para a colheita de cana sem queimar, Brastoft 7000 (pneus) e 7700 (esteiras) com a tecnologia Austoft. Em 1996 a Austoft e em 1999 a Brastoft foram incorporadas ao grupo Case, e mais tarde foi adquirida pelo grupo italiano Fiat-New Holland, embora mantenha ainda o nome fantasia Case em suas colhedoras. A Cameco, no Brasil desde 1995, sendo incorporada pela John Deere em 2000, lançou a colhedora CH 2500 B de cana picada, com um sistema de limpeza de cana melhorado (NEVES, 2003).

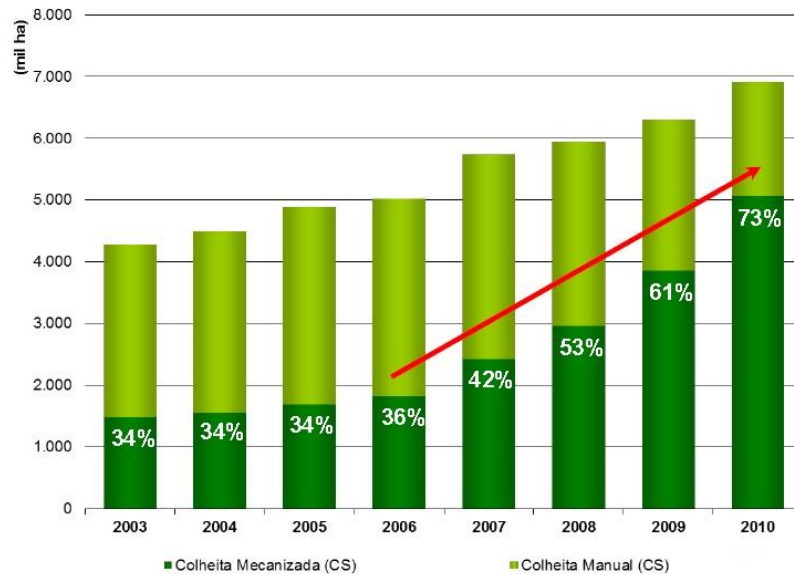
Podem ser encontrados os seguintes tipos corte e colheita de cana no Brasil:

- Cana queimada e colhida inteira manualmente
- Cana queimada e colhida inteira mecanicamente
- Cana queimada e colhida picada mecanicamente
- Cana crua e colhida inteira manualmente
- Cana crua e colhida inteira mecanicamente
- Cana crua e colhida picada mecanicamente

A área cultivada com cana-de-açúcar, que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2014/15 no Brasil, será de aproximadamente 9.098,03 mil hectares (CONAB, 2014). São Paulo permanece como o maior produtor com 51,43% (4.678,8 mil hectares) da área plantada, seguido por Goiás com 9,85% (896,06 mil hectares), Minas Gerais com 8,8% (800,91 mil hectares), Mato Grosso do Sul com 7,63% (693,77 mil hectares), Paraná com 7,07% (642,98 mil hectares), Alagoas com 4,41% (401,34 mil hectares) e Pernambuco com 2,89% (263,03 mil hectares). Estes sete estados são responsáveis por 92,07% da produção nacional. Os demais estados produtores possuem áreas menores, com representações abaixo de 3% (CONAB, 2014).

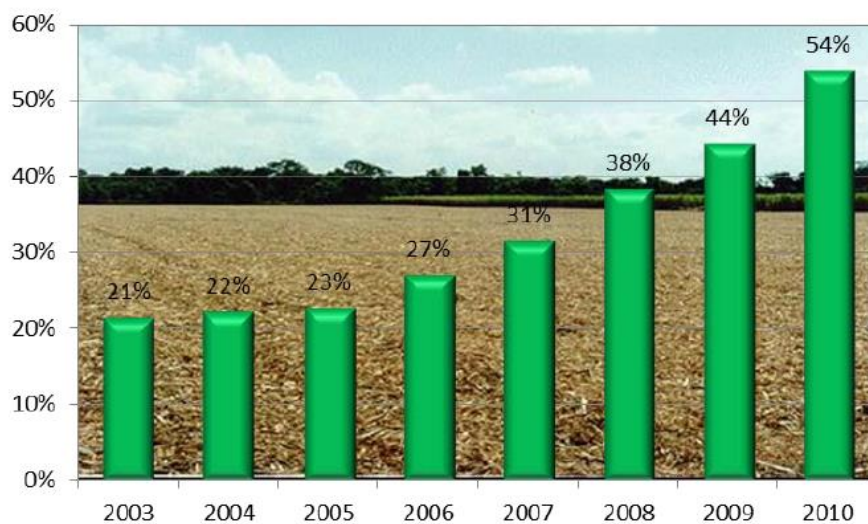
As colheitas mecanizada e manual, referentes a região Centro/Sul (São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás e Mato Grosso do Sul) distribuem-se segundo a Figura 2. 8.

Figura 2. 8 - Colheita mecanizada e manual de cana-de-açúcar na região Centro/Sul no Brasil na safra 10/11 (Paes, 2011).



Segundo a Figura 2. 8 observa-se que ocorre um aumento da colheita mecanizada a partir de 2007, que se deve parte ao Protocolo de Cooperação Agroambiental, criado pelo Governo Estadual Paulista nesse ano. Esse documento prevê a eliminação da queima da cana até 2014, em áreas cuja declividade é menor que 12%, e a eliminação total dessa prática em 2017, independentemente da declividade existente. A evolução da colheita de cana crua no Centro/Sul, de 2003 a 2010, segue na Figura 2. 9.

Figura 2. 9 - Evolução da colheita de cana-de-açúcar crua na região Centro/Sul no Brasil na safra 10/11 (Paes, 2011).



A razão para impedir a queima da cana é principalmente ambiental, sendo um dos pontos mais críticos as emissões de gases do efeito estufa na atmosfera, principalmente o gás carbônico (CO₂), o monóxido de carbono (CO), o óxido nitroso (N₂O) e o metano (CH₄), além da poluição do ar atmosférico pela fumaça e fuligem. As queimadas no Estado de São Paulo, por ocorrerem principalmente durante a estação seca de abril a novembro, coincidindo com o período de baixas precipitações e piores condições de dispersão da fumaça e de partículas da fuligem, agravam seus efeitos sobre a qualidade do ar, provocando transtornos pela sujeira nas residências domésticas e causando doenças dermatológicas, cardiovasculares e respiratórias na população devido à poluição atmosférica (CULTIVAR, 2013).

A colheita mecanizada de cana crua tem resolvido os problemas relacionados à mão-de-obra e a poluição ambiental, mas introduziu outro, que é a menor qualidade da matéria-prima entregue ao processamento industrial, devido à maior incidência de impurezas vegetais e minerais (NEVES, 2003). Essas impurezas, como folhas, ponteiros, raízes, rizomas, panículas e ervas daninhas, podem implicar em maiores teores de amido, compostos fenólicos, ácido aconítico e minerais, o que para a produção de açúcar e etanol prejudicam a qualidade do produto final, além de aumentar os custos de processamento (SANTOS & BORÉM, 2013).

Além disso, as impurezas minerais que acompanham a cana na colheita são foco de contaminação bacteriana, que contribuem para a formação de ácidos, a redução da pureza e o aumento da dextrana na cana, além de prejudicar a qualidade do açúcar na fermentação.

O Centro de Tecnologia Canavieira realizou nas safras 10/11 e 11/12, em três unidades cooperadas de produção de açúcar branco, um mapeamento do processo de produção de açúcar, em relação aos principais indicadores da qualidade da matéria-prima, quando o processamento da cana crua é inserido na produção. De todos os resultados obtidos, podem ser citadas com importância, as impurezas amido e dextrana, que entraram no processo em quantidades maiores que as recomendadas (<500 ppm/Brix) e foram reduzidas, somente após a etapa de cozimento, sendo que em alguns casos, o açúcar produzido não foi enquadrado em todos os parâmetros de qualidade (MERHEB et al, 2011).

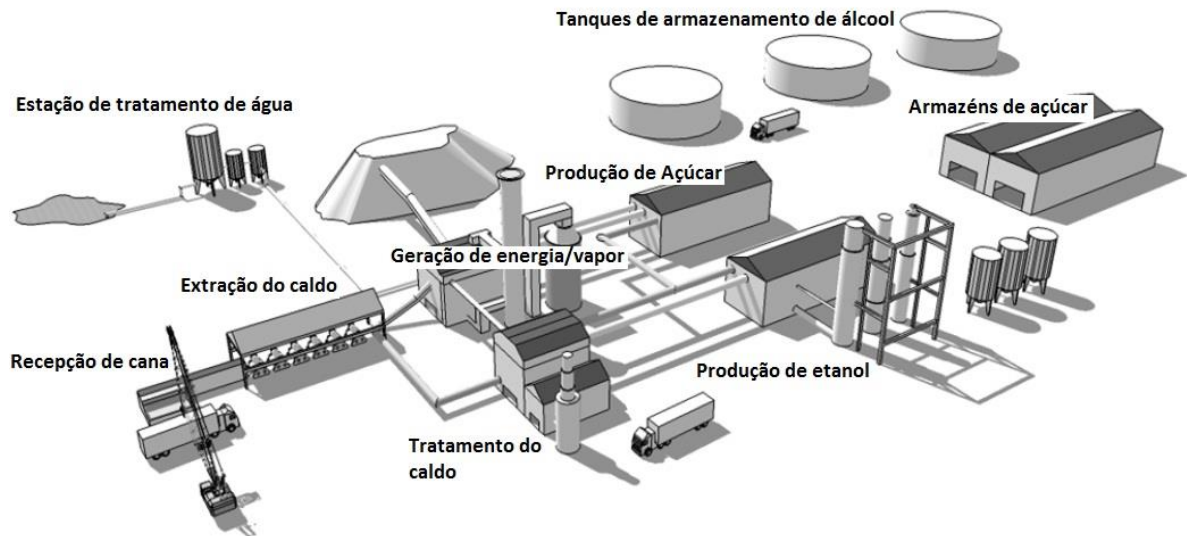
2.2. Influência das impurezas dextrana e amido no processo de produção de açúcar

Serão descritos nesse item: o processo de produção de açúcar, o comportamento das impurezas dextrana e amido nesse processo, as estruturas dessas impurezas e do açúcar e a interação dessas com o açúcar.

2.2.1. Processo de produção de açúcar

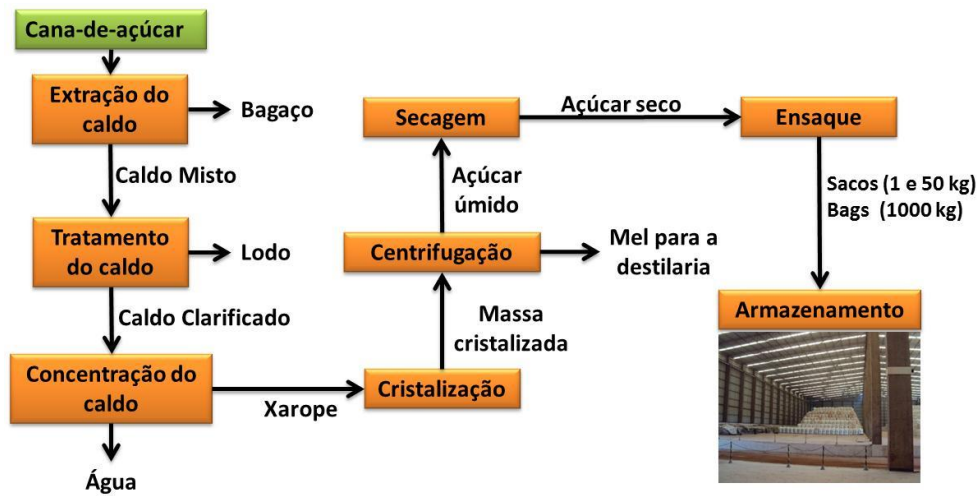
O processo industrial de produção de açúcar, etanol e energia é composto pelos seguintes setores: recepção de cana, extração do caldo, tratamento do caldo, produção de açúcar, produção de etanol, geração de energia/vapor, estação de tratamento de água, tanques de armazenamento de álcool e armazéns de açúcar (Figura 2. 10).

Figura 2. 10 - Layout fabril de produção de açúcar, etanol e energia (PECEGE, 2011).



Como o foco do presente trabalho está na produção de açúcar cristal branco, serão descritas as etapas envolvidas nesse processo (Figura 2. 11).

Figura 2. 11 - Etapas de produção de açúcar cristal branco.



a) Recepção da matéria-prima

No Brasil, o transporte da cana até a usina é predominantemente do tipo rodoviário, com o emprego de caminhões que carregam cana inteira ou picada em toletes de 20 cm a 25 cm (Figura 2. 12). Os caminhões são pesados antes e após o descarregamento, obtendo-se o peso real da cana pela diferença entre as duas medidas. Algumas cargas são aleatoriamente selecionadas e amostradas, para posterior determinação, em laboratório, do teor de sacarose na matéria-prima. O objetivo da pesagem é possibilitar o controle agrícola, o pagamento do transporte, o controle de moagem, o cálculo do rendimento industrial e, juntamente com o teor de sacarose na cana, efetuar o pagamento da mesma (MERHEB, 2009).

Figura 2. 12 - Transporte rodoviário de cana-de-açúcar: (A) Transporte de cana inteira e (B) Transporte de cana picada e descarregamento da Usina.



A cana é descarregada em mesas alimentadoras que irão preparar a matéria-prima para a extração do caldo. Nessa etapa, a cana passa por um sistema de limpeza com água ou a seco, e após é picada e desfibrada.

b) Extração do caldo

Os sistemas de extração de caldo de cana-de-açúcar mais utilizados são a moagem e a difusão (Figura 2. 13).

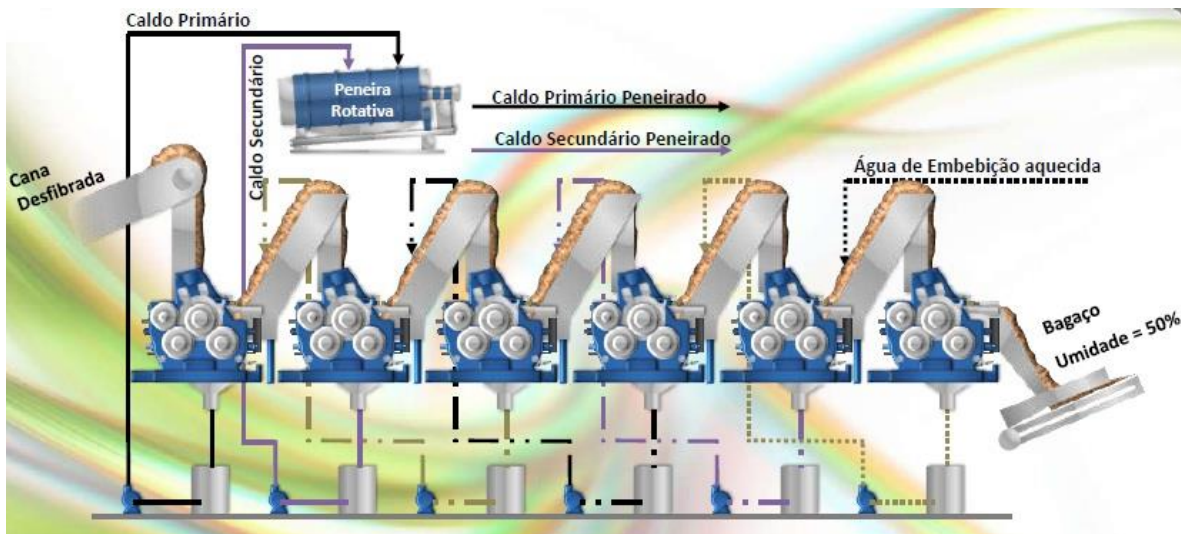
Figura 2. 13 - Sistema de extração de caldo de cana: (A) Moenda e (B) Difusor.



A moagem (Figura 2. 14) é um processo de extração de caldo, onde a cana após ter sido desfibrada passa pelos ternos, que são rolos de esmagamento e compressão.

Os caldos extraídos do 1º terno e do 2º terno, chamados de caldos primários e secundários são encaminhados a uma peneira rotativa para separação de fibra e bagacilhos, e, geralmente, são dirigidos à fábrica de açúcar. Nos ternos seguintes continua-se a extração, com uma corrente de água aquecida, chamada de embebição, em fluxo contrário a entrada de bagaço, para aumentar a extração dos açúcares. Esse caldo final obtido é chamado de caldo misto, e após ser peneirado é também, geralmente dirigido a fábrica de produção de álcool. O bagaço produzido nessa etapa é usado como combustível nas caldeiras (AMARAL, 2006 e JESUS, 2004).

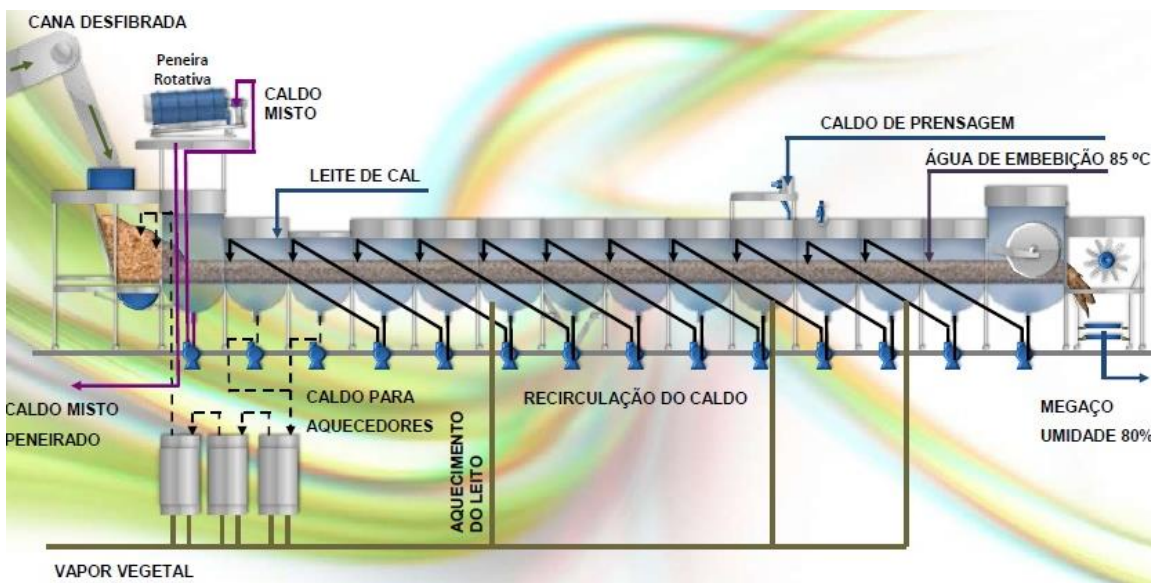
Figura 2. 14 - Fluxograma de extração de caldo nos ternos da moenda (DEDINI, 2011).



O outro processo de extração da sacarose da cana é por difusão (Figura 2. 15), que é pouco utilizado no Brasil. A diferença básica entre os dois processos reside na maneira de separar o caldo da fibra. Nesta separação, o difusor realiza duas operações:

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

Figura 2. 15 - Fluxograma de extração de caldo no difusor (DEDINI, 2011).

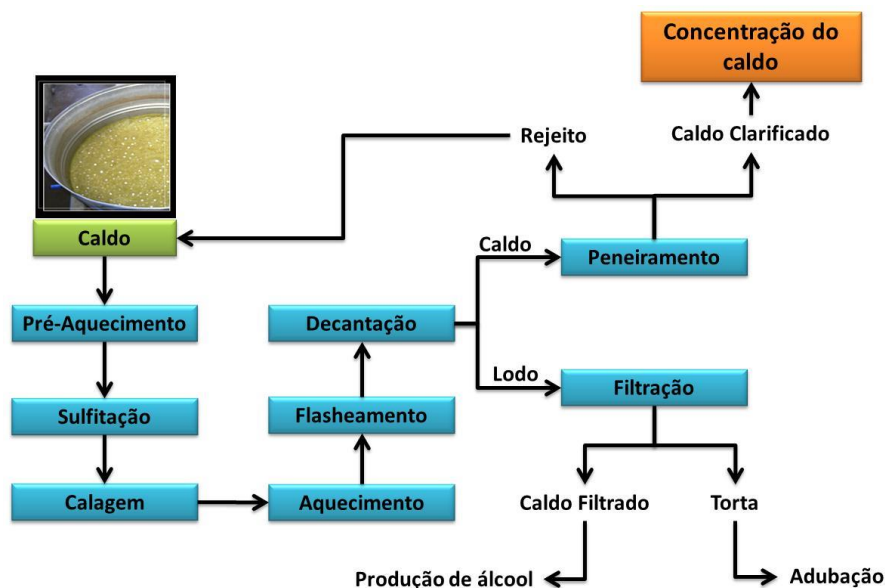


Quando comparados os dois sistemas de extração, podem ser citadas vantagens e desvantagens da utilização para a indústria, no entanto para a produção de açúcar branco, a principal vantagem da utilização da moagem, é que ela extrai menos componentes vegetais da cana, como por exemplo, compostos fenólicos (DEDINI, 2011), que poderão aumentar a cor do caldo, aumentando a cor do açúcar.

c) Tratamento do caldo

O caldo de cana obtido no processo de extração apresenta quantidade e qualidade variáveis de impurezas, que podem ser solúveis ou insolúveis. Para que o caldo seja utilizado na produção de açúcar, ele deve passar por algumas etapas de tratamento (Figura 2. 16).

Figura 2. 16 - Etapas do tratamento do caldo para produção de açúcar cristal branco (MERHEB, 2011).



Após ser peneirado, para a remoção de impurezas grossas, o caldo passa pelas etapas de remoção das impurezas menores que podem ser solúveis, coloidais ou insolúveis. Essas etapas, descritas na Figura 2. 16, visam principalmente a coagulação, a floculação e a precipitação dessas impurezas, que serão eliminadas por sedimentação após a etapa de decantação. Ao final do tratamento, o caldo clarificado é enviado para o setor de concentração.

d) Concentração do caldo clarificado

O caldo clarificado obtido nos decantadores é submetido a um processo de concentração através da eliminação da água presente. O sistema de evaporação é constituído de pré-evaporadores e evaporadores de múltiplo efeito (Figura 2. 17).

Nos evaporadores em múltiplo efeito concorrente, o vapor gerado na caixa de evaporação precedente é utilizado como fonte de aquecimento para a caixa posterior (JESUS, 2004).

Figura 2. 17 - Sistema de pré-evaporadores e evaporadores.



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

e) Cristalização

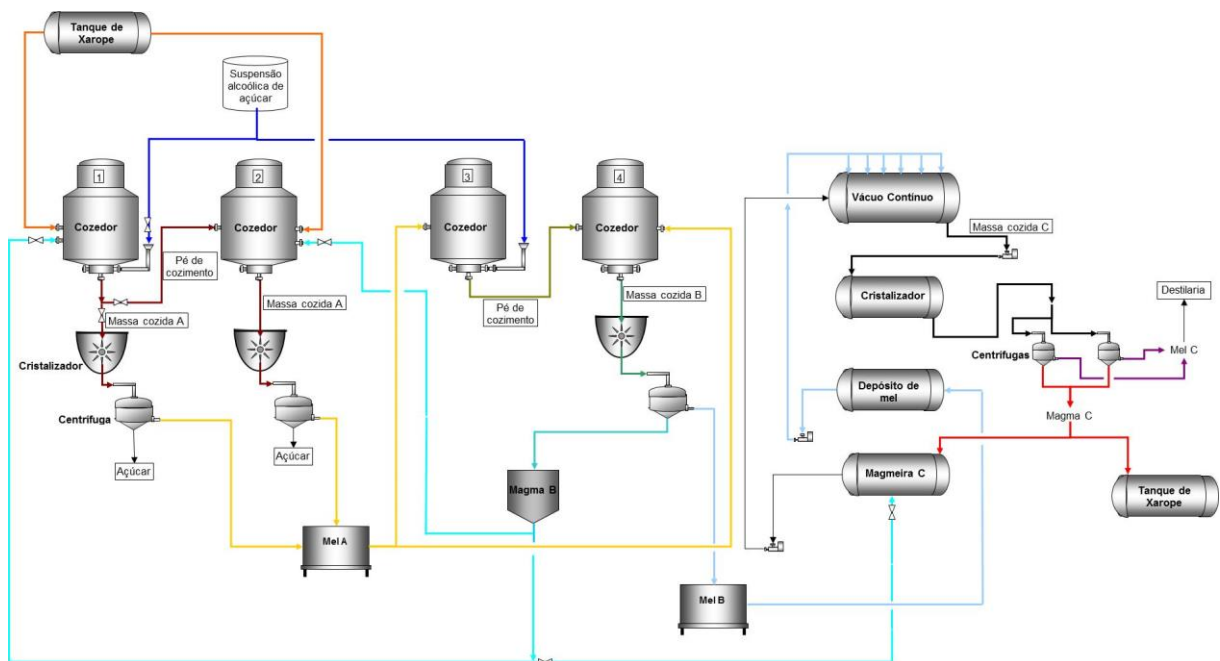
O xarope produzido na etapa de evaporação é concentrado em equipamentos denominados cozedores (Figura 2. 19), os quais são semelhantes aos evaporadores, mas se diferem por trabalharem individualmente sob vácuo e de forma descontínua.

No cozedor, o xarope é concentrado sob vácuo até atingir o grau de supersaturação de 1,1 a 1,2. Logo após, a solução supersaturada é semeada com núcleos cristalinos. A batelada é mantida alimentada com xarope ou mel até que os cristais de açúcar

atingam o tamanho desejado. A mistura de xarope, mel e cristais no final do cozimento é chamada de massa cozida.

O sistema de cozimento pode apresentar até 3 tipos de massa cozida: Massa A, que dará origem ao açúcar de consumo; Massa B, utilizada como pé-de-cristalização; e a Massa C, que poderá ser utilizada para enriquecer o xarope/mel de alimentação dos cozedores.

Figura 2. 18 - Sistema de cozimento de 3 massas (MERHEB, 2011).



A massa A é comumente obtida do xarope concentrado sob vácuo, semeado com o pé-de-cristalização (mistura de cristais com tamanho médio de 0,3 mm e mel B) e alimentado com xarope proveniente da evaporação. Terminada a batelada alimentada, essa massa cozida passa pelo “aperto final”, que é a etapa do cozimento onde apenas ocorre o fornecimento de calor sob vácuo, aumentando-se a concentração da solução. Após essa etapa, a massa A é descarregada nos chamados cristalizadores (tanques em forma de U, dotados de agitadores), onde irá ocorrer o resfriamento lento, geralmente com auxílio de água ou ar, que visam recuperar parte da sacarose ainda dissolvida no mel, pois pelo resfriamento haverá deposição da sacarose nos cristais existentes, aumentando o tamanho dos mesmos (Figura 2. 19). Finalizada esta etapa a massa A é centrifugada, separando o açúcar de consumo do Mel A (MERHEB, 2009).

Figura 2. 19 - Sistema de cristalização por evaporação a vácuo: (A) Cozedores e (B) Cristalizadores horizontais.



A massa B é comumente obtida do mel A concentrado sob vácuo, semeado com suspensão alcoólica de açúcar (mistura de cristais com 0,022 mm de tamanho médio e álcool anidro) e alimentado com mel A. Os cristais crescem até aproximadamente 0,3 mm nessa massa, a qual também passará pelo “aperto final”, será descarregada em outros cristalizadores horizontais para Massa B e centrifugada, para separação do magma B (mistura de cristais com tamanho médio de 0,3 mm com um pouco de mel B) do mel B. O magma B será utilizado como pé-de-cristalização para os cozedores de massa A, e o mel B alimentará os cozedores de massa C (MERHEB, 2009).

A massa C é comumente obtida do mel B concentrado sob vácuo, semeado com magma B e alimentado com mel B. Finalizada a batelada alimentada, essa massa também passará pelo “aperto final”, será descarregada em cristalizadores horizontais, e centrifugada para separação do magma C do mel C. O magma C poderá ser utilizado para enriquecimento do xarope de alimentação dos cozedores de massa A, e o mel C para a fabricação de álcool (MERHEB, 2009).

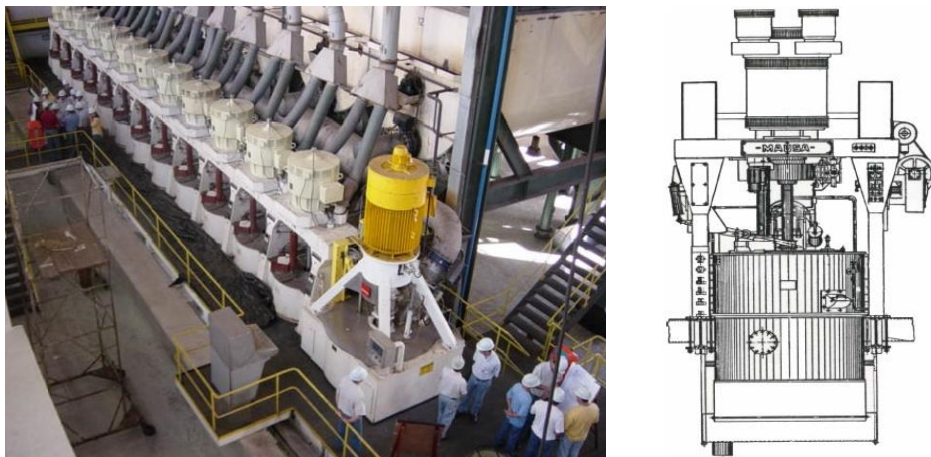
Há muitas Usinas que trabalham apenas com duas massas A e B. Nesses casos, no final da centrifugação da massa B, o mel B é encaminhado para a fabricação de álcool, no lugar do mel C (MERHEB, 2009).

f) Centrifugação do açúcar

A massa cozida A resfriada segue para o setor de centrifugação, e é descarregada nas centrífugas descontínuas (Figura 2. 20). Essas são constituídas por um cesto perfurado, fixado a um eixo e acionado por um motor que o gira a alta velocidade. A ação da força centrífuga faz com que o mel atravesse as perfurações da tela do cesto, ficando retido

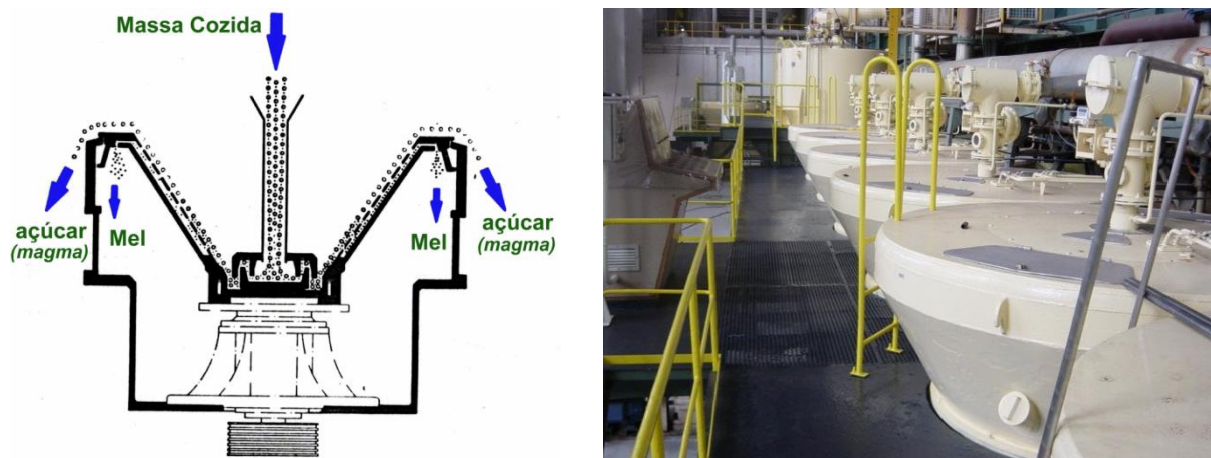
em seu interior somente os cristais de sacarose. O processo se completa pela lavagem do açúcar com água e vapor, ainda no interior do cesto. O açúcar então é descarregado em esteiras e segue para o setor de secagem, pois apresenta alto teor de umidade (0,5% a 2%), bem como temperatura elevada (65-95°C), devido à lavagem com vapor. O mel A removido é coletado em um tanque e retorna aos cozedores.

Figura 2. 20 - Centrífugas descontínuas.



As massas cozidas B e C são centrifugadas em centrífugas contínuas (Figura 2. 21). A separação centrífuga ocorre no cesto cônico, sobre as telas para filtração. Com a subida da massa sobre a tela, os méis são separados dos cristais de açúcar.

Figura 2. 21 - Centrífugas contínuas (PAULINO, 2003).



g) Secagem

Essa etapa consiste na secagem e no resfriamento do açúcar produzido. É realizada em secadores rotativos, que são tambores metálicos, que através do qual passa um fluxo de ar, podendo ser classificados em convencionais (Figura 2. 22), adiabáticos (Figura 2. 23) ou de exaustão central (Figura 2. 24).

Figura 2. 22 - Secador rotativo convencional (PAULINO, 2003).

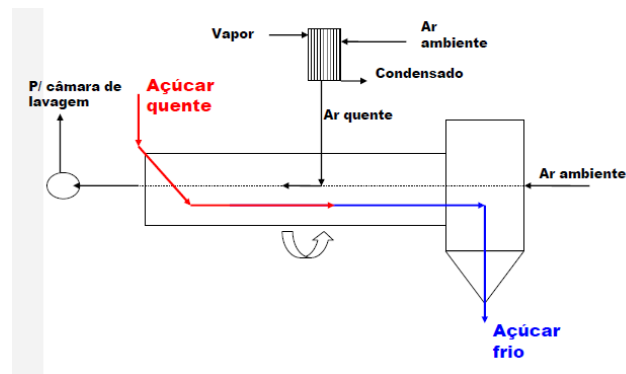


Figura 2. 23 - Secador rotativo com resfriador adiabático (PAULINO, 2003).

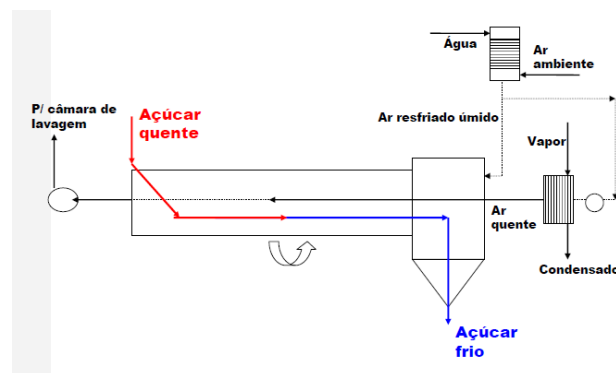
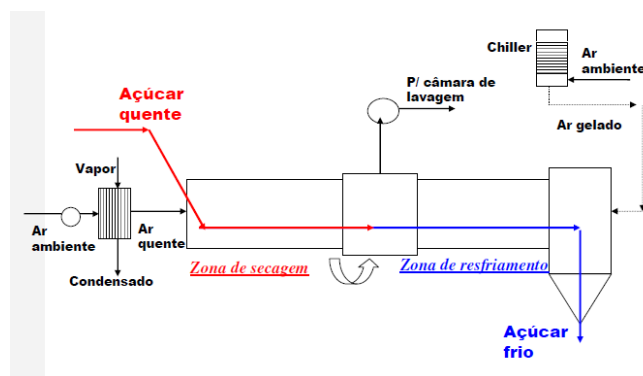


Figura 2. 24 - Secador rotativo com exaustor central e chiller (PAULINO, 2003).



Ao deixar o secador, com uma temperatura entre 35° e 40°C e umidade na faixa de 0,03% a 0,04%, o açúcar está pronto para ser enviado ao ensaque. O ar que passa pelo secador arrasta consigo uma pequena quantidade de pó de açúcar, sendo, portanto necessária a lavagem desse ar para recuperação do açúcar arrastado, retornando-o posteriormente ao processo.

h) Ensaque, pesagem e armazenamento do açúcar

Após secagem, o açúcar é recolhido a uma moega com fundo afunilado, que o despeja de forma descontínua, diretamente no saco localizado em cima de uma balança, realizando, portanto, a operação de ensaque e pesagem. Máquinas de costura industriais realizam o fechamento do saco, que está pronto para a armazenagem. O açúcar é armazenado em sacos de 1 kg e 50 kg, bags de 1000 kg e a granel em locais previamente determinados, facilitando o controle de qualidade.

Figura 2. 25 - Ensaque de bags e armazenamento a granel (PAULINO, 2003).



2.2.2. Comportamento das impurezas dextrana e amido no processo de produção de açúcar

2.2.2.1. Dextrana

A dextrana pode ser inserida no processo, juntamente com a entrada da cana, devido à possibilidade de sua produção pela contaminação microbiana por *Leuconostoc mesenteroides* no campo, pós-colheita, transporte e espera pré-processamento; ou ser formada durante o processo, devido as condições sanitárias deficientes (CLARKE, 2000).

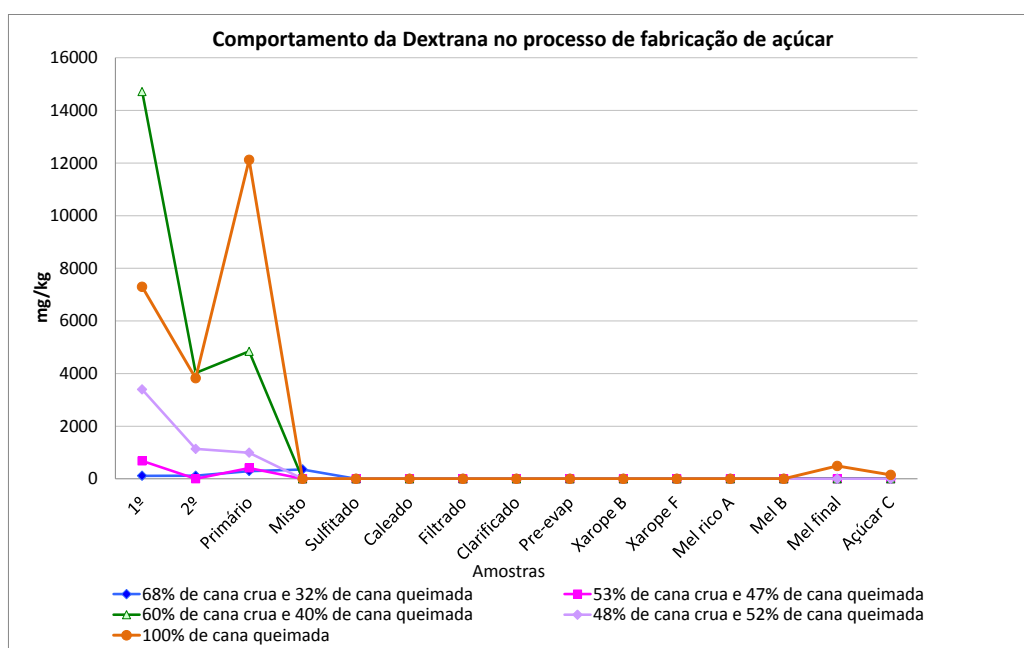
Em relação a cana crua ou queimada, a cana queimada pode apresentar valores iniciais de dextrana superiores aos da cana crua, devido a presença de fissuras em sua casca e a inativação das polifenoloxidasas. No entanto, a cana crua picada pode apresentar valores superiores de dextrana no caso da colheita mecanizada, o que gera uma maior área de exposição para contaminação (COSTA NEGRO, 1999).

A contaminação também pode ocorrer durante o processo de produção e/ou refino do açúcar, devido a condições precárias de higiene. Nesse caso, pode haver a formação de aglomerados ou grãos de dextrana (e outros polissacarídeos) e microorganismos, conhecidos como “canjica”, principalmente em trocadores de calor (COSTA NEGRO, 1999).

Na unidade industrial, os locais onde há uma maior possibilidade de contaminação são: na recepção da cana, haja vista que a água de lavagem pode conter uma pequena fração de sacarose lixiviada, e é, por questões ambientais, recirculada; na moagem, o tanque onde o caldo é coletado, bem como as bombas que o circulam e nas telas das peneiras. É válido destacar que qualquer equipamento, tubulação ou válvula que se encontre antes da etapa de calagem é passível de contaminação e produção de dextrana, dado que o caldo está em condição de baixo Brix e temperatura amena. Além disso, como o calor atua como agente inibidor do microrganismo, após a evaporação torna-se menor o desenvolvimento microbiano. Tal crescimento pode voltar a ocorrer apenas nas centrífugas, na água de lavagem do coletor de pó do secador ou em qualquer outro ponto onde haja uma solução com baixo Brix e temperatura (CLARKE, 2000).

O mapeamento de processo realizado pelo CTC (MERHEB et al, 2011) em uma das Usinas associadas, participantes do projeto para identificar o comportamento da dextrana, pode ser visto na Figura 2. 26. Foram realizados 5 dias de coletas de caldos, xaropes, méis e açúcares no decorrer da safra. Esses dias foram identificados pelas porcentagens de cana crua e queimada do processo.

Figura 2. 26 - Comportamento da dextrana no processo de produção de açúcar. Legenda: 1º (caldo do 1º terno); 2º (caldo do 2º terno); Primário (tanque de caldo do 1º terno); Misto (caldo misto); Sulfitado (caldo sulfitado); Caleado (caldo caleado); Filtrado (caldo filtrado); Clarificado (Caldo clarificado); Pre-evap (caldo pré-evaporado); Xarope B (Xarope bruto); Xarope F (xarope filtrado); Mel rico A (mel A); Mel B; Mel final (mel da caixa de mel para a destilaria) e Açúcar C (açúcar cristal) (MERHEB et al, 2011).



No processo de produção de açúcar, os efeitos deletérios causados pela presença de dextrana estão relacionados a viscosidade da solução, polarização e filtrabilidade. A presença de dextrana pode causar uma leitura errônea de polarização, pois é uma molécula dextrorrotatória com rotação de $+200^\circ$, cerca de três vezes a rotação da sacarose ($+66,54^\circ$). Com isso, altas concentrações de dextrana podem alterar o valor da polarização, sendo que cada 1000 ppm de dextrana presente gera uma leitura 0,3º superior na polarização (KITCHEN, 1988).

A viscosidade resultante da presença de dextrana está diretamente ligada a sua polidispersividade, sendo que quanto mais linear a molécula, maior será sua influência sobre a viscosidade da solução. Além disso, a viscosidade aumenta proporcionalmente com a concentração de dextrana e seu peso molecular, sendo esse efeito observado sem a influência da temperatura. O aumento da viscosidade gera influência na fosfatação, clarificação, taxa de floculação e flotação dos coágulos. Também afeta a filtração, pois pela maior viscosidade

torna-se necessário um maior esforço na etapa, o que pode prejudicar a estrutura do equipamento (KITCHEN, 1988).

Na etapa de cristalização a presença de dextrana causa uma diminuição na velocidade de deposição e uma alteração na forma do cristal. Ocorre um alongamento no eixo-C, o qual é diretamente relacionado a concentração e peso molecular da dextrana. Tal alongamento se deve a uma adsorção preferencial da dextrana nos eixos A e B, fazendo com que o crescimento destes seja inibido. Com isso, o eixo C tem um crescimento com maior velocidade, fazendo com que o cristal tenha a forma de agulha, prejudicando a centrifugação, gerando um mel com maior pureza e, conseqüentemente, um menor rendimento de produção (KITCHEN, 1988, KHADDOUR et al, 2012).

Além desses fatores, a presença do microorganismo *Leuconostoc mesenteroides* é indesejável, pois além de consumir a sacarose e produzir a dextrana, aumenta a acidez titulável do caldo, através da produção de ácido láctico, acético e anidrido carbônico. Tal acidez titulável faz com que haja um maior consumo de cal na etapa de calagem para neutralização do caldo, implicando em um maior custo de produção (CUDDIHY et al, 2001).

De um modo geral, a presença de dextrana acarreta a queda do pol da cana (apesar de gerar um resultado fictício de maior polarização), da pureza, do pH e aumento do teor de açúcares redutores (principalmente frutose), pois a enzima quebra a molécula de sacarose, resultando em glicose – a qual é utilizada na produção de dextrana, e frutose- que permanece no caldo.

A quantidade de dextrana no açúcar apresenta-se como um parâmetro classificatório do produto. De acordo com as especificações para açúcar e etanol da COPERSUCAR (2014), para a safra 14/15, as quantidades máximas de dextrana nos açúcares tipos 3A, 3B são 150 mg/kg; tipos 1, 2A, 2AH, 2CF são de 100 mg/kg; e para os tipos VVHP A/B são 80 mg/kg. Os relatos de maior impacto da presença de dextrana no açúcar estão relacionados a viscosidade da solução e a cristalização da sacarose. Como exemplo, Vane (1981) cita o problema encontrado na produção de caramelos, na qual o açúcar com dextrana gera uma demora na fixação das “peças” de caramelo, o que, por sua vez, gera uma dificuldade do empacotamento. Apesar de não estar provado o mecanismo, acredita-se que a dextrana influência na microcristalização da sacarose nas balas duras em geral, o que faz com que se altere a reologia destas.

Na indústria de refrigerantes, o xarope feito a partir de um açúcar contaminado com dextrana apresentará maior viscosidade e turbidez. A viscosidade causa uma diminuição notada na filtrabilidade e a turbidez é indesejável neste tipo de produto. Já na indústria de bebidas alcoólicas, em especial aguardente, pode-se adicionar uma pequena quantidade de açúcar ao fim do processo, por uma questão sensorial. Como as dextranas são insolúveis em álcool, precipitam-se, formando flocos no fundo da garrafa. Apesar de serem atóxicos, são indesejáveis e podem até mesmo levar ao descarte do produto (FILHO et al, 2007).

Ainda em gelatinas, mousses e geleias, a adição do açúcar está relacionada ao corpo do produto. Desse modo, o aumento de viscosidade causado pela presença de dextrana atua prejudicando a consistências destes (TSANG & CLARKE, 1988).

2.2.2.2. Amido

O amido é inserido no processo com a cana-de-açúcar, uma vez que é sintetizado durante seu desenvolvimento. Na moagem o amido é extraído no caldo, tornando-se componente deste, juntamente com sacarose, água, sais e outros compostos.

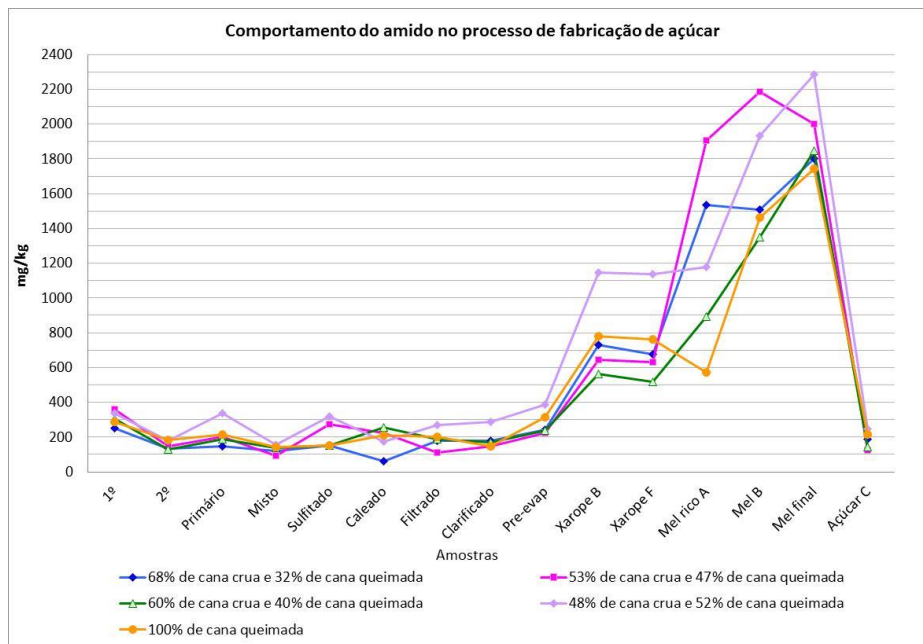
Como o amido está presente em maiores concentrações nas folhas, internódios e pontas da cana, dado as mesmas condições de plantio e variedade, o caldo extraído da cana crua picada apresentará maior porcentagem de amido, uma vez que esta é inserida no processo com uma maior quantidade de folhas e pontas (OLIVEIRA, 2007).

Durante a etapa de tratamento do caldo, também chamada de clarificação, o aquecimento permite que o amido presente no caldo seja solubilizado, gelatinizado e incorporado aos flocos contendo fosfato de cálcio e formados a partir da desestabilização coloidal e desnaturação das proteínas, a qual também ocorre pelo efeito da alta temperatura (EGGLESTON et al, 2002). Na etapa de pré-aquecimento do caldo, ocorre uma diminuição da concentração de amido, uma vez que a temperatura induz, através da gelificação dos grânulos, sua incrustação e floculação, mesmo sem a presença das moléculas de fosfato de cálcio. Também pode ocorrer a não gelificação de uma parcela do amido na etapa citada, o que faz com que essa impureza continue no processo, compondo o xarope e retardando a etapa de cristalização (FIGUEIRA, 2009).

No trabalho de mapeamento do processo realizado pelo CTC (MERHEB et al, 2011), pode-se acompanhar o comportamento do amido durante o processo de fabricação,

onde verifica-se que a etapa de clarificação pouco ou nada diminuiu a presença da impureza no processo. É também verificado nesse estudo do CTC, que na cristalização o amido ainda presente é parcialmente removido dos cristais, além de permanecer no mel, após centrifugação, como pode ser visto na Figura 2. 27. Segundo Hamerski (2009), a presença de amido nos cristais pode não ser apenas na superfície, e acarretar problemas posteriores, se este estiver ocluído.

Figura 2. 27 - Comportamento do amido no processo de produção de açúcar. Legenda: 1º (caldo do 1º terno); 2º (caldo do 2º terno); Primário (tanque de caldo do 1º terno); Misto (caldo misto); Sulfitado (caldo sulfitado); Caleado (caldo caleado); Filtrado (caldo filtrado); Clarificado (Caldo clarificado); Pre-evap (caldo pré-evaporado); Xarope B (xarope bruto); Xarope F (xarope filtrado); Mel rico A (mel A); Mel B; Mel final (mel da caixa de mel para a destilaria) e Açúcar C (açúcar cristal) (MERHEB et al, 2011).



Uma alternativa para a eliminação do amido do caldo durante o processo, no caso de concentrações muito elevadas é o emprego de alfa-amilase após a etapa de evaporação, através de sua adição no tanque de xarope (EGGLESTON et al, 2002).

O maior impacto da presença de amido em quantidades elevadas no açúcar bruto se relaciona com problemas no refino e filtrabilidade, além de atuar diminuindo sua pureza. Tanto na etapa de refino quanto na de preparo de xarope em indústrias de bebidas, faz-se uma solução de açúcar e água quente. Como o amido gelatiniza a 65 – 80°C (PARK et al,

1985), caso a temperatura da água atinja tal faixa de temperatura o amido presente irá gelatinizar, aumentando a viscosidade da solução e dificultando sua filtração.

Nas indústrias de refrigerante, caso o amido não seja totalmente eliminado, sua presença no produto final pode levar a formação de flocos, os quais são indesejáveis e podem levar a rejeição do produto. Em balas de goma, em estudo realizado por WALLY et al (2006), a utilização de amido como agente geleificante levou a um aumento da viscosidade da mistura e, ao invés de haver formação de gel houve cristalização, descaracterizando o produto final.

2.2.3. Estrutura das impurezas Dextrana e Amido

A dextrana e o amido são polissacarídeos provenientes de duas fontes na cana-de-açúcar: do metabolismo da planta (como o amido) e da ação de microrganismos (como a dextrana), sendo os polissacarídeos moléculas de cadeia longa, ramificadas ou lineares, compostas por mais de 10 unidades simples de açúcares, ligadas em definidas posições.

Como visto no item 2.2.2., a presença desses polissacarídeos nos caldos pode causar efeitos indesejáveis no processamento da cana-de-açúcar, resultando em perdas de sacarose. Seguem as estruturas moleculares e as propriedades físico-químicas desses polissacarídeos da cana-de-açúcar.

2.2.3.1. Dextrana

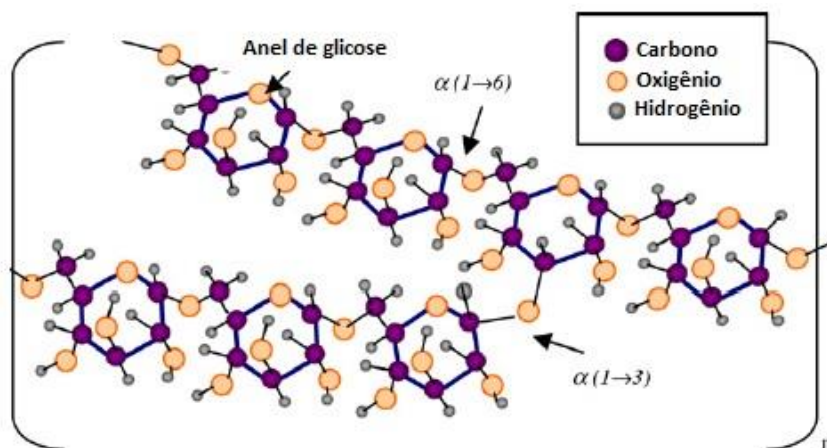
O termo dextrana foi utilizado pela primeira vez em 1874 por Scheiber, segundo Neely (1960), para designar certos polissacarídeos que apresentavam a característica de serem dextro-rotatórios (rotação ótica positiva), isolados de caldos açucarados de indústrias açucareiras europeias (QUEIRÓZ, 1987). Ele propôs a fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$, para a substância isolada, atualmente conhecida como $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Dextranas são polímeros homólogos de D-glucopiranosil, contendo ligações α -(1 \rightarrow 6), usualmente formadas pela ação da enzima dextrana-sacarase sobre a sacarose (IRMRIE & TILBURY, 1972; ABDEL-RAHMAN et al, 2008). Esta atividade é largamente distribuída entre as bactérias de ácido láctico, especialmente entre as *Leuconostoc mesenteroides* e a *L. dextranicum*. Em escala comercial a dextrana é produzida pelo *Leuconostoc mesenteroides*.

A estrutura e as propriedades da dextrana variam de acordo com o organismo, condições de cultivo da cana, pH, concentração de sacarose, temperatura e aeração. Dextranas consistem em uma cadeia polimérica reta de ligações α -(1 \rightarrow 6), com algumas outras α -(1 \rightarrow 3) ou α -(1 \rightarrow 4), conectadas à unidades de glicose (Figura 2. 28). Do ponto de vista químico, a estrutura é semelhante a da amilose, com a diferença de que as dextranas têm algumas ramificações na cadeia do polímero que impedem o empilhamento, presente na estrutura da amilose (ABDEL-RAHMAN et al, 2008).

As ramificações, além de influenciarem diretamente na extensão da cadeia polimérica, atuam conjuntamente com a variação da massa molar média nas propriedades físico-químicas das dextranas, como viscosidade intrínseca, solubilidade em água e em soluções hidroalcoólicas e, conseqüentemente, nas características do seu precipitado (AQUINO & FRANCO, 2008).

Figura 2. 28 - Estrutura química da dextrana (ABDEL-RAHMAN et al, 2008)



A maioria das dextranas tem peso molecular na ordem de 10^5 a 10^7 , são solúveis: em água, em metil sulfóxido, em etileno glicol, e insolúveis em: metanol, etanol, isopropanol e acetona. São termicamente estáveis, podendo ser autoclavadas ou congeladas (AQUINO, 2009).

As dextranas são dextrogyras, com rotações específicas $[\alpha]_D^{20} > +199^\circ$, que podem interferir na leitura da polarização da solução, levando a um aumento da pol, já que são e muito solúveis em caldos ou xaropes de cana-de-açúcar (RAVNO & PURCHASE, 2005). No processo de produção de açúcar a presença de dextrana aumenta a viscosidade das soluções, diminui a filtrabilidade das soluções e das taxas de evaporação, aumenta a

elongação dos cristais (cristais tipo agulha), pelo alongamento da face c e inibição das faces p' e a, diminuir as velocidades de crescimento ou até mesmo inibir a cristalização, além de aumentar os tempos de lavagem da massa cozida e a perda de sacarose.

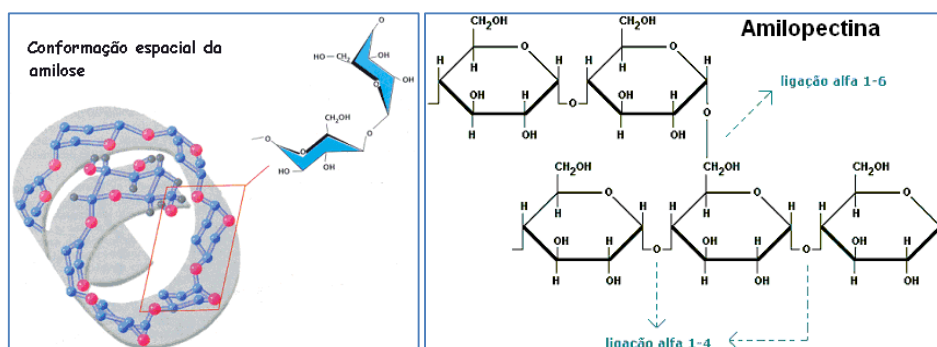
Foi observado por Edye (2004) e Rodrigues-Filho et al (2007) que a presença de dextrana nos cristais de açúcar também pode levar a formação de flocos alcoólicos em bebidas alcoólicas e refrigerantes. Estes precipitados podem ainda ser consequência de alterações estruturais nas dextranas por associação a íons metálicos (AQUINO & FRANCO, 2008).

2.2.3.2. Amido

O amido é um polissacarídeo de reserva na cana-de-açúcar. Encontrado em alta concentração no topo do colmo e nas folhas da cana-de-açúcar, a quantidade presente na cana varia de acordo com as condições climáticas de crescimento da planta, da variedade e do estágio de desenvolvimento. Formado nos plastídeos das plantas superiores, o amido é sintetizado nas folhas, onde serve como carboidrato de reserva temporário, acumulando-se nos cloroplastos durante o dia e servindo como fonte principal para a síntese de sacarose citosólica durante a noite (DENARDIN & SILVA, 2009).

Em relação a estrutura, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4), originando uma cadeia linear. A amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6), formando uma estrutura ramificada (Figura 2. 29). As proporções em que essas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas. Na cana-de-açúcar aparecem nas seguintes proporções: 19% de amilose e 81% de amilopectina (VIGNES, 1974).

Figura 2. 29 - Conformação espacial da amilose e estrutura química da amilopectina (SOUZA & NEVES, 2014).



Pesquisas atuais, sobre a relação existente entre a estrutura molecular do amido e seu comportamento em algumas propriedades físico-químicas, sugerem que diversas características estruturais, como teor de amilose, distribuição de comprimento de cadeias de amilopectina e grau de cristalinidade no grânulo, poderiam estar intimamente relacionadas aos eventos associados com a gelificação e retrogradação, tais como inchamento do grânulo, lixiviação de amilose e/ou amilopectina, perda da estrutura radial (birrefringência), supra-molecular (cristalinidade) e molecular e recristalização (DENARDIN & SILVA, 2009).

O amido é insolúvel em água fria e parcialmente solúvel em água quente. O amido de cana-de-açúcar tem temperatura de gelificação na faixa de 65- 80°C (PARK & SATO, 1982). A massa molecular da molécula de amido, de modo geral, pode variar 300.000 a 2.000.000 Da (CUDDIHY et al., 2006). Existe na cana-de-açúcar como grânulos semicristalinos que possuem tamanho de 1-10 μ m (VIGNES, 1974).

De acordo com Chen & Chou (1993), a fração de amilose, apesar de ser a responsável pelos efeitos deletérios no processamento, é preferencialmente removida durante este. A quantidade de amilose no caldo de cana varia de 20-49%, no açúcar bruto, de 20-33% e no açúcar refinado, de 12-14%.

Concentrações de amido acima de 400 ppm no caldo de cana podem resultar na produção de açúcar bruto com conteúdo de amido superior a 150 ppm (baseado em Brix) que causam problemas de filtração, baixa cristalização e menor rendimento de açúcar.

Açúcar com alto teor de amido pode resultar em soluções aquosas turvas o qual é inaceitável para muitas aplicações, especialmente em indústrias de bebidas não alcoólicas. De acordo com as especificações para açúcar e etanol da COPERSUCAR (2014), safra 14/15, a quantidade de amido apresenta-se como um parâmetro classificatório do açúcar, conforme citado. O fornecimento de açúcar bruto contendo mais que 150 ppm de amido (baseado em Brix) sofre penalidade em muitos países como a África do Sul e em geral tem menor preço (FIGUEIRA, 2009).

Schoonees (2006) sugere que a utilização de difusores produz um caldo com menor teor de amido, da mesma cana-de-açúcar, comparada com a extração por moenda. A autora indicou que a utilização de temperatura mais elevada no difusor assegurava a completa gelificação dos grânulos de amido e por consequência maior hidrólise pela enzima. No estudo da hidrólise de amido usando metodologia de superfície de resposta foi verificado que as

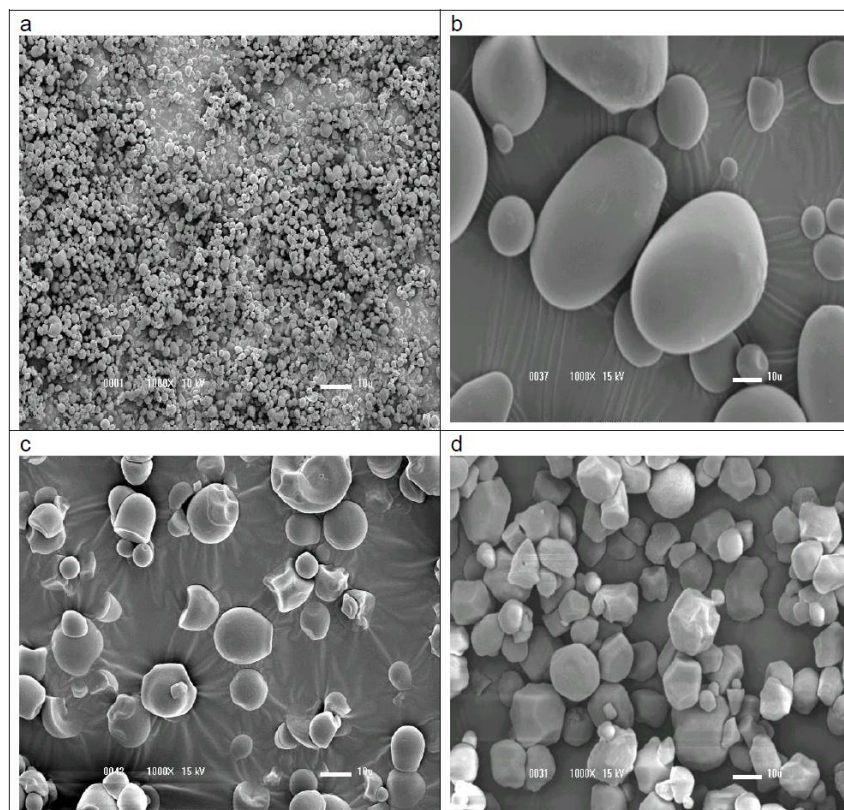
melhores condições para a atuação da α -amilase em amostras com alto teor de amido (>800ppm) foram °Brix baixo (25 °Brix) e pH baixo (pH~5,0). No entanto estas condições também favorecem a ação da invertase presente na cana-de-açúcar, embora alta temperatura possa ser usada para inativar a invertase da cana.

Amido de outras plantas

O amido de mandioca, de milho e de batata, contém, respectivamente 17% de amilose + 83% de amilopectina, 24% de amilose + 76% de amilopectina e 23% de amilose + 77% de amilopectina respectivamente (BEMILLER e WHISTLER,1996).

Na análise dos grânulos de amido por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2. 30, o amido de cana-de-açúcar apresentou forma esférica e diâmetro na faixa de 1-3 μ m. Os grânulos de amido de cana-de-açúcar, são cerca de 5 vezes menores que o amido de mandioca e 15-20 vezes menores que os grânulos de amido de batata.

Figura 2. 30 - Grânulos de amido de cana-de-açúcar (a), amido de batata (b), amido de mandioca (c) e amido de milho (d) (aumento 1000x) (FIGUEIRA, 2009).

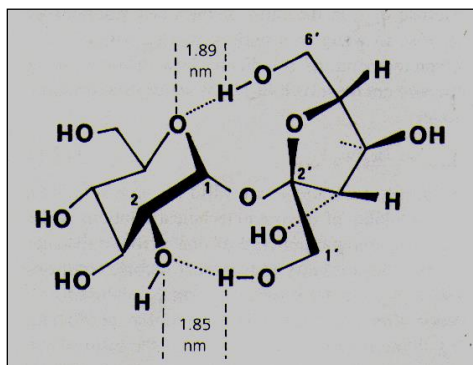


O método de determinação de amido em cana-de-açúcar adotado pelo CTC (Centro de Tecnologia COPERSUCAR) utiliza o amido de batata vendido comercialmente, para preparo da curva padrão. Figueira (2009) testou o método de determinação de amido em caldos de cana, com curvas padrões de amido de batata e de cana-de-açúcar, e verificou que estatisticamente não há diferença entre os valores de teor de amido nos caldos de cana-de-açúcar determinados com as duas curvas padrões, sendo possível, portanto realizar as análises de amido em caldos e em açúcares com as curvas padrões do amido de batata.

2.3. Açúcar

O nome científico do açúcar de cana ou da beterraba é sacarose, que é um di-holosídeo $C_{12}H_{22}O_{11}$ constituído por uma molécula de α -D-glicose e uma de β -D-frutose. A estrutura molecular da sacarose em água pode ser representada de acordo com a Figura 2. 31.

Figura 2. 31 - Representação esquemática da molécula de sacarose (POEL et al, 1998).



A molécula de sacarose contém oito grupos hidroxilas: dos quais três deles (MATHLOUTHI, 1984) podem formar pontes de hidrogênio intramolecular, os cinco grupos hidroxilas restantes podem formar pontes de hidrogênio intermolecular (ALLEN et al., 1974; AQUILANO et al. 1983; MANTOVANI et al., 1983; MANTELATTO, 2005), sendo esses últimos os responsáveis pela formação dos “clusters” que darão origem aos cristais no processo de cristalização ou pela solvatação no processo de dissolução (MERHEB, 2009).

2.3.1. Especificações do açúcar

Por ser um alimento é fundamental manter completa rastreabilidade na cadeia produtiva para garantir total segurança no uso do açúcar, qualquer que seja a utilização posterior. Para garantir um alto nível de qualidade do açúcar, é também de fundamental importância manter durante o processo de produção um controle rigoroso dos diversos itens da especificação do produto. Alguns dos diferentes tipos e/ou nomes comerciais de açúcares produzidos e ofertados no mercado (Tabela 2. 2) procuram seguir este princípio e, dentro deste contexto, são comentados, a seguir, os itens de qualidade considerados mais relevantes (OLIVEIRA et al, 2007).

Tabela 2. 2 - Tipos de açúcar e especificações (COPERSUCAR, 2014)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES		TIPOS DE AÇUCAR										
			Tipo 1	Tipo 2A/2AH	Tipo 2C	Tipo 2CF	Tipo 2D	Tipo 3A	Tipo 3B	Tipo 3C	VVHP A	VVHP B	VHP
Cor ICUMSA	UI	Max.	100	150	150	150	150	180	300	400	450	550	1200
Resíduos Insolúveis	1 a 10	Max.	5	5	9	5	-	9	9	-	-	-	-
Polarização	ºZ	-	≥99,8	≥99,7	≥99,7	≥99,7	≥99,7	≥99,7	≥99,7	≥99,5	≥99,6	≥99,5	99,00 a 99,49
Cinzas Condutimétricas	%	Max.	0,07	0,05	0,05	0,05	0,08	0,07	0,10	0,10	0,12	0,12	0,15
Dextrana	mg/kg	Max.	100	100	100	100	-	150	150	-	80	80	-
Amido	mg/kg	Max.	180	180	-	-	-	180	-	-	80	80	-
Turbidez	NTU	Max.	20	20	20	20	-	20	20	-	-	-	-
Floco Alcoólico	Abs. 420	-	-	-	≤0,120	≤0,120	-	-	-	-	-	-	-

Cor

Item de caracterização da qualidade do açúcar mede a maior ou menor capacidade de passagem da luz através de uma solução de açúcar na concentração de 50%, em um comprimento de onda definido (420 nm).

Na sua quase totalidade, a indústria alimentícia utiliza açúcares classificados com cor <45 UI, <100 UI, <150 UI, <200 UI, e menor que 400 UI (Tabela 2. 2), cuja escala ascendente indica visualmente um amarelecimento do cristal. Apesar de não se ter uma correlação direta em virtude da presença de outros componentes no açúcar, sempre se associa um açúcar de menor cor a uma melhor qualidade do produto (OLIVEIRA et al, 2007).

Resíduo Insolúvel

Item que caracteriza as partículas insolúveis presentes no açúcar, retidas em uma membrana de 8 µm e com seu teor expresso em mg/kg. São identificadas como: partículas minúsculas de bagaço, sílica, sais minerais, gomas, partículas magnetizáveis, açúcar carbonizado, etc.

O teor de insolúveis varia de 10 a 60 mg/kg nos diferentes tipos de açúcar e determinadas metodologias são também classificados através de um escala visual comparativa de 0 a 10. A presença destas partículas no produto acabado pode ser percebida sensorialmente pela língua (balas, doces, sorvete, comprimidos, etc.) ou visualmente (licores, refrigerante, isotônicos e líquidos transparentes), criando a imagem de um produto acabado de má qualidade ou até mesmo deteriorado (OLIVEIRA et al, 2007).

Polarização

Este item define a porcentagem de sacarose no açúcar, cujo valor para açúcar de consumo direto é sempre superior a 99,7%. É considerado um produto de elevadíssima pureza, similar até mesmo a alguns produtos farmacêuticos, uma vez que os 0,3% de “impurezas” presentes correspondem a glicose/frutose (0,04%), água (0,04%), sais minerais (0,05%), outros sacarídeos (0,04%), sendo o restante constituído pela pequena participação de polissacarídeos, amido, partículas sólidas minúsculas, compostos coloridos das células e da casca da cana, etc (OLIVEIRA et al, 2007).

Cinzas Condutimétricas

Representam a quantidade de compostos inorgânicos presentes na cana-de-açúcar e remanescente após incineração completa dos componentes orgânicos. Dentre os compostos inorgânicos tem-se os sais de potássio, sódio, cálcio, ferro, na forma de cloretos, sulfatos e carbonatos, além de silicatos e sulfitos (POEL et al., 1998). O teor de cinzas presentes no açúcar pode ser no máximo de 0,05% para açúcares brancos e 0,15% para açúcares que serão submetidos ao refino.

A determinação de cinzas pode ser realizada através de método condutimétrico ou gravimétrico. O método condutimétrico é o mais utilizado atualmente para determinações e leva em consideração que a água e a sacarose dissolvida são praticamente indissociáveis.

Desse modo, os compostos inorgânicos são os únicos componentes capazes de gerar uma condutividade mensurável, a qual, sob determinadas condições, é proporcional a concentração dos íons (POEL et al. , 1998). É válido destacar que os compostos insolúveis, tal como óxidos de ferro, sulfatos e carbonatos de cálcio não tem condutividade, não sendo registrados no método condutimétrico (COSTA, 2012).

Turbidez

A turbidez é causada pela presença de pequenas partículas em suspensão, formando uma névoa. Dentre os contaminantes que causam a turbidez, tem-se a argila coloidal, amido, dextrana, gomas, polissacarídeos, lipídeos, ceras, proteínas, silicatos, sulfatos, fosfatos, etc (COSTA, 2012).

Os componentes responsáveis pela turbidez estão naturalmente presentes na cana-de-açúcar, sendo inseridos no processo juntamente com o caldo.

Floco Alcoólico

O floco alcoólico é causado pela precipitação de polissacarídeos, dentre eles dextrana e amido, devido a sua insolubilidade em álcool. Tais polissacarídeos ficam oclusos no cristal de açúcar que, quando adicionado a bebidas alcoólicas, se solubiliza, promovendo o contato direto dos polissacarídeos com o álcool e, conseqüentemente, sua precipitação na forma de uma névoa branca (MOREL DU BOIL, 1997). O aparecimento de flocos (precipitados esponjosos, “fios de algodão”, etc.) principalmente em refrigerantes transparentes, causa a falsa impressão de produto deteriorado ou contaminado.

Estes flocos, originados pela presença de resíduos de polissacarídeos da cana, em nada afetam o produto acabado além do aspecto visual, são totalmente redissolvidos mediante ligeira agitação do frasco, e também podem voltar a se formar após 2-3 meses de vida de prateleira (OLIVEIRA et al, 2007).

2.3.2. Cristalização do açúcar

A cristalização é uma operação unitária de separação e purificação, onde partindo de um vapor, de um sólido fundido ou de solução, obtêm-se cristais de um dos componentes da mistura. O seu uso generalizado se deve provavelmente à forma pura e

atrativa de uma substância química sólida que pode ser obtida, a partir de soluções relativamente impuras, numa única etapa de processo (NÝVLT; HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).

O estudo desse trabalho de doutorado está focado na cristalização em solução, onde condições termodinâmicas levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais. Por vezes, as condições operacionais não permitem obter cristais 100% puros verificando-se a existência, nos cristais, de inclusões (impurezas) de moléculas que também têm grande afinidade para o soluto (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2009). Portanto, a etapa de cristalização deve ser muito bem controlada para que essas inclusões não ocorram.

A cristalização apoia-se em três conceitos: solubilidade, coeficiente de saturação e coeficiente de supersaturação. O primeiro relaciona-se com a massa de sacarose presente em determinada massa de água a certa temperatura. O segundo, quanto as impurezas em uma solução de sacarose afetam sua solubilidade e, por fim, o terceiro, o quanto uma solução está próxima a saturação (COSTA, 2012). Segue o detalhamento desses conceitos.

2.3.2.1. Solubilidade, saturação e supersaturação

Solubilidade é a capacidade de uma substância de se dissolver em outra, e esta no que diz respeito a dissolução de um sólido em um líquido é limitada, ou seja, existe um máximo de soluto que podemos dissolver em certa quantidade de um solvente. Quanto maior a solubilidade, maior o grau com que uma substância se dissolve em outra. A condição de solubilidade ou saturação pode ser experimentalmente determinada aquecendo uma suspensão e observando a temperatura (temperatura de saturação) em que os sólidos são completamente dissolvidos (SILVA, 2009 apud MERHEB, 2009).

A solubilidade da sacarose em água é extremamente dependente da temperatura (CLUGSTON, 1998; RODITI, 2005). As equações a seguir, são citadas por Poel et al. (1998), como as mais indicadas para o cálculo da solubilidade da sacarose pura em água. Onde T é a temperatura e w_s é a massa de sacarose em gramas dissolvidas em 100g de água.

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

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

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

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

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

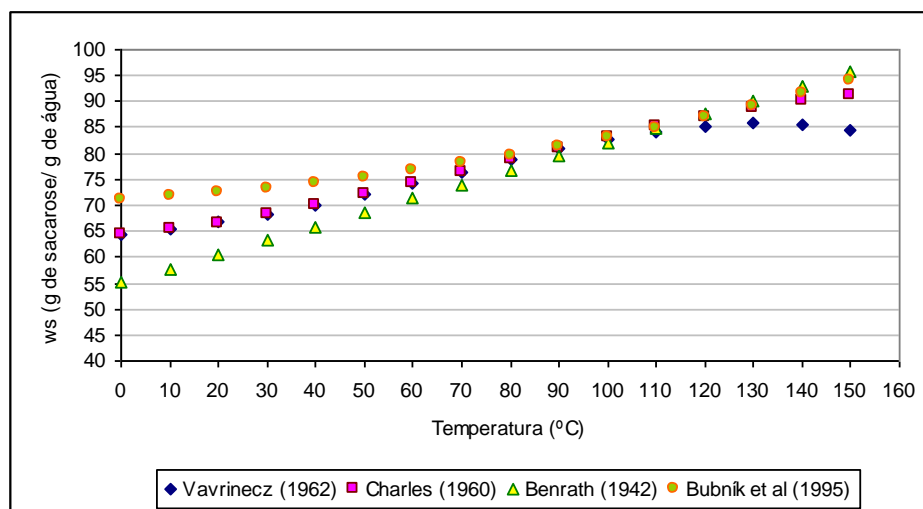
$$w_S = 94 - 0,27 \cdot (144 - T) \quad (2.3)$$

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

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

Observa-se na Figura 2. 32 as diferenças das solubilidades calculadas pelas equações (2. 1), (2. 2), (2. 3) e (2. 4).

Figura 2. 32 - Solubilidade da sacarose calculada pelas equações de Vavrinecz (1962), Charles (1960), Benrath (1942) e Bubník et al (1995). Fonte: Merheb (2009).



O coeficiente de solubilidade ou grau de solubilidade ($q_{sat,p}$) da sacarose, definido por Poel et al. (1998), é a relação entre a massa de sacarose e a massa de água pura,

saturada a uma determinada temperatura, e indica quantas gramas de sacarose são dissolvidas em 1 grama de água nesse estado:

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

Onde, w_W são as gramas de água.

Para que a cristalização ocorra é necessário criar condições na mistura, para que as moléculas da sacarose aproximem-se umas das outras, para darem origem ao cristal. Para isso, a concentração do soluto na solução deve ser superior à concentração de saturação, ou seja, a solução deverá estar supersaturada.

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

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

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

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

Ou

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

E a supersaturação relativa:

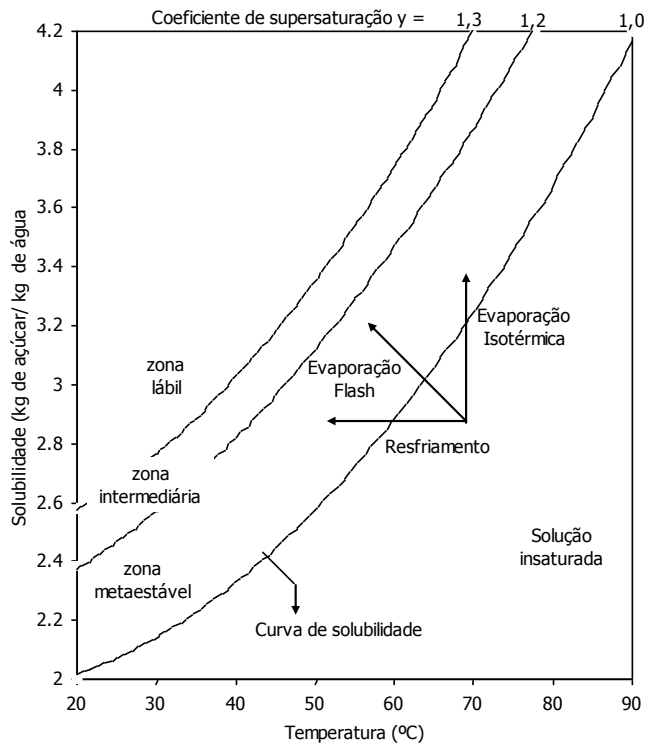
$$\sigma = y - 1 \quad (2.8)$$

Soluções com coeficiente de supersaturação menores que 1 não estão saturadas. Soluções cujo coeficiente de supersaturação é unitário encontram-se no estado de saturação. Soluções cujo coeficiente de supersaturação é maior que a unidade, encontram-se supersaturadas (MERHEB, 2009). No entanto, não existem somente soluções puras e a presença de impurezas afeta diretamente os pontos de supersaturação. Podemos diferenciar as nomenclaturas das supersaturações utilizando, segundo Poel et al. (1998), para soluções puras y_p e para soluções impuras y_{NS} .

Curvas de saturação e supersaturação

São definidas duas zonas importantes na Figura 2. 33, a zona insaturada que se encontra na parte abaixo da curva de saturação ($y \leq 1$), que representa as soluções que não estão suscetíveis a cristalizar, e a zona supersaturada acima da curva de saturação que, por sua vez, se divide em três partes: uma zona metaestável em que $1 < y \leq 1,2$, indicando pouca probabilidade de se formarem núcleos na solução, uma zona intermediária em que $1,2 < y \leq 1,3$, a qual indica alta probabilidade de nucleação e uma zona lábil em que $y > 1,3$, onde a probabilidade de formarem-se cristais é maior em relação as outras zonas de supersaturação (POEL et al., 1998).

Figura 2. 33 - Curva de solubilidade da sacarose pura em água.



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

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

2.3.2.2. Nucleação

Nucleação é o termo que se refere a uma particular fase de transição, em que certa quantidade de moléculas de soluto, no caso a sacarose, podem se agregar, de acordo com uma regra cristalográfica, para formar uma estrutura estável e ordenada, onde será

necessário o agrupamento de cerca de 80 moléculas de sacarose, corresponde a um raio crítico de 190 nm, para que o núcleo se forme e sobreviva (POEL et al, 1998).

Segundo Nývlt; Hostomský & Giulietti (2001) a nucleação pode ser classificada em primária e secundária. A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência destes. Se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre pelo mecanismo da nucleação primária homogênea, enquanto que na presença de partículas estranhas ao meio (pó, colóides e paredes do cristalizador) a nucleação ocorre de forma heterogênea. No entanto, se a nucleação ocorrer em uma suspensão cristalina, esta é dita nucleação secundária (MERHEB, 2009).

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

Nucleação primária

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

$$\Delta G = \Delta G_{Su} + \Delta G_V \quad (2.9)$$

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

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma - N \cdot \Delta\mu \quad (2.10)$$

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

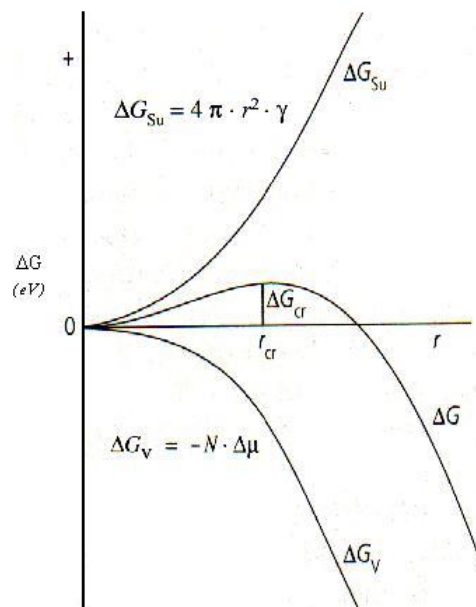
$$N = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3 \cdot V_M} \quad (2.11)$$

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma - \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta\mu}{3 \cdot V_M} \quad (2.12)$$

Pode-se observar que ΔG , ΔG_{Su} e ΔG_V são funções do raio do núcleo cristal.

Na Figura 2. 34 pode-se observar que ΔG passa por um máximo (ΔG_{cr} , crítico) de acordo com um valor do raio r_{cr} , o qual é chamado de raio crítico.

Figura 2. 34 - Diagrama da energia livre para a nucleação tridimensional.



Como um processo espontâneo sempre tende a uma diminuição da energia livre, caso o núcleo recém-formado possua moléculas o suficiente para apresentar um raio maior que o raio crítico, ele se desenvolverá e formará um cristal. Caso ele não atinja o raio crítico, ele se dissolverá novamente na solução (MERHEB, 2009). O valor do raio crítico pode ser obtido derivando a função (2. 12) em função do raio e igualando a derivada à zero:

$$\frac{dG}{dr} = \frac{-4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta\mu}{V_M} + 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma = 0 \quad (2.13)$$

$$r_{cr} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{\Delta\mu} \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.14) na equação (2.12):

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (2.15)$$

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

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{3} \cdot \pi \cdot V_M^2 \cdot \frac{\gamma^3}{(k \cdot T)^2 \cdot (\ln y_p)^2} \quad (2.16)$$

Através da equação (2.16), pode-se concluir que o aumento da temperatura e da supersaturação leva a uma diminuição da barreira de formação de um núcleo estável.

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

$$J = A \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{k \cdot T}\right)} \quad (2.17)$$

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

Nucleação secundária

Segundo Van Rosmalen & Van Der Heijden (1995), quando a formação de um núcleo em uma solução supersaturada ocorre por ação de forças externas, a nucleação é dita secundária, e pode ocorrer por:

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

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

- Nucleação secundária aparente ocorre principalmente devido ao desprendimento de microcristais da superfície de um cristal maior, que servirão de novos núcleos.
- Nucleação por contato decorre, normalmente, de micro-atrios entre cristais que acabam por gerar novos núcleos e também decorrem do desprendimento por desgaste de dendritos eventualmente formados em altos níveis de supersaturação.
- Nucleação na camada intermediária decorre da ação de núcleos que se formam na camada líquida aderida à superfície do cristal. Nessa categoria se enquadra a nucleação vegetativa que diz respeito ao “cluster” ou blocos formados proximamente à superfície do cristal, porém fracamente ligados e que podem facilmente ser carregados para o seio da solução, pode ser ainda devida à força apresentada pela superfície do cristal que causa mudança na estrutura da solução aderida, por exemplo, a estrutura das moléculas de água pode mudar, levando a uma diminuição da solubilidade do soluto e uma supersaturação local maior nas vizinhanças do cristal, o que explica o efeito da fase sólida na nucleação e finalmente o mecanismo do gradiente de impurezas.

Indução da nucleação

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

- Indução por espera: a solução de sacarose é gradativamente concentrada até atingir a zona lábil (normalmente uma supersaturação da ordem de 1,3), aguardando-se nesse ponto o aparecimento espontâneo dos núcleos.
- 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.
- Indução por semeadura: é efetuada concentrando-se a solução de sacarose até ser obtido um coeficiente de supersaturação da ordem de 1,10 a 1,15, e introduzindo-se uma suspensão de cristais em etanol.

Cinética da nucleação

O controle da taxa de nucleação é um requisito fundamental para a operação de um processo de cristalização. Muitas correlações baseadas na supersaturação das soluções podem explicar satisfatoriamente a nucleação. Utiliza-se para modelar a taxa de nucleação uma correlação derivada da equação de Becker-Döring, na forma de lei de potência (MERHEB, 2009):

$$J = k_N \cdot \Delta c^n \quad (2.18)$$

Onde k_N é a constante de nucleação e n o expoente cinético da nucleação. A taxa de nucleação (J) é normalmente obtida nas unidades $\#/m^3.s$. No acaso de um cristalizador industrial, onde muitos núcleos são gerados do contato do cristalizador com o meio ambiente, além do atrito entre os cristais e dos cristais com o cristalizador, a taxa de nucleação estará em função da agitação, da densidade da suspensão e da supersaturação.

$$J = k'_N \cdot W^i \cdot C_S^j \cdot \Delta c^n \quad (2. 19)$$

Onde,

W : taxa de agitação (rpm)

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

O expoente j representa os diferentes fenômenos da cristalização. Se $j = 0$, a nucleação é primária (verdadeira) e independe da concentração dos cristais. Se $j = 1$, a nucleação é originada de pequenos núcleos (*clusters*) que escapam dos cristais já formados, assim a nucleação depende diretamente da concentração de cristais. Se $j = 2$, a nucleação é originada do choque entre cristais, dependendo assim quadraticamente da concentração de cristais (NÝVLT et al, 1992 apud MANTELATTO, 2005).

A equação (2. 18) é utilizada quando a nucleação secundária é importante e k_N varia com as condições do cristalizador (densidade da suspensão e a taxa de agitação). Já na equação (2. 19), a constante k'_N não sofre grande influência das condições do cristalizador. Em algumas situações, a taxa de nucleação não inclui o efeito da agitação, podendo ser escrita como:

$$J = k''_N \cdot C_S^j \cdot \Delta c^n \quad (2. 20)$$

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

2.3.2.3. Crescimento dos cristais

O crescimento de cristais é um assunto bastante complexo, uma vez que o processo ocorre na superfície de diferentes faces cristalinas e na interface cristal-solução (MANTELATTO, 2005). A velocidade de crescimento das faces de um cristal, junto com seus mecanismos, determinarão a forma, a estrutura da superfície e a pureza dos cristais finais. Nývlt, Hostomský & Giuletta (2001) classificam as teorias de crescimento dos cristais em:

1. Teorias que se ocupam da forma final dos cristais: não contém em suas premissas fundamentais o fator tempo, e tentam resolver a forma final dos cristais em função de parâmetros energéticos do sistema cristal-solução.
2. Teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino: tentam expressar o efeito de parâmetros auxiliares, como concentração, temperatura e pressão na velocidade de crescimento das faces cristalinas individuais.

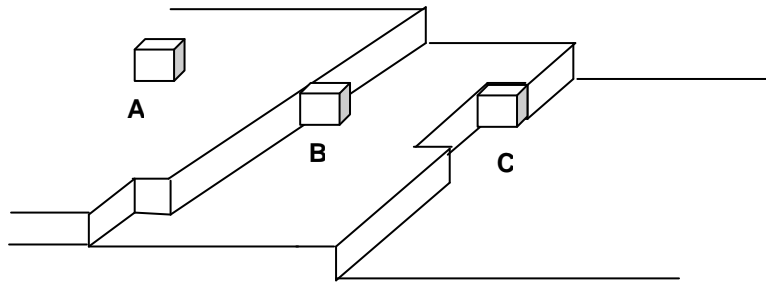
Podem ser incluídas no item 1 as teorias das faces limitantes de Gibbs, Curie e Wulff, e a teoria atomística de Kossel e Stranski. A primeira é baseada na condição termodinâmica formal de minimização da energia de superfície do cristal no volume dado, onde as faces cristalinas de crescimento rápido desaparecem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

Dentro das teorias que se ocupam da cinética de crescimento cristalino Nývlt, Hostomský & Giuletta (2001) citam: o modelo de difusão na superfície de Burton, Cabrera e Frank (teoria BCF), o modelo de difusão no volume, BCF e sua modificação por Chernov, a teoria da camada de difusão, a teoria da nucleação bidimensional na superfície cristalina, os modelos da mecânica estatística e a teoria cinemática. Do ponto de vista da engenharia química, o modelo de difusão na superfície BCF e, em particular, a teoria da camada de difusão são os mais importantes.

Teoria da difusão na superfície BCF

Podem-se representar os conceitos básicos da teoria da difusão na superfície BCF a partir da Figura 2. 35, onde a molécula do soluto, esquematicamente mostrada como um cubo se move na superfície do cristal em direção a um sítio estável de crescimento.

Figura 2. 35 - Estrutura de superfície de crescimento do cristal (MYERSON, 2002 apud MERHEB, 2009).



Na Figura 2. 35 podem ser observados três sítios de crescimento (A, B e C). No sítio A, a molécula é atraída por apenas uma face, enquanto que no sítio B, duas faces a atraem, já no sítio C, a molécula é atraída por três faces. Do ponto de vista energético, a atração será maior em C, pois a incorporação da partícula ao degrau é mais provável que à superfície plana da face (MYERSON, 2002). Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) descrevem o processo de crescimento descrito acima pelas seguintes etapas:

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

Frank (1949) *apud* Myerson (2002) postularam que novos degraus na superfície são criados por deslocamentos. Esses são criados por uma mudança mútua dos planos das unidades construtivas fundamentais, representando um tipo de irregularidade no retículo cristalino. Pode-se mencionar também o deslocamento em espiral, o qual surge em algum local da face, pela formação de um degrau ao qual se ligam as partículas, formando uma espiral que gira em torno de seu centro. Na teoria de BCF a velocidade de crescimento da face (R_{face}) depende da supersaturação relativa (σ), da seguinte forma:

$$R_{face} = K_A \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \cdot \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (2. 21)$$

Onde,

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

K_A : constante complexa dependente da temperatura

Em supersaturações muito baixas ($\sigma \ll \sigma_1$), a velocidade de crescimento da face é governada pela lei parabólica, portanto a equação 2.21 se reduz a:

$$R = K_p \cdot \sigma^2 \quad (2.22)$$

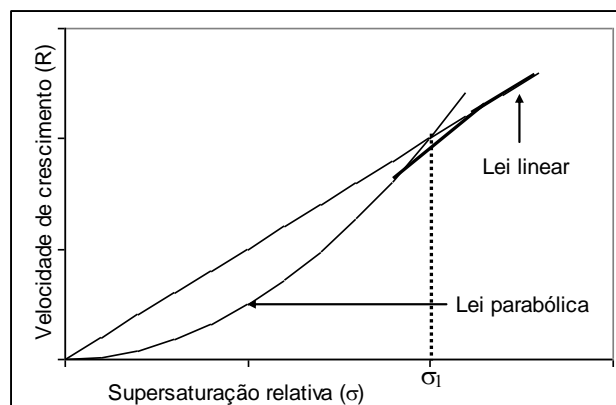
Quando as supersaturações são muito altas ($\sigma \gg \sigma_1$), a velocidade de crescimento da face é governada por uma relação linear:

$$R = K_L \cdot \sigma \quad (2.23)$$

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

Pode-se visualizar a dependência da velocidade de crescimento da face com a supersaturação relativa pela Figura 2.36:

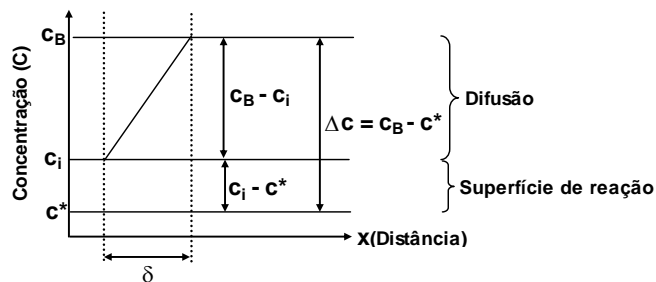
Figura 2.36 - Velocidade de crescimento da face em função da supersaturação relativa pela teoria de BCF (MANTELATTO, 2005).



Teoria da difusão do crescimento de cristais

Essa teoria considera que a taxa de cristalização é controlada pelo processo de difusão das moléculas através da camada de difusão adsorvida, que é a camada estacionária da solução na interface em que ocorre o gradiente de concentração do componente que irá difundir (Figura 2. 37).

Figura 2. 37 - Representação esquemática dos perfis de concentração durante o crescimento do cristal (MYERSON, 2002).



O processo difusão das moléculas, através da camada de difusão adsorvida pode ser dividido nas seguintes etapas:

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

As fases descritas acima podem ser descritas pela equação 2.24, segundo Myerson (2002):

$$\frac{dm_c}{dt} = D \cdot A_c \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right) \quad (2. 24)$$

Onde A_c é a área da superfície do cristal, $\frac{dm_c}{dt}$ é a massa de soluto transportada em uma unidade de tempo ao longo da área A_c e D é o coeficiente de difusão. A concentração versus a posição no limite da camada pode ser escrita como:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_B - c_i}{\delta} \quad (2. 25)$$

Onde,

c_B : concentração da solução “bulk”

c_i : concentração da solução na interface

δ : espessura da camada limite

Substituindo a equação (2. 25) na equação (2. 24):

$$\frac{dm_c}{dt} = k_d \cdot A_c \cdot (c_B - c_i) \quad (2. 26)$$

Onde k_d é a constante de difusão,

$$k_d = \frac{D}{\delta} \quad (2. 27)$$

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

$$\frac{dm_c}{dt} = k_i \cdot A_c \cdot (c_i - c^*)^i \quad (2. 28)$$

Onde i pode estar entre 1 e 2 e k_i é constante na incorporação das partículas no retículo cristalino. Se $i = 1$, as equações (2. 26) e (2. 28) poderão ser combinadas para eliminar a concentração da solução na interface:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot \Delta c \quad (2. 29)$$

Onde,

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_i} \quad (2. 30)$$

Quando $k_d \ll k_i$, o crescimento do cristal é controlado pela difusão e $K_G = k_d$, no entanto quando $k_i \ll k_d$, o crescimento do cristal é controlado pela incorporação das partículas no retículo cristalino. Se $i = 2$, a combinação das equações (2. 31) e (2. 33), resultam segundo Nývlt et al (1985):

$$\frac{dm_c}{dt} = A_c \cdot \frac{1}{2 \cdot k_i / k_d^2} \cdot \left[1 + \frac{2 \cdot k_i}{k_d} \cdot \Delta c - \left(\frac{4 \cdot k_i}{k_d} \cdot \Delta c + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2. 31)$$

Pode-se aproximar a equação (2. 31) pela relação:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot \Delta c^g \quad (2. 32)$$

Onde g é a ordem de crescimento (valor entre 1 e 2). Poel et al (1998) citam que para soluções de sacarose pura, $i = 1$, k_i e k_d variam dependendo das condições de cristalização, em especial da temperatura, agitação e da presença de não-açúcares.

Segundo Mullin (1972^b), para temperaturas abaixo de 40°C, o processo de cristalização é basicamente controlado pela reação de superfície e para temperaturas acima de 50°C, é a difusão que controla o processo. Com respeito a agitação do sistema, quanto maior ela for, maior será a movimentação do fluido ao redor dos cristais e menor será a espessura da camada limite laminar. Poel et al., (1998) calculam a espessura da camada limite laminar pela equação (2. 36):

$$\delta = \frac{3}{2} \cdot l \cdot \left(\frac{v \cdot l \cdot \rho}{\eta} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho \cdot D} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2. 33)$$

Onde,

l : dimensão linear dos cristais

ρ : densidade da solução

v : velocidade relativa entre cristal e solução

η : viscosidade dinâmica

D : coeficiente de difusão

Cinética de crescimento dos cristais

Segundo Nývlt; Hostomský & Giulietti (2001) existem dois métodos para determinar os parâmetros cinéticos do crescimento: diretos e indiretos. A partir dos resultados obtidos desses métodos, a velocidade de crescimento dos cristais pode ser determinada indiretamente relacionando-a com a supersaturação.

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

Myerson (2002) sugere duas equações que relacionam a supersaturação com o crescimento:

$$G = k_g \cdot \Delta c^g \quad (2. 34)$$

$$R_G = K_g \cdot \Delta c^g \quad (2. 35)$$

A equação (2. 34) representa a velocidade de crescimento aparente do cristal (comprimento/tempo) e a equação (2. 35) representa a taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área. Elas se relacionam pela equação abaixo (MYERSON, 2002):

$$R_G = \frac{1}{A_c} \cdot \frac{dm}{dt} = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho_c \cdot G = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho \cdot \frac{dL}{dt} \quad (2. 36)$$

Onde,

α : fator de forma de volume

β : fator de forma de área

ρ_c : densidade do cristal

L : dimensão característica

Se relacionadas, as equações (2. 34), (2. 35) e (2. 36), resultam na equação:

$$K_g = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho_c \cdot k_g \quad (2. 37)$$

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

$$k_g = A^* \cdot \exp\left(\frac{-E_G}{R \cdot T}\right) \quad (2. 38)$$

Onde,

A^* : é a constante de Arrhenius;

E_G : energia de ativação

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

$$G = A^* \cdot \exp\left(\frac{-E_G}{R \cdot T}\right) \cdot \Delta c^g \quad (2. 39)$$

Seguem alguns valores experimentais das taxas de massa de sacarose depositada no cristal por unidade de tempo e área, encontrados na literatura (Tabela 2. 3).

Tabela 2. 3 - Valores experimentais da taxa de massa depositada no cristal por unidade de tempo e área da sacarose (R_G), encontrados na literatura.

AUTOR(ES)	VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS R_G (kg/m ² .s)		
	Mínimo	Máximo	Médio
MERHEB (2009)	4,63E-06	1,39E-05	8,87E-06
MANTELATTO (2005)	8,96E-06	2,61E-05	1,57E-05
LIONNET (1998)	6,010E-06	5,000E-05	2,000E-05
GUIMARÃES et al. (1994)	1,000E-06	2,000E-05	
GRIMSEY e HERRINGTON (1994)	2,000E-06	1,300E-04	
KRAUS E NÝVLT (1994)	2,000E-07	4,000E-06	
LIONNET (1998)	1,000E-05	6,000E-05	3,000E-05
MAURANDI et al. (1984)	2,000E-06	2,000E-05	1,000E-04
BENNETT E FENTIMAN (1969)	2,000E-05	2,000E-04	

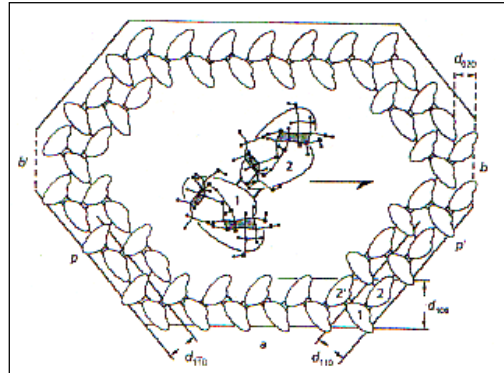
2.3.2.4. Morfologia dos cristais de sacarose

A forma do cristal dependerá da velocidade de crescimento das diferentes faces cristalográficas, as quais crescerão coordenadas por sua cinética em função da estrutura de superfície (POEL et al., 1998 apud MERHEB, 2009).

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

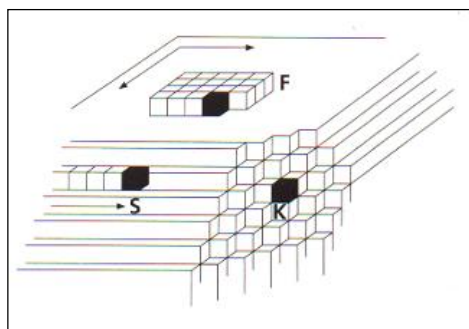
Baseado nessa teoria, as faces cristalinas classificam-se em três tipos, dependendo do lugar ou da "fatia" da superfície (d_{h-k-l}) onde ocorrerá o crescimento (Figura 2. 38). Nesse ponto poderão ser encontradas duas ou mais PBCs, somente uma ou nenhuma.

Figura 2. 38 - Desenho esquemático da aplicação do modelo PBCs ao crescimento de cristais de sacarose (POEL et al., 1998 apud MERHEB, 2009).



As faces são classificadas como face-F (“Flat”, lisa) com 2 ou mais PBCs, face-S (“Stepped”, em forma de degrau) com 1 PBC e a face-K (“Kinked”, sítio de crescimento), onde não há PBC. Essas faces têm diferentes comportamentos no crescimento, dependendo da densidade de sítios de crescimentos – “kinks”. A taxa de crescimento da face-K é maior que a face-S que por sua vez é maior que a faces F. Dessa forma, a face-K tende a se tornar S rapidamente e a face-S por sua vez a se tornar F, sendo a morfologia final constituída somente de face-F. Uma situação particular ocorre quando há presença de solventes ou impurezas, como os não-açúcares.

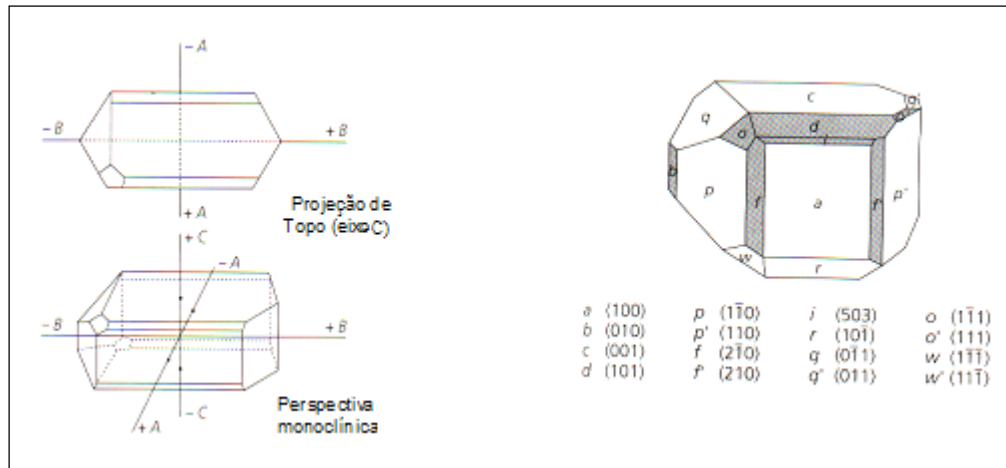
Figura 2. 39 - Esboço das diferentes faces de crescimento: K, F e S, baseado no modelo de crescimento de cristais – PBCs (POEL et al., 1998).



O cristal de sacarose pertence à classe esfenoidal de um sistema monoclinico (espaço $P2_1$), que é caracterizado por duas dobras axiais de única simetria (POEL et al., 1998). Esse eixo coincide com o eixo-B, é polar, sendo que a extremidade definida pelo pólo esquerdo

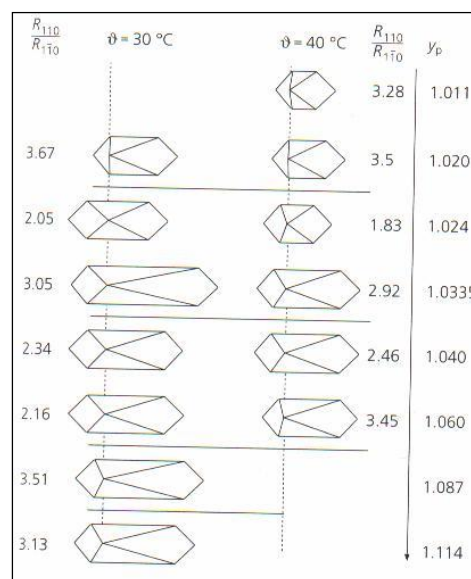
tem diferentes propriedades físicas do pólo direito (Figura 2. 40, lado esquerdo). No lado direito da Figura 2. 40 também é possível identificar as diferentes faces do cristal.

Figura 2. 40 - Morfologia do cristal de sacarose (POEL et al., 1998).



Os efeitos da variação da temperatura e supersaturação na cinética de crescimento são diferentes para cada face (SMYTHE, 1971; AQUILANO et al., 1990) como consequência, até mesmo em soluções muito puras é possível observar mudanças no hábito cristalino. Os efeitos da temperatura e supersaturação na morfologia dos cristais ao longo do eixo B são reportados em Aquilano et al. (1990), e ilustrados na Figura 2. 41.

Figura 2. 41 - Efeito da temperatura e da supersaturação na morfologia dos cristais (AQUILANO et al.,1990).



Na medida em que os cristais são formados pode-se distingui-los em monocristais, aglomerados e gêmeos. Os monocristais são os cristais que crescem sozinhos, apenas através dos mecanismos descritos. Os aglomerados constituem-se de dois ou mais cristais crescendo juntos, obedecendo a uma orientação randômica, e dependem de fatores como agitação, tipo de sementeira, tamanho de cristais, taxa de crescimento, nucleação e supersaturação. Os cristais gêmeos são compostos de dois cristais individuais mutuamente relacionados através de uma lei de simetria. Há dois tipos: os gêmeos planos e gêmeos axiais.

2.3.2.5. Distribuição de tamanho dos cristais

A distribuição do tamanho dos cristais é um dos parâmetros de qualidade do açúcar, e é de grande importância em dois pontos (POEL et al, 1998):

- ✓ Em relação ao processamento e purificação;
- ✓ Em relação a qualidade do produto para o utilizador

Não é recomendado o processamento de grãos de diferentes tamanhos, pois pode acarretar em produtos com diferenças de composição, sabor, textura, além de acarretar em perdas.

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

Nývlt, Hostomský & Giulietti (2001) citam que a distribuição de tamanhos dos cristais pode ser obtida do número de cristais, por exemplo, obtida pela medida de um grande número de cristais sob o microscópio; da massa dos cristais obtida, por exemplo, pela pesagem das frações do produto retidas em peneiras de tamanhos determinados.

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

Nývlt, Hostomský e Giuletta (2001) citam os métodos para a medida da DTC: análise granulométrica em peneiras, os sedimentométricos (Sedígrafo), os de microscopia, os turbidimétricos, os condutimétricos, que medem a variação da resistência elétrica quando uma partícula passa por uma abertura definida (Coulter Counter), e os baseados no espalhamento de luz laser.

2.3.2.5.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica em peneiras é o método mais frequentemente utilizado para determinar a DTC. Por esse método, o tamanho característico dos cristais é dado pela mínima abertura da peneira através da qual a partícula pode passar (NÝVLT, HOSTOMSKÝ e GIULIETTI, 2001).

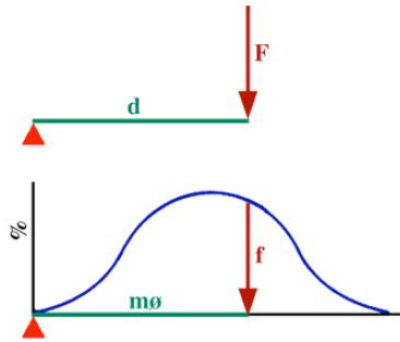
A análise em peneiras é adequada para partículas superiores a 40 μm . Em geral, utiliza-se uma série de peneiras para as quais existe uma relação definida. O peneiramento pode ser efetuado manualmente ou por meio de equipamentos mecânicos de peneiramento, que fornecem resultados mais reprodutíveis para uma série de medidas. O tempo ideal de peneiramento, normalmente de dez a quinze minutos, pode ser determinado experimentalmente para cada material.

A distribuição granulométrica, gerada pelo peso das frações no peneiramento, permite ter a noção imediata das características principais da amostra. Existem várias formas de representação que, na realidade, correspondem a diferentes formas de “visualizar” as populações de partículas: histograma, curvas de frequências e acumulativas. Essas curvas podem ser analisadas pelos parâmetros: média, calibração, assimetria e angulosidade (DIAS, 2004).

Em estatística, a curva de distribuição normal, também designada por Gaussiana é descrita em termos de momentos. Os momentos estatísticos são definidos por analogia aos utilizados em Mecânica, na qual o momento de uma Força é determinado multiplicando a intensidade da Força pelo braço, isto é, a distância entre os pontos de aplicação e de rotação (DIAS, 2004).

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

Figura 2. 42 - Analogia entre os momentos da mecânica e os momentos estatísticos.



O momento da distribuição, em termos de momento por unidade de frequência (1%), é determinado através do somatório dos momentos de cada classe dividido por 100.

$$1^{\text{º}}\text{momento} = \frac{\sum f m \phi}{100} \quad (2. 40)$$

Onde,

ϕ : é a frequência em termos de porcentagem de cada fração granulométrica;

$m\phi$: é o ponto médio de cada uma dessas frações.

A média corresponde ao 1º momento da distribuição:

$$\bar{x} = \frac{\sum f m \phi}{100} \quad (2. 41)$$

A partir do 1º momento da distribuição pode-se calcular o 2º momento (Equação (2. 42)), que traduzirá a dispersão relativa à média (desvio padrão). Para obter o valor numérico deste desvio, calcula-se a raiz quadrada do 2º momento (Equação (2. 43)):

$$2^{\text{º}}\text{momento} = \frac{\sum f (m\phi - \bar{x})^2}{100} \quad (2. 42)$$

$$\sigma_{desvio} = \sqrt{\frac{\sum f(m\phi - \bar{x})^2}{100}} \quad (2.43)$$

A dispersão dos dados em termos relativos a seu valor médio é chamado de coeficiente de variação, e é definido como o quociente entre o desvio-padrão e a média, sendo frequentemente expresso em porcentagem.

$$C.V. (\%) = \frac{\sigma_{desvio}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.44)$$

Nývlt, Hostomský e Giulietti (2001) citam que o coeficiente de variação também pode ser calculado pela Equação abaixo:

$$C.V. (\%) = 100 \cdot \frac{L_{16\%} - L_{84\%}}{2 \cdot L_{50\%}} \quad (2.45)$$

Onde,

$L_{16\%}$ = tamanho da amostra em 16% de massa acumulada

$L_{84\%}$ = tamanho da amostra em 84% de massa acumulada

$L_{50\%}$ = tamanho da amostra em 50% de massa acumulada

O 3º momento, conhecido pela designação de Desvio Médio Cúbico, é determinado, por analogia com o 2º momento, através da Equação (2.46), e traduz o desvio relativo a simetria da curva. A medida da assimetria é calculada dividindo o Desvio Médio Cúbico pelo cubo do desvio padrão (Equação (2.47)).

$$3^{\text{º momento}} = \frac{\sum f(m\phi - \bar{x})^3}{100} \quad (2.46)$$

$$\alpha_3 = \frac{\sum f(m\phi - \bar{x})^3}{100} \cdot \sigma^{-3} \quad (2.47)$$

Valores de α_3 não nulos informam que a distribuição foge à normalidade. Se esse valor for negativo, indicará um enriquecimento em partículas mais grossas. Analogamente, se $\alpha_3 > 0$ existirá um enriquecimento em partículas finas.

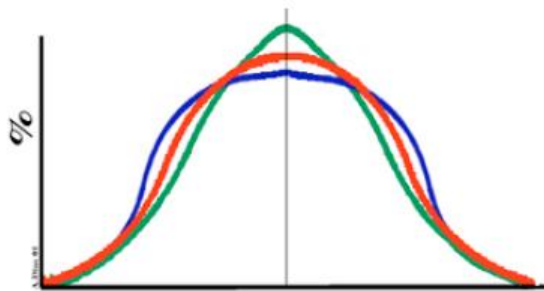
O 4º momento (Equação (2. 48)) está na base da determinação da angulosidade (α_4) da curva (Equação (2. 49)).

$$4^{\text{ºmomento}} = \frac{\sum f(m\phi - \bar{x})^4}{100} \quad (2. 48)$$

$$\alpha_4 = \frac{\sum f(m\phi - \bar{x})^4}{100} \cdot \sigma^{-4} \quad (2. 49)$$

A curva normal tem angulosidade 3, e é dita mesocúrtica. As distribuições mais achatadas que a normal, com angulosidade menores que 3, são as platicúrticas, e as com angulosidade maiores que 3 são as leptocúrticas. Segue a Figura 2. 43 com a comparação das curvas (Neto, 2002).

Figura 2. 43 - Comparação entre a curva normal (a vermelho) e curvas leptocúrtica (a verde), isto é, com angulosidade superior à da curva gaussiana, e platicúrtica (a azul), ou seja, em que a angulosidade é inferior à da curva normal.



Distribuição granulométrica

Em processos de cristalização, para descrever as distribuições granulométricas, deve-se identificar uma função cujos coeficientes podem ser correlacionados com as variáveis do processo, de forma a se aproximar mais dos mecanismos de nucleação e crescimento. Randolph e Larson, 1971 apud Nývlt et al. (1985) identificaram a função gama:

$$f(L) = L^a \cdot \exp\left(\frac{-a \cdot L/b}{\Gamma(a+1) \cdot (b/a)^{a+1}}\right) \quad (2. 50)$$

Onde,

a e b : são os parâmetros ajustáveis;

$\Gamma(a + 1)$: função gama¹ de $a+1$

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

O parâmetro b é uma medida do tamanho da distribuição, enquanto o parâmetro a , alonga a distribuição na direção dos tamanhos maiores e estreita a distribuição relativamente à média. Para um cristalizador contínuo ideal sem sementeira, segundo Nývlt et al. (1985), $a = 3$ e b é igual a três vezes o produto entre o tempo de residência (t_c) e a velocidade de crescimento (G).

A massa de todos os cristais pode ser calculada a partir do terceiro momento da distribuição (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001), da mesma forma que a massa dos cristais maiores que qualquer tamanho L , a equação (2. 50) conduz a função da distribuição acumulada abaixo Nývlt et al. (1985):

$$M(L) = \left[100 \cdot \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6} \right) \cdot \frac{1}{f(z_n)} \right] \cdot \exp(-(z - z_n)) \quad (2. 51)$$

Onde,

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

$$z = \frac{3 \cdot (L - L_n)}{(L_m - L_n)} \quad (2. 52)$$

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

$$z_n = \frac{L_n}{3 \cdot L_m} \quad (2. 53)$$

¹ A função gama foi introduzida por Euler, por volta de 1730, resultado de uma pesquisa sobre uma forma de interpolação do fatorial de um número. Posteriormente, foi estudada por outros matemáticos, incluindo Legendre, que, em 1809, a denominou função gama e introduziu a notação $\Gamma(\cdot)$, utilizada atualmente (SISTEMA GALILEU DE EDUCAÇÃO ESTATÍSTICA, 2014).

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

$$f(z_n) = \left(1 + z_n + \frac{z_n^2}{2} + \frac{z_n^3}{6} \right) \quad (2.54)$$

A distribuição de $M(L)$ em função de z (Figura 2.44) apresenta um ponto de inflexão, que corresponde a um ponto de máximo numa curva diferencial de distribuição (Figura 2.45).

Figura 2.44 - Distribuição acumulativa do tamanho dos cristais.

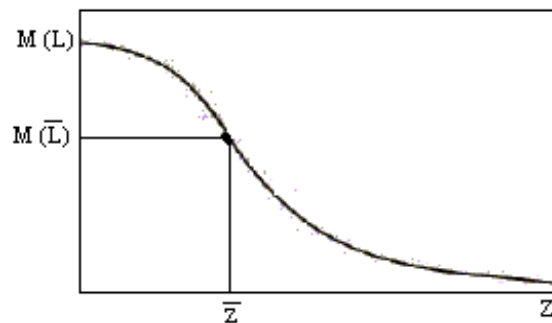
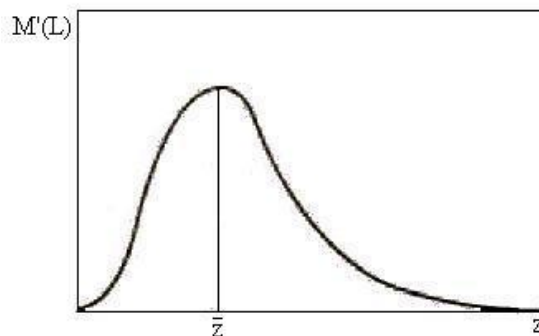


Figura 2.45 - Distribuição diferencial de tamanho dos cristais.



A curva diferencial da Figura 2.45 tem a seguinte forma:

$$M'(L) = \frac{100}{6} \cdot z^3 \cdot \exp(-z) \quad (2.55)$$

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

$$\frac{\partial M'(L)}{\partial L} = \frac{\partial^2 M(L)}{\partial L^2} = 0 \quad (2.56)$$

Dessa forma, no ponto de inflexão temos que:

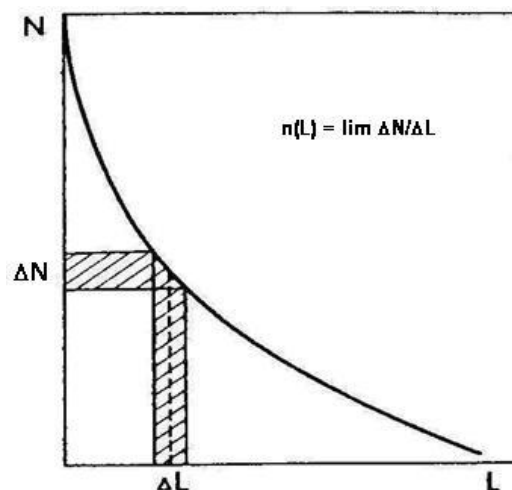
$$\bar{z} = 3 \quad (2.57)$$

Ao substituir o valor de z encontrado na equação (2.57) na equação (2.51), considerando que $L_n \cong 0$, $f(z_n)$ será $\cong 1$ e $M(L)$ será igual a 64,7% (NÝVLT et al., 1985).

Densidade populacional

A densidade populacional de cristais é definida como sendo o número de cristais na faixa $L + \Delta L$, por unidade de volume da suspensão. A Figura 2.46 representa a definição descrita.

Figura 2.46 - Densidade populacional dos cristais.



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

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = n(L) \quad (2.58)$$

Onde $n(L)$ é a densidade populacional dos cristais de tamanho L . A densidade populacional corresponde à diferencial da curva de distribuição apresentada na Figura 2.46.

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

$$N_C = \int_0^{\infty} n(L) \cdot dL \quad (2.59)$$

$$L_C = \int_0^{\infty} n(L) \cdot L \cdot dL \quad (2.60)$$

$$A_C = \beta \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^2 \cdot dL \quad (2.61)$$

$$m_C = \alpha \cdot \rho_C \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 \cdot dL \quad (2.62)$$

Onde,

N_C : número total de cristais;

L_C : comprimento total dos cristais;

A_C : área total da superfície dos cristais;

m_C : concentração mássica de cristais da suspensão.

As integrais nas equações de (2.59) a (2.62) representam do zero ao terceiro momento da distribuição (NÝVLT et al, 1985). Para descrever a função de distribuição $n(L)$ em uma modelagem de cristalização, é necessário o balanço populacional nos cristalizadores.

Balanço populacional

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

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} \quad (2. 63)$$

Considerando um cristalizador ideal, o qual tem sua alimentação contínua de solução e com uma retirada contínua de suspensão, MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal), o balanço de massa, após considerações poderá ser escrito de acordo com a equação (2. 86) (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

Considerações:

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

Balanço no cristalizador contínuo:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L} \left(n \cdot \dot{L} \right) + \frac{n \cdot \dot{V}}{V} \quad (2. 64)$$

Onde,

$$\dot{L} = G = \frac{dL}{dt} \quad (2. 65)$$

Portanto,

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

\dot{V} : vazão volumétrica;

V: volume do cristalizador.

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

$$\frac{V}{\dot{V}} = t_c \quad (2.66)$$

Considerando a hipótese (e), $\dot{L} \neq \dot{L}(L)$, e a hipótese (a), $\partial n / \partial t = 0$, a equação (2.64) combinada com a equação (2.66), pode ser escrita:

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{\dot{L} \cdot t_c} = 0 \quad (2.67)$$

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

$$n(L) = n^0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot t_c}\right) \quad (2.68)$$

Em um cristalizador em batelada não alimentada (RANDOLPH; LARSON, 1971) apud NÝVLT et al., 1985), sem aglomeração, sem quebra e sem variação de volume, o balanço populacional será:

$$\frac{\partial(n \cdot V)}{\partial t} + \frac{\partial(n \cdot \dot{L} \cdot V)}{\partial L} = 0 \quad (2.69)$$

Para obter a densidade populacional em relação a todo volume $\left(\bar{n} = n \cdot V\right)$,

pode-se substituir esse termo na equação (2. 69):

$$\frac{\partial(\bar{n})}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{L} \cdot \bar{n})}{\partial L} = 0 \quad (2. 70)$$

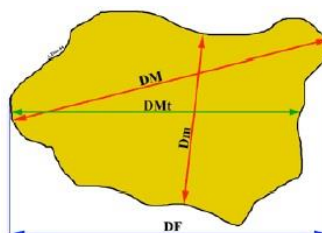
Da mesma forma que em um cristizador contínuo, a densidade populacional de cristais $n(L)$, em relação à densidade populacional dos núcleos n^0 em um cristizador em batelada não alimentada, pode ser escrita (NÝVLT et al., 2001):

$$n(L) = n^0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot t_b / 3}\right) \quad (2. 71)$$

2.3.2.5.2. Microscopia

Na técnica de microscopia, as partículas são observadas diretamente, e a dimensão é avaliada através da imagem bidimensional. As medições podem ser realizadas manualmente, ou automaticamente utilizando um equipamento de processamento de imagem, que irá identificar as dimensões dos eixos maior e menor (Figura 2. 47), bem como do diâmetro de Feret (comprimento do eixo que liga os pontos mais afastados do perímetro da partícula), do diâmetro de Martin (comprimento do eixo que divide a partícula em duas metades com áreas iguais), do diâmetro de Croften (diâmetro médio de eixos aleatórios), do diâmetro equivalente (diâmetro do círculo com a mesma área da partícula), etc.

Figura 2. 47 - Identificação dos diâmetros da partícula: DM – diâmetro maior; Dm – diâmetro menor, DMt – diâmetro de Martin; DF – diâmetro de Feret (DIAS, 2004).



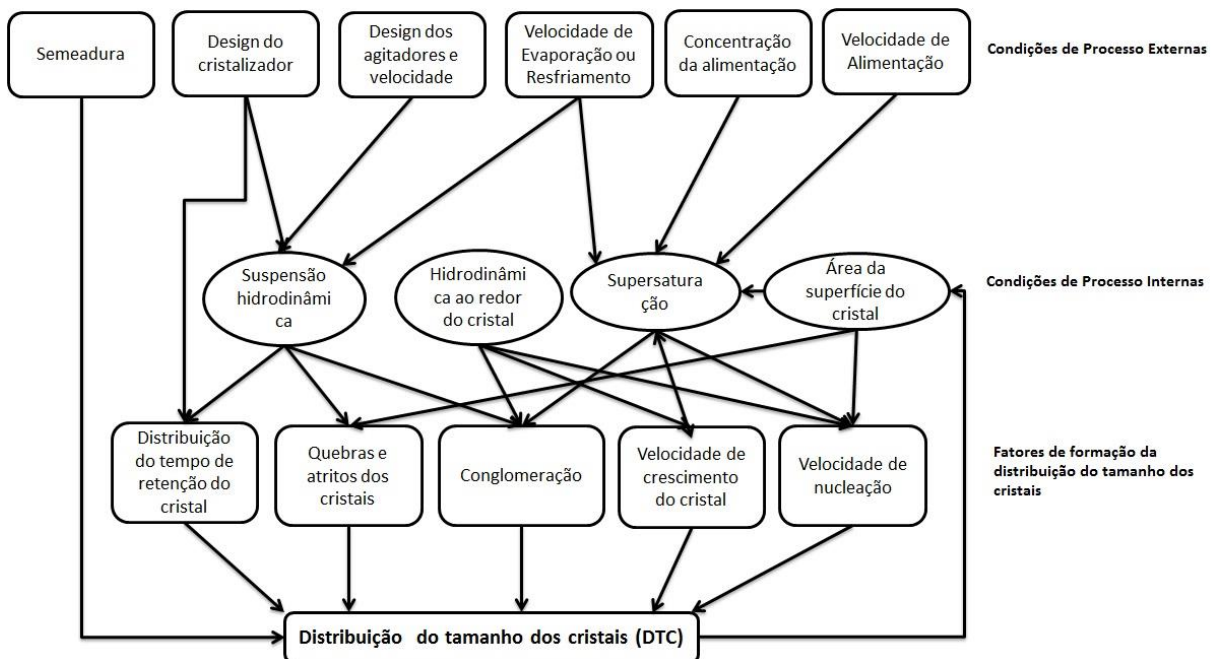
Fatores que afetam a distribuição de tamanho dos cristais

Enquanto a supersaturação fornece a força motriz para o crescimento do cristal, a progressão satisfatória desse crescimento pode ser afetada por diversos fatores:

- Diferença de solubilidade da sacarose;
- Forte dispersão de tamanhos durante o crescimento dos cristais;
- Mecanismos de crescimento diferentes, dependentes dos tamanhos das partículas;
- Supersaturações elevadas (1,2 a 1,30);
- Crescimento de cristais muito pequenos < 30 μm .

Segue a Figura 2. 48 com o relacionamento dos parâmetros do processo com a distribuição do tamanho dos cristais.

Figura 2. 48 - Diagrama de inter-relação das condições da operação de cristalização na DTC (POEL et al, 1998).



2.3.2.6. Influência das impurezas da solução de cana de açúcar na cristalização da sacarose

A adição de um terceiro componente na relação sacarose-água interfere nessa relação e no fenômeno de cristalização. Esse terceiro pode ser um ou mais dos componentes

orgânicos e inorgânicos do caldo de cana-de-açúcar ou beterraba, e como são não sacarose, podem ser chamados de não açúcares (POEL et al., 1998).

As quantidades desses não açúcares variam de acordo com a composição do caldo de cana, que difere com a região, clima, solo e tipo de colheita, não sendo, portanto previstas as concentrações que irão interferir no processo de cristalização. Portanto, quando se tem algum desses componentes no sistema sacarose-água, dependendo da concentração, essas impurezas podem causar modificações nas características da solução, tal como interferir na solubilidade, e conseqüentemente na cinética de crescimento dos cristais (MYERSON, 2002).

Os coeficientes de solubilidade de uma solução impura ($q_{sat,i}$) e de uma solução pura ($q_{sat,p}$) de sacarose relacionam-se, considerando a mesma temperatura, pela equação (POEL et al, 1998):

$$y_{sat} = \frac{(w_s/w_w)_{sat,i}}{(w_s/w_w)_{sat,p}} = \frac{q_{sat,i}}{q_{sat,p}} \quad (2.72)$$

Onde, y_{sat} é chamado de coeficiente de saturação.

O coeficiente de saturação pode ser relacionado com a quantidade de não açúcares, em água (g/g) e em uma solução saturada ($q_{NS/W}$), de acordo com a equação:

$$y_{sat} = a_{NS} \cdot q_{NS/W} + b_{NS} + (1 - b_{NS}) \cdot \exp(-c_{NS} \cdot q_{NS/W}) \quad (2.73)$$

Onde a_{NS} , b_{NS} e c_{NS} são coeficientes que dependem dos componentes dos não-açúcares.

Os valores desses coeficientes variam de acordo com diferentes autores na faixa de: a_{NS} , entre 0,15 e 0,43, b_{NS} , entre 0,43 e 0,83 e c_{NS} , entre 1,36 e 2,85 (MERHEB, 2009). Os valores mais genericamente válidos são os reportados por McGinnis (1978) apud Mantelatto (2005) e referem-se aos dados apresentados por Grüt (1936, 1937) e Bubník et al. (1992), que são: $a_{NS} = 0,178$, $b_{NS} = 0,82$ e $c_{NS} = 2,1$ (POEL et al, 1998).

$$y_{sat} = 0,178 \cdot q_{NS/W} + 0,820 + (1 - 0,820) \cdot \exp(-2,1 \cdot q_{NS/W}) \quad (2.74)$$

A solubilidade da sacarose em xaropes obtidos de caldo de beterraba na ausência do tratamento químico foi estudada por Vaccari et al. (1993). Eles avaliaram a influência das impurezas no coeficiente de saturação para diversas temperaturas. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos por Vavrinecz (1962, 1965) apud Mantelatto (2005) e apresentaram algumas diferenças. As equações propostas foram:

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

$$w_{S,CCST} = 63,268 + 0,0795 \cdot T + 1,67569 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,058 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.75)$$

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

$$w_{S,M} = 62,75 + 0,081 \cdot T + 1,63169 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,169 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,58 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \quad (2.76)$$

Além de modificarem a solubilidade das soluções de sacarose, os não açúcares podem interagir diretamente com as faces dos cristais (MERHEB, 2009). As interações dessas espécies com os cristais, podem ser co-precipitações (e adsorções) na rede cristalina, inclusões nos cristais e superficiais (espécies na película de melaço na superfície de cristal) (DOHERTY & WRIGHT, 2001; WRIGHT, 2002).

Segundo Sangwall (2007), durante o crescimento, moléculas do soluto alcançam a superfície e ficam por lá durante um período de tempo, e após são redissolvidas em uma supersaturação média. O tempo de adsorção (τ_{ad}) é dado pela equação de Frenkel:

$$\tau_{ad} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{ad}}{R \cdot T}\right) \quad (2.77)$$

Onde τ_0 é o tempo de oscilação das moléculas no estado adsorvido, e usualmente é chamado de adsorção ou tempo de residência, R é a constante dos gases, T é a temperatura em Kelvin e Q_{ad} é o calor de adsorção, que é liberado quando a molécula é trazida do meio para o estado adsorvido. As moléculas adsorvidas são submetidas a migração na

superfície cristalina durante o tempo τ_{ad} . O processo de migração envolve saltos das moléculas de um sítio a outro em um tempo médio τ_{smig} (Equação (2. 78)) onde a molécula adsorvida pega a energia de um sítio (Q_{smig}) e leva para outro na superfície (SANGWAL, 2007).

$$\tau_{smig} = \tau'_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{smig}}{R \cdot T}\right) \quad (2. 78)$$

Onde, τ'_0 é da mesma ordem do τ_0 .

Das equações (2. 77) e (2. 78) pode ser obtida a equação da distância da superfície difusa (λ_S):

$$\lambda_S = \frac{a_S \cdot \tau_{ad}}{\tau_{smig}} = a_S \cdot \exp\left[\frac{Q_{ad} - Q_{smig}}{R \cdot T}\right] \quad (2. 79)$$

Onde, a_S é a distância entre os sítios de adsorção equivalentes na superfície.

Quando ocorrer que $Q_{ad} > Q_{smig}$ e $\lambda_S > a_S$, as moléculas do soluto serão móveis. No entanto, quando $Q_{ad} = Q_{smig}$ e $\lambda_S = a_S$, as moléculas permaneceram imóveis. O efeito cinético da impureza, na velocidade de crescimento da face do cristal, envolve três estágios de energia:

- (1) Adsorção (captura temporária) de impurezas (adsorção do calor Q_{ad});
- (2) Migração das moléculas de impurezas sobre a superfície (energia Q_{smig});
- (3) Adsorção das moléculas de impurezas, migração na superfície de um degrau de um kink livre (mudança de energia livre no degrau Q_{step}) a um outro kink (energia livre do kink Q_{kink}).

Os valores relativos às três energias citadas determinam o sítio e o modo de adsorção das impurezas, sendo possíveis as situações abaixo:

- (a) Quando Q_{ad} é comparável a Q_{smig} , independente dos valores de Q_{step} ou Q_{kink} , a adsorção da impureza ocorre na superfície do degrau;
- (b) Quando Q_{ad} é relativamente alta em comparação com a Q_{smig} , as moléculas de impurezas adsorvidas são móveis na superfície e podem ser subsequentes adsorvidas

nas áreas de kinks livres nos degraus, mudando as energias dos kinks (Q_{step} e Q_{kink}) respectivamente. Desde que $Q_{step} < Q_{kink}$, a adsorção das moléculas de impurezas migradoras será sempre favorecida nos kinks.

- (c) Quando $Q_{kink} \gg Q_{step}$, as moléculas de impurezas não são adsorvidas na superfície, elas se difundem diretamente nos kinks.

Sangwall (1998^{a,b}) concluiu que pode-se utilizar o modelo BCF (de superfície difusa), para análise da cinética de crescimento cristalino em soluções que não contém impurezas. No entanto, esse modelo também é importante quando as soluções contêm impurezas, mas conseqüentemente poderia ser negligenciada a situação (c) descrita acima. O modelo de Kubota-Mullin essencialmente descreve as situações (b) e (c) acima, onde ocorre a adsorção de impurezas. No entanto, esse modelo não considera explicitamente a adsorção de impurezas nos kinks. Ele assume que as partículas de impurezas são adsorvidas ao longo dos degraus e que estas são responsáveis por pararem os deslocamentos. O modelo de Cabrera-Vermilyea descreve que a adsorção da impureza ocorre na superfície (impurezas imóveis), $Q_{ad} \leq Q_{smig}$, $\lambda_S \leq a_S$, e poderia ser aplicado para descrever a adsorção das impurezas.

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

Em Martins et al (2009) são encontradas comparações entre a velocidade de crescimento, expressa na base volumétrica (Equação (2. 80)), e a supersaturação absoluta da solução, das impurezas amido e dextrana, na cristalização por evaporação a vácuo (Figura 2. 49 e Figura 2. 50). Também podem ser encontradas comparações entre o coeficiente de saturação (y_{sat}) e as quantidades dos contaminantes. Os resultados sugerem que a adição do contaminante dextrana tem maior influência no crescimento do cristal e na solubilidade da solução, que o amido.

$$R_V = \rho_c \cdot \frac{\Delta \ln m}{\Delta t} \quad (2. 80)$$

Onde,

R_V : velocidade de crescimento expressa na base volumétrica ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$);

m : massa de cristais (kg);

t : tempo (s);

ρ_c : densidade dos cristais de sacarose (kg/m^3).

Figura 2. 49 - Influência da concentração de dextrna (a) no coeficiente de saturação (y_{sat}) e (b) na curva de crescimento dos cristais de sacarose (MARTINS et al, 2009).

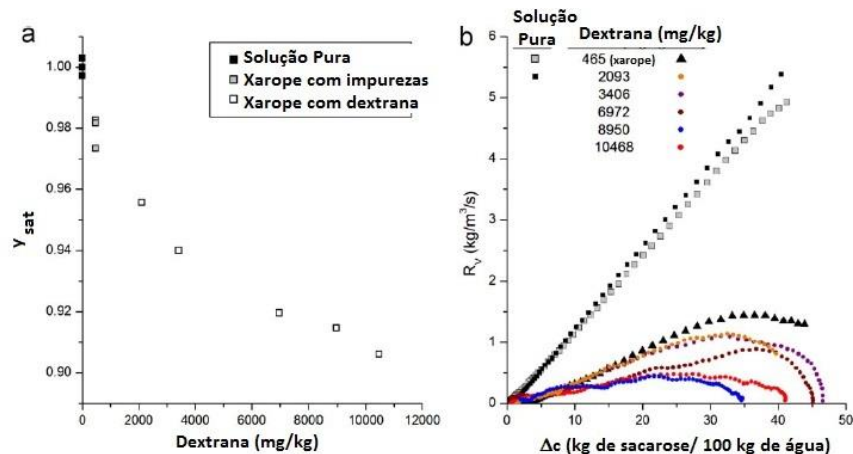
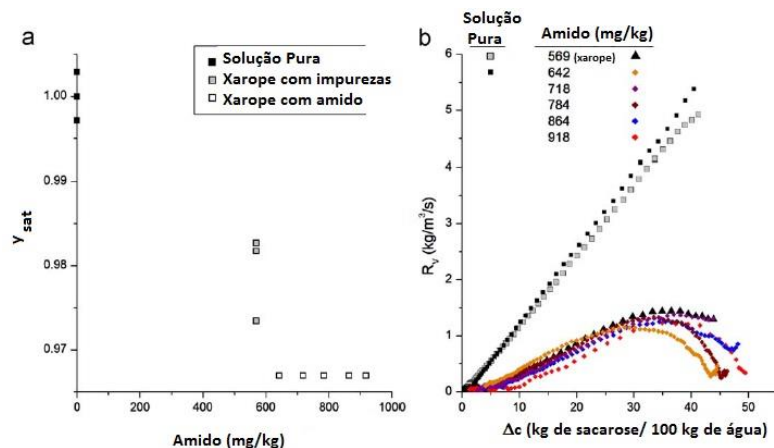


Figura 2. 50 - Influência da concentração de amido (a) no coeficiente de saturação (y_{sat}) e (b) na curva de crescimento dos cristais de sacarose (MARTINS et al, 2009).



Segundo Martins et al (2009), os comportamentos observados nas Figuras acima (Figura 2. 49 e Figura 2. 50) são um desafio para as investigações de crescimento de cristal, uma vez que não podem ser explicados somente pelo efeito de viscosidade e revelam novos conhecimentos sobre os mecanismos de contaminações das impurezas.

O modelo proposto por Martins et al (2006) e Martins et al (2009) é o de adsorção competitiva, estendido para a sua versão do estado instável, para explicar as curvas

de taxa de crescimento observada. De acordo com esta teoria, as impurezas adsorvem mais rapidamente nos locais ativos para o crescimento e, em seguida, são gradualmente substituídas pelo soluto da cristalização, até que o equilíbrio seja atingido. Nesse modelo, em supersaturações elevadas, as taxas de crescimento são reduzidas pela rápida adsorção de impurezas, e quando o equilíbrio competitivo é estabelecido, o crescimento dos cristais é menos afetado pela presença de impurezas.

Algumas impurezas também podem ser aprisionadas dentro dos cristais de sacarose. Esse mecanismo de oclusão e de deposição de não açúcares, segundo Hook (1959) pode ocorrer por três caminhos:

1. Pelo licor-mãe, que não foi completamente removido da superfície do cristal durante a centrifugação. Isso fica evidente quando se promove a afinação da massa de cristais com solução saturada de sacarose e novamente a centrifugação, os cristais ficam praticamente isentos de licor-mãe;
2. Ligado à superfície do cristal, ou até mesmo por todo o cristal, por forças de adsorção, como exemplo, dextrana, caramelos etc;
3. Inclusão no interior devido à velocidade de crescimento do cristal. Se a velocidade de crescimento do cristal for muito rápida, o licor-mãe ou até mesmo sólidos em suspensão podem ficar mecanicamente aprisionados dentro do cristal.

Promraksa et al (2009) citam que a contaminação de dextrana nos cristais pode ocorrer pelos mecanismos de adsorção na superfície, como citado por Martins et al (2009), e de inclusão, sendo a contaminação dependente da supersaturação, da temperatura de cristalização e da concentração de dextrana no xarope.

Foram observados no trabalho de Promraksa et al (2009), que os cristais de açúcar que cresceram a taxas rápidas, tiveram superfícies mais ásperas que as dos cristais que cresceram em condições de baixa taxa, o que permitiu a maior concentração de dextrana nos cristais. Outro ponto observado foi em relação ao mecanismo de inclusão, o qual não foi suficiente para ser considerado o mecanismo principal. Como conclusão, o trabalho de Promraksa et al (2009) mostrou que a contaminação de dextrana nos cristais aumenta em altas supersaturações e temperaturas.

Atualmente, a remoção de impurezas presentes no xarope pode ser realizada por flotação e filtração, sendo a remoção final de impurezas nos cristais de sacarose realizada

na cristalização. A centrifugação, etapa posterior a cristalização, e responsável pela separação mecânica do mel e cristais, remove parte das impurezas da superfície dos cristais e não atua nas inclusões (MERHEB, 2009). Portanto, tornar a centrifugação eficiente depende da etapa anterior de cristalização, que é decisiva no controle da distribuição de tamanho, coloração e qualidade final do açúcar (POEL et al., 1998).

2.3.2.7. Técnicas de cristalização do açúcar

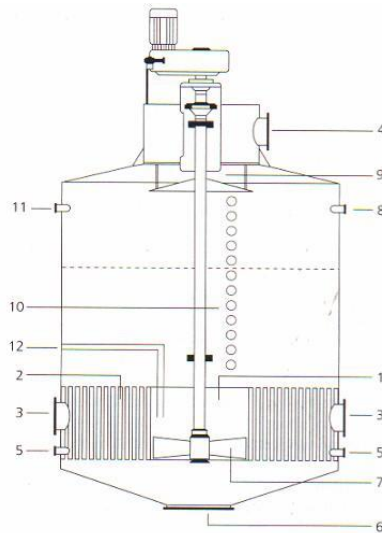
Conforme descrito no item 2.2.1, a técnica de cristalização mais utilizada na indústria açucareira nos dias atuais é a por evaporação a vácuo, conhecida como cozimento. A cristalização por resfriamento é pouco empregada, por ainda não apresentar vantagens frente ao processo de cozimento, no entanto, como etapa posterior é utilizada para recuperar parte da sacarose dissolvida no mel.

Muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de empregar a técnica de cristalização por resfriamento controlado, na obtenção de açúcares com menor número de impurezas em relação ao obtido do cozimento, sem sulfitação do caldo na clarificação, e com maior economia de energia no processo (VACCARI et al., 2005; MANTELATTO, 2005 e MERHEB, 2009). Segue um descritivo de cada uma das técnicas de cristalização de açúcar.

Cristalização por evaporação a vácuo

Conforme visto no item 2.2.1, após o tratamento do caldo, a solução pré-concentrada de sacarose, proveniente dos evaporadores, é encaminhada ao setor de cristalização, onde será submetida a um processo de concentração constante dentro de equipamentos denominados de cozedores (cristalizadores à vácuo) (Figura 2. 51).

Figura 2. 51 - Cristalizador à vácuo. 1 – tubo central; 2 – calandra; 3 – entrada de vapor; 4 – saída de vapor; 5 – saída de condensado; 6 – saída de massa cozida; 7 – agitador; 8 – bicos; 9 – separador de arraste; 10 – visores de vidro; 11 – quebra vácuo; 12 – alimentação de xarope (HUGOT, 1969)

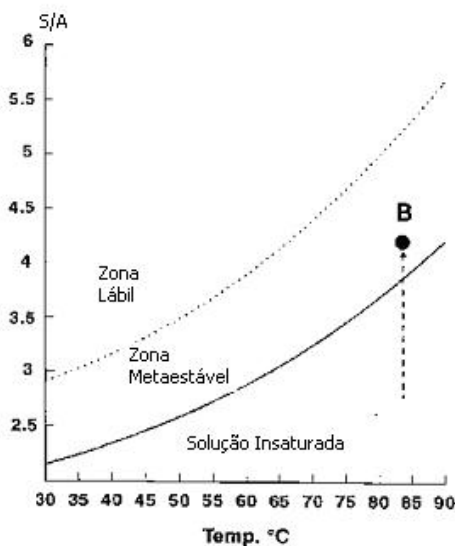


No cristalizador à vácuo, a solução é concentrada sob vácuo de 18 a 25 polegadas de Hg, recebendo vapor na calandra do cozedor, com o intuito de evaporar com maior facilidade a água contida na solução até atingir a zona de supersaturação, denominada metaestável (MERHEB, 2009).

Após a solução atingir essa zona de supersaturação, procede-se a granagem, ou seja, adicionam-se as sementes. O momento certo corresponde a um Brix de cerca de 80. O operador reconhece esse momento pela viscosidade do xarope, cujos respingos escorrem cada vez mais lentos sobre os visores. Outro meio é a “prova do fio”. Por meio de uma sonda ele retira uma amostra do xarope, pega um pouco desse entre o polegar e o indicador e os separa rapidamente: o momento certo corresponde a um fio que se quebra com um comprimento de 2 a 3 cm. Efetuando essa prova cedo demais, o fio se quebra assim que se separam os dedos, tarde demais, não se separam (HUGOT, 1969 e COPERSUCAR, 1984).

À medida que os cristais aumentam, a supersaturação da solução diminui. Para manter a supersaturação é preciso haver evaporação de água e alimentação de matéria açucarada, conforme Figura 2. 52.

Figura 2. 52 - Cristalização por evaporação à vácuo, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008 apud MERHEB, 2009).



Davis & Yearwood (1934) apud Hugot (1969) verificaram que a zona intermediária de supersaturação apresenta pouca importância na prática do cozimento, sendo consideradas as zonas metaestável e lábil as principais para se manter o controle do processo. Na Figura 2. 52 também pode-se observar o ponto ideal de supersaturação (B) a ser mantida a solução para se ter esse controle (MERHEB, 2009).

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

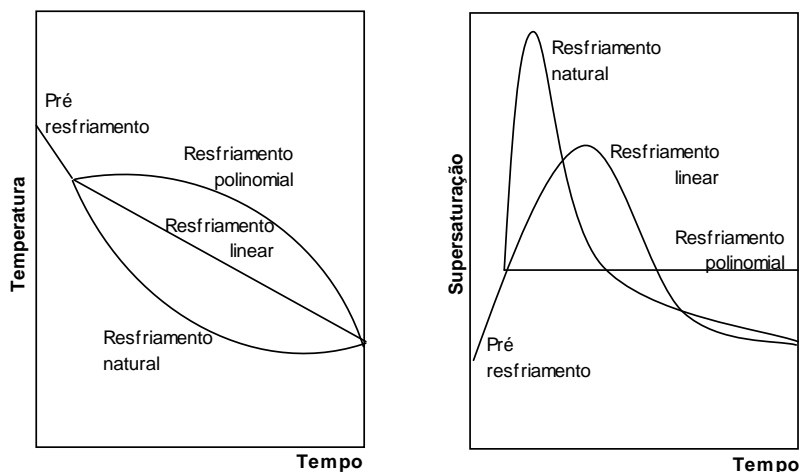
Cristalização por resfriamento

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

permanecem constantes. Na cristalização por resfriamento flash, tanto a temperatura como os elementos presentes no caldo sofrem mudanças de acordo com a evaporação da água associada a remoção do calor latente (MERHEB, 2009).

A cristalização por resfriamento é baseada na diminuição do grau de solubilidade da sacarose na solução decorrente da redução da temperatura. Dessa maneira, a supersaturação é produzida pela remoção de calor da solução ou da suspensão de cristais. O resfriamento pode ocorrer naturalmente, por controle linear e por controle polinomial da temperatura (Figura 2. 53)

Figura 2. 53 - Comparação entre os tipos de resfriamento realizados a pressão atmosférica em relação a supersaturação e a temperatura da solução (MERHEB, 2009).



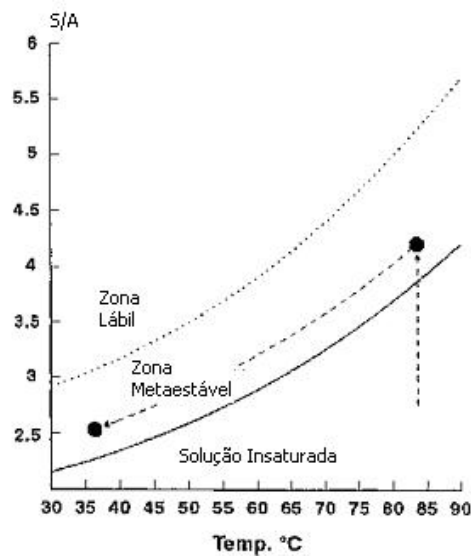
Curvas de resfriamento de cristalizadores de batelada agitados

Os cristalizadores em bateladas são equipamentos mais simples comparados aos do processo contínuo, no entanto apresentam baixa repetitividade da qualidade dos produtos. Essa baixa qualidade geralmente é dada pelo resfriamento rápido no início da operação, que causa uma grande quantidade não controlada de formação de cristais que podem não atingir uma maior dimensão durante a corrida da batelada (MERHEB, 2009). O produto é, portanto, fino causando problemas em sua separação e lavagem; possui uma grande quantidade de licor-mãe impuro, inclusa e oclusa nos cristais; pode ter secagem difícil; pode apresentar problemas de empedramento na estocagem (NÝVLT; HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001). Outro ponto importante é em relação aos grandes gradientes de

temperatura próximos às superfícies de resfriamento no início da operação que podem conduzir a incrustações intensas.

A obtenção de um produto de qualidade, na utilização da cristalização por resfriamento, é baseada no controle do resfriamento que deverá ser mantido dentro da zona metaestável de supersaturação, ou seja, é necessário minimizar a formação de novos núcleos cristalinos (Figura 2. 54).

Figura 2. 54 - Cristalização por resfriamento controlado, onde A, água e S, sacarose (UNIVERSITÉ DE REIMS, 2008).



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

$$m_0 = \frac{L_0^3}{L_f^3 - L_0^3} \cdot \Delta m \quad (2. 81)$$

Isso significa que, durante a corrida da batelada, a supersaturação permanece suficientemente baixa para evitar a formação de novos cristais. Se o processo for operado a supersaturação constante como a mostrada na Figura 2. 54, a supersaturação gerada pelo

resfriamento deve ser instantaneamente removida pelo crescimento dos cristais, então, a velocidade de supersaturação (resfriamento) instantânea $(-\dot{T})$ deve ser proporcional à área superficial dos cristais presentes, segundo Nývlt, Hostomský & Giuliatti (2001):

$$(-\dot{T}) \cdot \frac{dc_{eq}}{dT} = k_g \cdot A_c \cdot \Delta C^g \quad (2.82)$$

Broul (1979) apud Nývlt et al. (1985) demonstraram que em cristalizadores em batelada, a velocidade de crescimento dos cristais é descrita pela equação:

$$L = L_0 + G \cdot t \quad (2.83)$$

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

$$L_m = L_n + G \cdot t_b \quad (2.84)$$

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

$$t_c = \frac{1}{3} \cdot t_b \quad (2.85)$$

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

$$N_c = \frac{m_0}{\alpha \cdot \rho_c \cdot L_0^3} \quad (2.86)$$

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

$$A_c = N_c \cdot \beta \cdot L^2 = \frac{\beta \cdot m_{c0}}{\alpha \cdot \rho_c \cdot L_0} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2 \quad (2.87)$$

Substituindo a equação (2. 87) na equação (2. 82) obtém-se a velocidade de resfriamento no instante t :

$$(-\dot{T}) = \frac{3 \cdot m_0}{\frac{dc_{eq}}{dT}} \cdot \left(\frac{G}{L_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2 \quad (2. 88)$$

A integração da equação (2. 88) de T_0 a T_t fornece:

$$T_0 - T_t = 3 \cdot \frac{G \cdot t}{L_0} \cdot \frac{m_0}{dc_{eq}/dT} \cdot \left[1 + \frac{G \cdot t}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2\right] \quad (2. 89)$$

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

$$T_0 - T_f = 3 \cdot \frac{G \cdot t_b}{L_0} \cdot \frac{m_0}{dc_{eq}/dT} \cdot \left[1 + \frac{G \cdot t_b}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t_b}{L_0}\right)^2\right] \quad (2. 90)$$

Ao dividir a equação (2. 89) pela equação (2. 90) obtém-se:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \frac{t}{t_b} \cdot \frac{1 + \frac{G \cdot t}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t}{L_0}\right)^2}{1 + \frac{G \cdot t_b}{L_0} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{G \cdot t_b}{L_0}\right)^2} \quad (2. 91)$$

Ou, de forma simplificada:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \left(\frac{t}{t_b}\right)^3 \quad (2. 92)$$

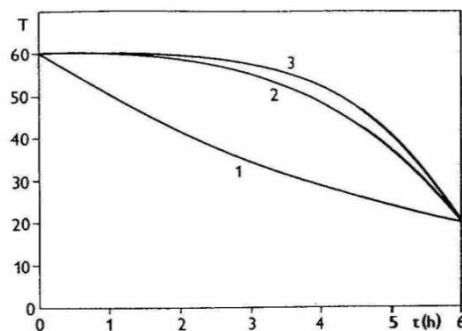
De acordo com essa equação, a velocidade ótima de resfriamento no início da batelada, deverá ser bastante baixa e deverá aumentar continuamente com o aumento do

tempo. Se uma nucleação simultânea, em uma taxa constante, não puder ser evitada, pode-se obter:

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \left(\frac{t}{t_b} \right)^4 \quad (2.93)$$

Nývlt, Hostomský & Giuliatti (2001) citam que em geral, o resfriamento é conduzido de forma oposta ao resfriamento natural: rápido no início e lento no final da batelada. As curvas de resfriamento são apresentadas na Figura 2. 55. Na prática, ambas as curvas teóricas caminham próximas, de forma que, usualmente, utiliza-se o expoente 3 para todos os casos.

Figura 2. 55 - Comparação das curvas de resfriamento. 1-resfriamento forçado; 2-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 3; 3-resfriamento de acordo com a curva teórica com expoente 4 (NÝVLT, HOSTOMSKÝ & GIULIETTI, 2001).



Produção de açúcar branco utilizando a técnica de cristalização por resfriamento

Atualmente a cristalização por resfriamento é utilizada no processamento de massa C e para a produção de “seed magma”. Muitos estudos foram realizados e estão em desenvolvimento no sentido de aplicar a técnica da cristalização por resfriamento para produção de massa A. O principal objetivo desses estudos é tornar o processo mais controlado, com obtenção de cristais com menor quantidade de impurezas, uniformidade e economicamente viável em termos de consumo de insumos e investimentos (MANTOVANI et al, 1986; SGUALDINO et al., 1988; MANTELATTO, 2005 e MERHEB, 2009).

Mantovani et al (1986) investigaram os fatores industriais que podem influenciar na qualidade dos cristais finais no processo de produção da sacarose. Eles apontaram que as inclusões de impurezas nos cristais emergem da velocidade de crescimento empregada. Verificaram que em altas velocidades de crescimento, a probabilidade de ocorrer inclusão de mel dentro do cristal é maior.

Sgualdino et al (1988) publicaram alguns dados dos experimentos de cristalização por resfriamento contínuo, realizados em escala piloto. A proposta era verificar se essa operação era capaz de obter cristais de açúcar de beterraba sem cinzas e com baixa cor, provenientes de um caldo bruto. A capacidade dessa planta piloto era de 1 tonelada de açúcar por dia, sendo que em cada ciclo eram obtidos 60 quilos de açúcar. As condições de trabalho podem ser observadas na tabela 2.4.

Tabela 2. 4 - Condições de trabalho da planta piloto (SGUALDINO et al., 1988).

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

Os primeiros resultados obtidos em relação ao tamanho médio e ao C.V. foram de 0,4 a 0,6 mm e de 30 a 40%, mas a cor do açúcar final não foi satisfatória devido à necessidade de arranjos operacionais. Com a experiência adquirida na planta piloto, Vaccari et al. (1991^a), retornaram ao laboratório, e trabalharam com o resfriamento linear em torno de 10°C/h para a 1^a cristalização, e de 5 a 6°C/h na 2^a cristalização do mel resultante da primeira. A série de experimentos resultou em um açúcar com pouca qualidade, e o maior problema encontrado foi a formação de espuma e grande turbidez no caldo durante a etapa de concentração. No entanto, os cristais apresentaram brilho e características visuais muito boas.

Mantovani et al (1992), Vaccari et al. (1993^a) continuaram os testes com as mesmas condições dos testes citados acima, mas utilizaram a técnica de cristalização por

resfriamento dos xaropes com cor em torno de 5000-6000 ICUMSA, em três estágios. Os resultados forneceram açúcares com cores em torno de 40 UI, rendimento em torno de 79%.

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

Vaccari et al (1996) estudaram uma série de possibilidades para a produção de açúcar branco direto do caldo bruto de cana de açúcar. Esses experimentos conduzidos não visaram o controle da granulometria dos cristais, mas as características finais que estes apresentariam. Os resultados não foram tão satisfatórios quanto aos encontrados com a beterraba, por causa da grande quantidade de compostos coloridos presentes no caldo de cana. A diferença da presença de polissacarídeos e da cor presentes nos caldos de cana e nos da beterraba podem ser vistos na Tabela 2. 5 e na Tabela 2. 6.

Tabela 2. 5 - Polissacarídeos presentes nos processos de cana e beterraba (GODSHALL et al., 2002).

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

Tabela 2. 6 - Cores dos caldos processados de cana e de beterraba (GODSHALL et al., 2002).

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

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

Tabela 2. 7 - Resultados das soluções de caldo testadas pela técnica de cristalização por resfriamento (GODSHALL et al., 2002).

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

Mantelatto (2005) demonstrou que a cristalização por resfriamento de soluções a partir do caldo de cana sem nenhum tratamento não obteve bons resultados, pois a alta viscosidade da massa e a grande quantidade de impurezas coloidais e materiais floculados em suspensão dificultaram a centrifugação da massa, ao obstruírem a tela do cesto da centrífuga. No entanto, a técnica estudada apresentou bons resultados para soluções com pré-tratamento, por exemplo, no caso da cristalização da solução preparada a partir do açúcar VVHP, cor inicial de 310 UI, obteve-se cristais com cor entre 18 e 33 UI e as remoções de cinzas e amido foram praticamente completas. Mantelatto (2005) trabalhou com taxas de resfriamento lineares de 4, 6, 8 e 12°C/h e concentrações de solução em torno de 78 a 84° Brix, e apesar dos bons resultados em relação a remoção de cor e impurezas, não conseguiu diminuir a nucleação durante o processo de cristalização.

Merheb (2009) estudou a aplicação do controle da rampa de resfriamento cúbica, para produção de açúcar branco e controle da formação de cristais. Foram utilizadas as condições laboratoriais testadas por Mantelatto (2005), concentrações das soluções de 78 a 84°Brix e tempos de batelada de 12 a 4 horas. Os resultados quanto à redução de impurezas presentes inicialmente nos cristais de açúcar através da cristalização por resfriamento controlado por rampa cúbica foram: de 95% de cor; 85% de amido e 80% de dextrana. Para o xarope classificado como VVHP, as reduções obtidas nos cristais através da cristalização por resfriamento controlado foram: de 96% na cor do açúcar final (de 10.100 UI para 361 UI), de 98% na quantidade de cinzas condutimétricas, de 84% na quantidade de amido e de 52% na quantidade de dextrana. Quanto ao controle da formação de cristais, os coeficientes de variação obtidos foram de 25 a 35%.

2.3.2.8. Modelagem matemática da cristalização

O modelo de Nývlt et al.,(1985) e Nývlt, Hostomský e Giuliatti (2001) consideram, em sua aplicação, as equações cinéticas da nucleação e do crescimento. A massa de cristais por volume de solução (C_s) pode ser descrita pela equação:

$$C_s = \frac{2\alpha\rho_c n^0 (L_m - L_n)^4}{27} \cdot f(z_n) \quad (2.94)$$

Sendo $f(z_n)$ descrita pela equação (2.54).

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

$$n^0 = \frac{dN/dt}{G} \quad (2.95)$$

Substituindo a relação da equação (2.95) na equação (2.94), pode-se estimar a taxa de nucleação média:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{27 \cdot C_s \cdot G}{2 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot (L_m - L_n)^4 \cdot f(z_n)} \quad (2.96)$$

Ao substituir a equação (2.95) na equação (2.62), a concentração da suspensão para um cristalizador contínuo pode ser escrita como:

$$m_c = \alpha \cdot \rho_c \cdot \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 \cdot dL = 6 \cdot \alpha \cdot \rho_c \cdot n^0 \cdot (G \cdot t_c)^4 \quad (2.97)$$

Para determinar essa mesma relação, para um cristalizador em batelada, modifica-se o tempo utilizando a equação (2.85). Com base nessas equações e nas equações da taxa para a nucleação e para o crescimento, obtém-se o seguinte modelo para um cristalizador, que prediz o tamanho médio dos cristais de acordo com as condições de operação (NÝVLT et al., 1985):

$$(L_m - L_n)^{(1+3 \cdot g/n)} = 3 \cdot B_N \cdot C_S^{(1-j)g/n} \cdot \left[\frac{\left(\frac{t_b}{3} \right)^{(1-g/n)}}{(f(z_n))^{g/n}} \right] \quad (2.98)$$

Onde B_N é o parâmetro do cristalizador:

$$B_N = \left(\frac{4,5 \cdot k_g^{n/g}}{\alpha \cdot \rho_c \cdot k_N} \right)^{g/n} \quad (2.99)$$

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

$$\ln\left(\frac{dN}{dt}\right) = \ln\left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}}\right) + j \cdot \ln C_S + \frac{n}{g} \cdot \ln G \quad (2.100)$$

Nomeando-se os termos da equação (2.100) como:

$$Y = \ln\left(\frac{dN}{dt}\right) - j \cdot \ln C_S \quad (2.101)$$

$$A = \ln\left(\frac{k_N}{k_g^{n/g}}\right) \quad (2.102)$$

$$X = \ln G \quad (2.103)$$

As equações (2.99) e (2.100) podem ser rescritas como:

$$Y = A^* + \frac{n}{g} \cdot X \quad (2.104)$$

$$B_N = \left(\frac{4,5}{\exp(A^*) \cdot \alpha \cdot \rho_c} \right)^{g/n} \quad (2. 105)$$

2.4. Utilização do planejamento de experimentos no desenvolvimento científico

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BUTTON, 2012).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Para isso, o uso da metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta, que fundamentada na teoria estatística, fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (NETO et al, 2002; RODRIGUES & LEMMA, 2009).

2.4.1. Vantagens do planejamento experimental

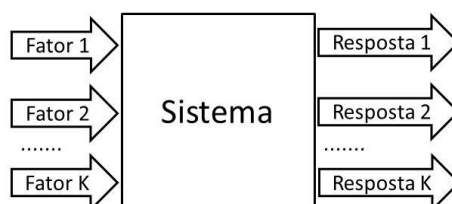
O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado apresenta uma série de vantagens:

1. Reduz o número de experimentos ou repetições, e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados;
2. Os fatores são analisados simultaneamente, o que leva a poder verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse;
3. É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo;
4. Permite calcular e avaliar o erro experimental, o que é fundamental para que possamos especificar o nível de confiança estatística com o qual poderemos estimar a reprodutibilidade do resultado desejado;
5. Depende mais da competência do profissional em sua área de atuação que de seus conhecimentos em estatística.

2.4.2. Metodologia do planejamento experimental

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que deve ser feita é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos, como o tipo de catalisador, ou quantitativos, como a temperatura. As respostas são as variáveis de saída do sistema, de interesse, e que serão, ou não, afetadas por modificações provocadas nos fatores (Figura 2. 56). Elas também podem ser qualitativas ou quantitativas (NETO et al, 2002).

Figura 2. 56 - Representação de um sistema por uma função desconhecida ligando fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). (Fonte: Neto et al, 2002).



Identificados todos os fatores e respostas, o próximo passo é definir o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para que o planejamento mais apropriado possa ser adotado. Há três técnicas básicas para a definição dos ensaios num planejamento experimental: o uso de *réplicas*, da *aleatorização* (ou “*randomização*”) e de *blocos* (BUTTON, 2012; MACEDO, 2007).

A *réplica* consiste na repetição de um ensaio sob condições preestabelecidas. Esta técnica permite obter uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Ela também permite verificar qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.

A *aleatorização* ou *randomização* é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a sequência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios também é aleatória.

A técnica dos *blocos* permite realizar a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontroláveis. Um bloco é uma porção do

material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise com blocos, a aleatorização é restringida à sequência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

Montgomery (1991) sugere que o tamanho da amostra (número de réplicas), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos seja um processo iterativo. Principalmente em processos complexos, com diversas variáveis influentes, não se deve partir de um conjunto extenso de experimentos, que envolva um grande número de variáveis, estudadas em diversos níveis. É mais produtivo estabelecer-se um conjunto inicial com número reduzido de ensaios (poucas variáveis, poucos níveis de avaliação), ir aprendendo sobre o processo e aos poucos, acrescentar novas variáveis e níveis e eliminar variáveis que não se apresentem influentes. Com essa iniciativa, reduz-se o número total de ensaios e, o que é mais importante, reservam-se os recursos para aqueles ensaios realmente importantes, que normalmente não fornecem resultados objetivos nas tentativas iniciais.

Nas investigações preliminares, os planejamentos fatoriais são muito úteis. Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre níveis de dois ou mais fatores. Na literatura especializada, os esquemas fatoriais não são considerados delineamentos experimentais, mas delineamentos de tratamentos, nesse contexto, cada combinação é um tratamento.

Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo. Em outros casos, tem-se um esquema fatorial incompleto. Certos tipos de fatoriais incompletos, constituídos de frações bem determinadas de fatoriais completos, são de grande valia na seleção dos níveis e/ou dos fatores em estudo.

Num delineamento casualizado com dois fatores, cada qual com dois níveis, por exemplo, fator A = Temperatura, com níveis '1' e '2' e B = pH, com níveis '1' e '2', as seguintes combinações, tratamentos ou ensaios podem ser (RODRIGUES & LEMMA, 2009):

$$\begin{array}{cc} A_1 B_1 & A_1 B_2 \\ A_2 B_1 & A_2 B_2 \end{array}$$

Se A tiver três níveis e B dois níveis, as combinações seriam:

$$\begin{array}{l} A_1 B_1 \quad A_1 B_2 \\ A_2 B_1 \quad A_2 B_2 \\ A_3 B_1 \quad A_3 B_2 \end{array}$$

Se ambos tiverem três níveis:

$$\begin{array}{l} A_1 B_1 \quad A_1 B_2 \quad A_1 B_3 \\ A_2 B_1 \quad A_2 B_2 \quad A_2 B_3 \\ A_3 B_1 \quad A_3 B_2 \quad A_3 B_3 \end{array}$$

Portanto, seja K o número de fatores em estudo, cada qual com N níveis, denota-se um esquema fatorial completo por N^K . Segue a Tabela 2. 8 com o número de ensaios, tratamentos ou combinações de fatoriais completos. Pode ser observado que o número de ensaios cresce exponencialmente, conforme se aumentam os fatores em relação aos níveis.

Tabela 2. 8 - Número de ensaios, tratamentos ou combinações de alguns esquemas fatoriais completos.

Níveis	Fatores							
	k = 2	k = 3	k = 4	k = 5	k = 6	k = 7	k = K
2	$2^2 = 4$	$2^3 = 8$	$2^4 = 16$	$2^5 = 32$	$2^6 = 64$	$2^7 = 128$	2^K
3	$3^2 = 9$	$3^3 = 27$	$3^4 = 81$	$3^5 = 243$	$3^6 = 729$	$3^7 = 2187$	3^K
....
N	N^2	N^3	N^4	N^5	N^6	N^7	N^K

Nesse trabalho de doutorado, os experimentos foram realizados com a utilização do planejamento fatorial 2^K . Segue um descritivo desse planejamento.

2.4.3. Planejamento fatorial 2^K

Um caso particular é o planejamento fatorial com k fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial 2^k . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas (BUTTON, 2012).

Delineamentos desse tipo são muito utilizados em laboratórios e/ou locais onde as fontes externas de variação são, geralmente, bem controladas. Eles apresentam uma

vantagem incontestável: fornecem o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo (RODRIGUES & LEMMA, 2009).

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais é feita arbitrariamente, não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir ilustrar o planejamento sob forma de matrizes (MACEDO, 2007).

Por exemplo, em um experimento para estudar a atividade enzimática em função do pH (fator A), com 2 níveis que denominaremos apenas baixo (-) e alto (+), e temperatura (fator B), também com 2 níveis: baixa (-) e alta (+), com três repetições. Segue a Tabela 2. 9.

Como há somente dois níveis para análise de cada fator, assume-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis. O modelo estatístico, o teste de hipóteses e as somatórias dos quadrados das diferenças são idênticas às do planejamento fatorial geral, assumindo-se $a = 2$ e $b = 2$.

Neste caso, para 2 níveis, o número de graus de liberdade é igual a 1, no entanto, aumentando-se o número de réplicas (n), tem-se maior objetividade na análise, pois F_0 também aumenta.

Tabela 2. 9 - Exemplo de experimento com sinais codificados (RODRIGUES & LEMMA, 2009).

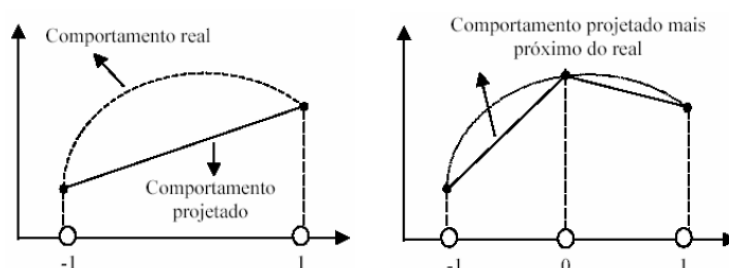
Fatores		Tratamentos	Repetições			Totais	Médias
A	B		1	2	3		
-	-	1	218	212	170	600	200
+	-	a	67	73	76	216	72
-	+	b	402	399	411	1212	404
+	+	ab	222	258	270	750	250

Para tornar possível a execução, ao menos aproximada, da interferência estatística, é usual que sejam feitos alguns ensaios no ponto central do espaço experimental. Com tal procedimento viabiliza-se o cálculo dos resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão e então das estimativas por intervalo, dos testes e assim por diante.

2.4.4. Pontos centrais

É importante verificar nos experimentos fatoriais, se as respostas têm um comportamento linear com relação aos fatores, ou seja, observar se ocorre mudança direta ou inversamente proporcional na resposta quando um fator (ou componente da mistura) aumenta ou diminui. Entretanto, é possível que determinada resposta melhore quando um fator é aumentado até certo ponto e depois diminua o desempenho (MACEDO, 2007). Em casos como esse, é recomendada a utilização do ponto central, ou seja, um tratamento que admite apenas os níveis médios de cada fator, a fim de verificar se existe um comportamento diferente daquele que seria esperado para a resposta baseando-se apenas nos dois tratamentos adotados.

Figura 2. 57 - Comportamento projetado baseando-se nas observações disponíveis quando existe um comportamento não linear na resposta: (a) sem ponto central; (b) com ponto central. (Fonte: MACEDO, 2007).



Pela Figura 2. 57 pode-se observar que na situação (a) não foi detectado comportamento linear, devido a presença de apenas dois pontos, no entanto na situação (b), a presença de um ponto central caracteriza o comportamento não linear entre os níveis estudados. Segue a Tabela 2. 10 com exemplo de 3 ensaios no ponto central.

Tabela 2. 10 - Exemplo de adição de ensaios no ponto central (RODRIGUES & LEMMA, 2009).

pH	Temperatura	Atividade
-1	-1	200
1	-1	72
-1	1	404
1	1	250
0	0	150
0	0	140
0	0	160

2.4.5. Pontos axiais

Quando se tem o interesse em ajustar às respostas experimentais a um modelo de segunda ordem, que tem a forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e \quad (2.106)$$

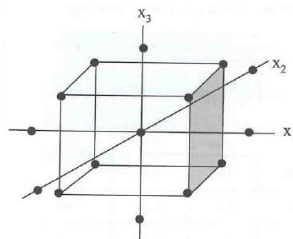
O modelo a ser ajustado tem 6 parâmetros (Equação (2.106)), e o fatorial 2^2 tem apenas 4 pontos fatoriais, mais um ponto gerado pela média dos pontos centrais, caracterizando 5 observações independentes, que são naturalmente insuficientes para estimar 6 parâmetros. Em situações como esta, uma alternativa interessante é adicionar ao fatorial 2^2 pontos axiais do tipo $\pm\alpha$, onde $\alpha = (2^K)^{1/4}$, gerando um delineamento extremamente útil, denominado Delineamento Composto Central, no qual há várias possibilidades para a escolha dos níveis nos pontos axiais. Segue a Tabela 2.11 com alguns valores de α .

Tabela 2.11 - Alguns valores de α (RODRIGUES & LEMMA, 2009).

K	2	3	4	5	6
α	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

Um Delineamento Composto Central que tem pontos axiais é dito Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). De modo geral, num DCCR com 2 níveis originais, temos 2^K pontos fatoriais + 2 . K pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais. Segue a Figura 2.58 com um esquema DCCR.

Figura 2.58 - Esquema de um DCCR com $2^3 = 8$ pontos fatoriais + pontos centrais + 6 pontos axiais (RODRIGUES & LEMMA, 2009).



CAPÍTULO 3: Materiais e Métodos

3.1. Testes de cristalização

3.1.1. Materiais

Os materiais utilizados na realização dos testes de cristalização foram: açúcar PP45 (açúcar União), açúcar cristal branco Tipo 2 (doador pela Usina São Manoel); amido de batata da marca Fluka 03967, Sigma Aldrich; dextrana Dextran T 500 de *Leuconostoc spp.*, Sigma Aldrich; e água destilada. Antes de iniciar os testes de cristalização, os açúcares PP45 e cristal Tipo 2 foram analisados pelo Laboratório de Análises Físico-Químicas do Centro de tecnologia Canaveira. As características dos açúcares seguem na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 - Características do açúcar utilizado nos testes de cristalização

Propriedades do açúcar	Açúcar PP45	Açúcar cristal Tipo 2 (USM)
Amido (mg/kg)	-	309
Cinzas condutimétricas (%m/m)	0,006	0,03
Cor ICUMSA (MOPS)	25	168
Dextrana (mg/kg)	<10	<10
Frutose (mg/kg)	<50	<50
Glucose (mg/kg)	<50	<50
Outros sacarídeos (mg/kg)	<50	<50
Polarização (ºZ)	99,89	99,79
Resíduo insolúvel (escala de 1 -10)	2	3
Turbidez (NTU)	-	22
Floco ácido	negativo	negativo
Floco alcoólico (Abs)	-	0,089

O açúcar PP45 foi utilizado no preparo da suspensão alcoólica de açúcar e o tipo 2 utilizado no preparo das soluções a 65º Brix.

As soluções de açúcar a 65º Brix foram preparadas no dia dos ensaios, solubilizadas a quente e adicionadas a elas, as soluções de amido e dextrana de acordo com o planejamento experimental adotado. Após esse preparo, essas soluções foram cristalizadas.

O planejamento experimental utilizado foi um fatorial completo, $2^2 + 3$ pontos centrais + 4 pontos axiais, num total de 11 experimentos por tipo de cristalização. Portanto, 22 experimentos foram realizados (11 cristalizações por resfriamento e 11 cristalizações por evaporação a vácuo), com contaminações de dextrana e amido, que variaram de 0 a 2125 ppm (Tabela 3. 2).

Tabela 3. 2 - Quantidades de dextrana e amido adicionados em cada ensaio de cristalização.

Ensaio	Dextrana codificado	Amido codificado	Dextrana (mg/kg)	Amido (mg/kg)
1	-1	-1	309,0	309,0
2	1	-1	1816,3	309,0
3	-1	1	309,0	1816,3
4	1	1	1816,3	1816,3
5	0	0	1062,7	1062,7
6	0	0	1062,7	1062,7
7	0	0	1062,7	1062,7
8	-1,41	0	0,0	1062,7
9	1,41	0	2125,4	1062,7
10	0	-1,41	1062,7	0,0
11	0	1,41	1062,7	2125,4

As cristalizações foram divididas em três conjuntos de experimentos:

1. Cristalizações por resfriamento controlado das soluções de açúcar tipo 2, com as contaminações citadas na Tabela 3. 2, operações em batelada, semeadas com suspensão alcoólica de açúcar (cristais com 0,022 mm de tamanho médio), para obtenção de um açúcar branco (cristais com 0,3 mm de tamanho médio), com níveis de amido e dextrana abaixo da detecção (<25 mg/kg e <10mg/kg), para utilização como semente nos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo e por resfriamento,
2. Cristalizações por resfriamento controlado das soluções de açúcar tipo 2, com as contaminações citadas na Tabela 3. 2, operações em batelada, semeadas com açúcar branco (cristais com 0,3 mm de tamanho médio) produzido no conjunto de experimentos 1;
3. Cristalizações por evaporação a vácuo das soluções de açúcar tipo 2, com as contaminações citadas na Tabela 3. 2, operações em bateladas alimentadas, semeadas com açúcar branco (cristais com 0,3 mm de tamanho médio), produzido no conjunto de experimentos 1.

O açúcar para preparo das soluções a 65ºBrix dos ensaios 10, foi o produzido pelo conjunto de experimentos 1. Esse tipo de procedimento pode ser adotado, pois se fossem obtidas discrepâncias nos resultados, em relação ao restante, esses dados entrariam no cálculo do erro, não interferindo nas curvas de tendência.

O açúcar produzido pelo conjunto de experimentos 1 também foi analisado pelo laboratório de análises físico-químicas do CTC. Seguem na Tabela 3. 3 as características.

Tabela 3. 3 - Características do açúcar produzido no conjunto de experimentos 1.

Propriedades do açúcar	Açúcar cristal Tipo 2 (USM)
Amido (mg/kg)	<25
Cinzas condutimétricas (%m/m)	0,001
Cor ICUMSA (MOPS)	12
Dextrana (mg/kg)	<10
Frutose (mg/kg)	<50
Glucose (mg/kg)	<50
Outros sacarídeos (mg/kg)	<50
Polarização (ºZ)	99,88
Resíduo insolúvel (escala de 1 - 10)	2
Turbidez (NTU)	3
Floco ácido	negativo
Floco alcoólico (Abs)	0,009

Os Brix das soluções foram medidos em um refratômetro de bancada, ABBE mark II, Reichert Jung.

Após leitura dos Brix, o béquer com a solução de açúcar foi mantido aquecido em banho maria a 70ºC, por um Controlador Automático de Temperatura: Full Gauge, MT-543Ri; sistema com PT-100 conectado, até que toda solução fosse transferida ao cristalizador. Uma bomba peristáltica, Masterflex da Cole-Parmer Instrument CO, modelo 7017-52, vazão máxima de 10kg/h, foi utilizada para realizar a transferência.

Os ensaios de cristalização foram conduzidos em um cristalizador encamisado modelo Marconi MA 502 (adaptado), com volume interno útil de 8 litros (175 mm de diâmetro e 340 mm de altura), dotado de agitador tipo hélice naval, com 60 mm de diâmetro e 4 pás inclinadas, 600 rpm de agitação. Ao cristalizador foram acoplados um sistema de vácuo (25 inHg) e uma serpentina elétrica (2000W, 110V) com um controlador manual Varivolt (0 -130V,

corrente máxima de 11 amperes, 50/60 Hz), para concentração das soluções de açúcar, bem como um sensor de temperatura PT- 100, de acordo com a Figura 3. 1, Figura 3. 2 e Figura 3. 3.

Figura 3. 1 - Cristalizador Marconi MA 502 (adaptado) utilizado nos ensaios de cristalização por resfriamento e por cozimento.



Figura 3. 2 - Esquema do Sistema de cristalização por resfriamento/cozimento.

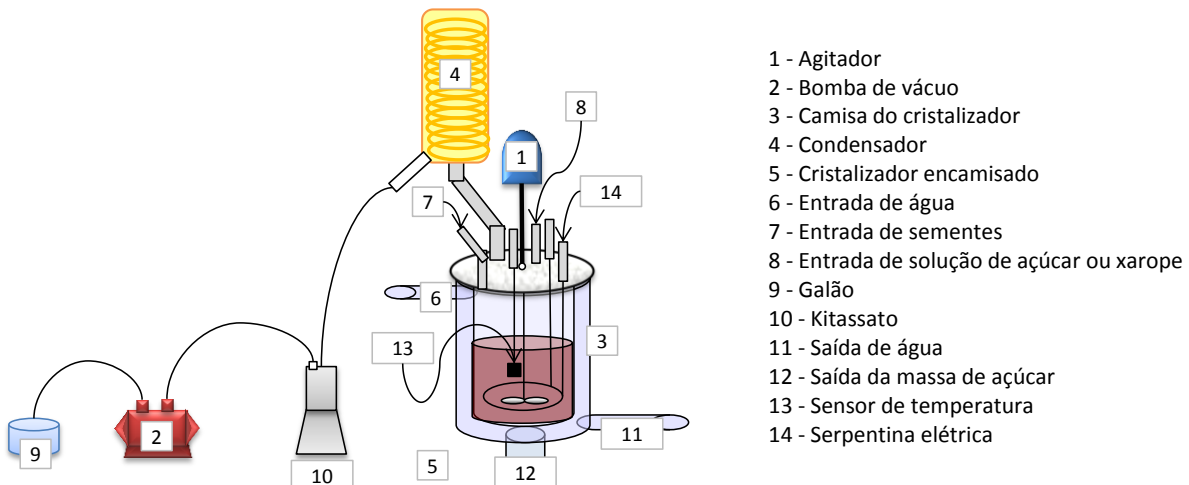
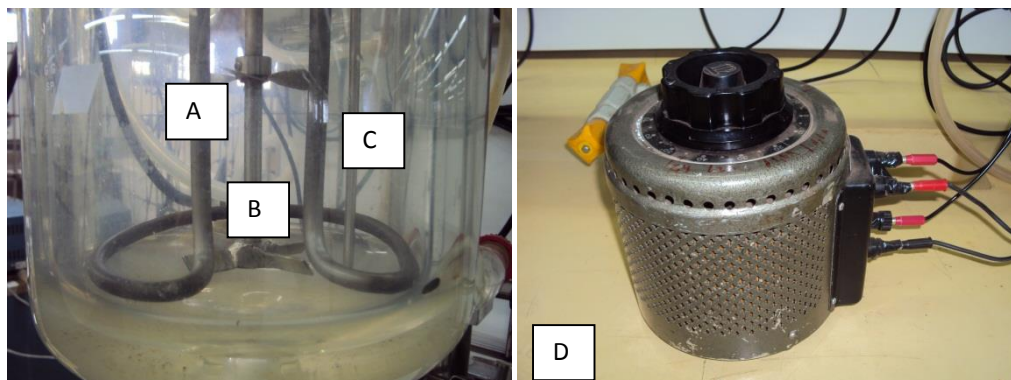
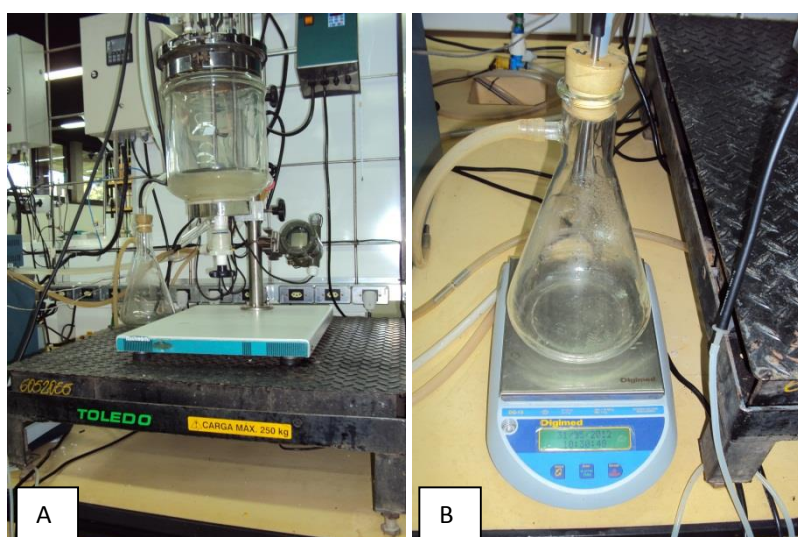


Figura 3. 3 - Componentes internos do cristalizador: (A) serpentina elétrica, (B) agitador naval e (C) sensor do instrumento de medição de temperatura PT-100; e (D) controlador da serpentina elétrica.



O controle da massa alimentada no interior do reator, em tempo real, foi dado a partir de uma balança de piso, marca Toledo, com capacidade de 250 kg e incremento de 50g, colocada debaixo do suporte do cristalizador. Uma balança da marca Digimed, modelo DG 15, classe de exatidão 2, faixa de leitura 5g a 15kg, de precisão 0,1g, foi utilizada para medição em tempo real da massa de água condensada do sistema (Figura 3. 4).

Figura 3. 4 - Balanças utilizadas nos ensaios de cristalização por resfriamento e por cozimento. (A) Balança Toledo para medida da massa interna do cristalizador e (B) Balança Digimed para medida da massa de condensado.



Na camisa do cristalizador circulou água limpa proveniente de um banho termostático, modelo Water Bath (Beckman Instruments, 120 V, 10 A, 60Hz), com controlador de temperatura atuando sobre a resistência elétrica e serpentina de seu interior.

Foram desenvolvidos no software Cscape (Control station application programming environment), os controles dos sistemas de cristalização por resfriamento e de cristalização por evaporação a vácuo. Os sistemas foram colocados separados e acionados de acordo com os testes a serem realizados.

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

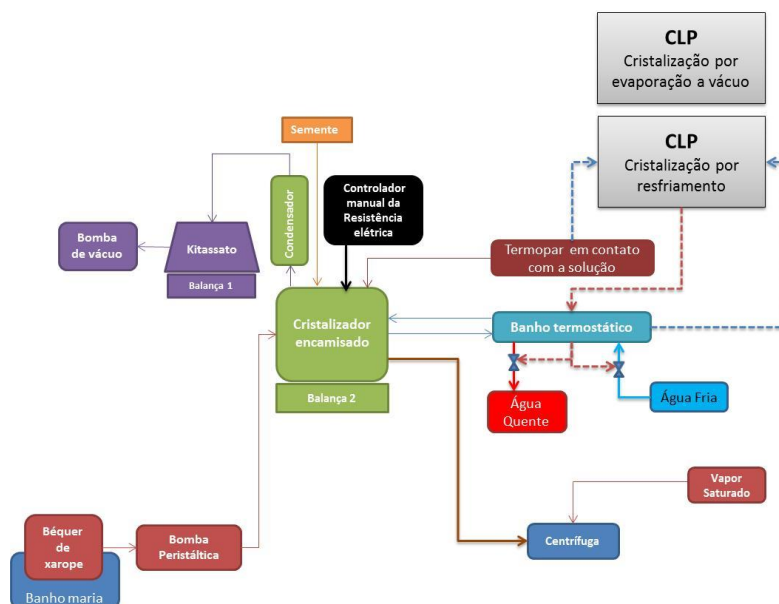
Figura 3. 5 - Centrífuga de laboratório tipo cesto, marca Metalúrgica Sueg Ltda: (A) controlador da centrífuga, (B) centrífuga e (C) cesto.



Com o objetivo de tornar a etapa de centrifugação mais próxima do processo de centrifugação das Usinas de Açúcar, a massa cristalizada foi lavada com vapor saturado ($1,5 \text{ kgf/cm}^2$) por 10 a 15 segundos, durante a centrifugação. O vapor utilizado nos experimentos foi produzido pela Autoclave a vapor Soc. Fabbe Ltda; Mod 102; 2500W; AF 302 757; categoria V; Volume: $0,05 \text{ m}^3$.

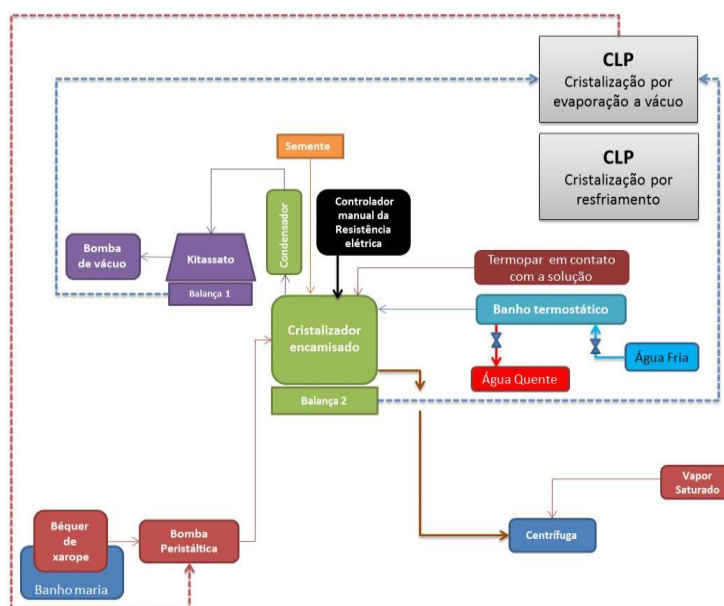
Dessa forma, os sistemas de cristalização (por resfriamento e por evaporação a vácuo) foram organizados segundo as figuras (Figura 3. 6 e Figura 3. 7).

Figura 3. 6 - Sistema de cristalização por resfriamento.



Na Figura 3. 6 se pode observar o mecanismo de atuação do controlador na cristalização por resfriamento. A atuação ocorre sobre o banho termostático, o qual aciona as válvulas: de entrada de água fria (temperatura da rede de água 32°C) e a de retirada de água quente, além de ligar/desligar a resistência quando for necessário. Esse algoritmo de controle do sistema de cristalização por resfriamento teve como objetivo garantir que a temperatura da massa seguisse uma curva cúbica de resfriamento, citada no Capítulo 2 (MERHEB, 2009).

Figura 3. 7 - Sistema de cristalização por evaporação a vácuo.



Na Figura 3. 7 se pode observar o mecanismo de atuação do controlador na cristalização por evaporação a vácuo. A atuação ocorre sobre a rotação da bomba peristáltica, a qual irá acelerar ou desacelerar o carregamento do cristalizador durante a cristalização. Esse algoritmo de controle visa manter o Brix da solução interna no reator constante (78ºBrix), o qual é calculado pelo balanço de sólidos, através dos pesos enviados pelas balanças 1 e 2 ao controlador.

$$Brix_{Cristalizador} = \frac{Brix_{Alimentação} \cdot Massa_{Cristalizador}}{(Massa_{Cristalizador} - Massa_{Condensado})} \quad (3.1)$$

3.1.2. Metodologias

Os testes de cristalização seguiram as seguintes etapas: preparo da suspensão alcoólica de açúcar; cristalizações por resfriamento controlado das soluções de açúcar tipo 2, semeadas com suspensão alcoólica; preparo das soluções de contaminantes (amido e dextrana); cristalizações por evaporação a vácuo e por resfriamento controlado semeadas com açúcar, e contaminadas com dextrana e amido; centrifugação e secagem.

3.1.2.1. Preparo da suspensão alcoólica de açúcar

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

Uma alíquota do açúcar PP45 (Tabela 3. 1) foi submetida a trituração em almofariz, e após ser previamente moída, peneirada em peneira ABNT 500 (0,025 mm) e ABNT 635 (0,020 mm). Após peneiramento, 20 gramas da massa de açúcar retida na peneira ABNT 635, foram misturadas com 100 gramas de etanol anidro 99,4ºINPM², em um béquer de 250 ml. A solução tornou-se saturada³, permanecendo em suspensão cerca de 96% dos núcleos adicionados. A quantidade de suspensão utilizada por ensaio de cristalização foi calculada segundo dados da Tabela 3. 4.

² Densidade do álcool anidro = 0.789 g/ml a 25°C (THE MERCK INDEX, 1983)

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

Tabela 3. 4 - Dados da suspensão alcoólica de açúcar utilizada por batelada.

Características dos cristais		Referências
Densidade dos cristais (kg/m ³)	1586,2	Poel et al (1998)
Fator de forma de volume (α)	0,75	Bubnik & Kadlec (1992); Vaccari et al (1996) e Lionnet (1998)
Fator de forma de área (β)	5,02	
Cálculo da massa inicial de açúcar da semente por batelada		
Massa final de cristais (kg)	1	
Tamanho médio final dos cristais (m)	0,0003	
Tamanho médio inicial dos cristais (m)	0,000022	
Número de cristais finais	3,11E+07	Equação (2.65)
Número de cristais iniciais	3,11E+07	
Massa inicial de cristais (kg)	0,000394	
Cálculo da massa de suspensão alcoólica a ser adicionada na batelada		
Massa total de açúcar da suspensão (kg)	0,02	
Massa total de álcool anidro da suspensão (kg)	0,1	
Massa total de suspensão alcoólica de açúcar (kg)	0,12	
Massa de suspensão a ser adicionada na batelada (kg)	0,00237	

Foram realizadas 10 cristalizações por resfriamento controlado (metodologia descrita no item 3.1.2.4), semeadas com suspensão alcoólica de açúcar.

3.1.2.2. Preparo das soluções de contaminantes (Amido e Dextrana)

As soluções de amido e dextrana foram preparadas de acordo com as quantidades definidas no planejamento experimental (Tabela 3. 2).

Solução de Amido

As soluções de amido foram preparadas com amido de batata da marca Fluka 03967, Sigma Aldrich, utilizado por Figueira (2009). O preparo da solução seguiu a metodologia CTC (2009). A quantidade de amido pesado foi calculada levando-se em consideração a concentração de amido presente no açúcar utilizado para o ensaio (dados da Tabela 3. 1).

Ao béquer contendo o amido pesado, adicionou-se água destilada na proporção 5 ml de água/g amido e procedeu-se hidratação por 10 minutos. O amido hidratado

foi transferido quantitativamente para um béquer de 1000 ml, adicionado de 700 ml de água destilada e mantido em temperatura de ebulição por 3 minutos. Em seguida foi resfriado e adicionado a solução de açúcar preparada.

Solução de Dextrana

As soluções de dextrana foram preparadas com Dextran T 500 de *Leuconostoc spp.*, Sigma Aldrich, utilizado por Abdel-Rahman et al (2008). O preparo da solução seguiu a metodologia CTC (2009b). A quantidade de dextrana pesada foi calculada levando em consideração a concentração de dextrana presente no açúcar utilizado para o ensaio (dados da Tabela 3. 1).

Ao béquer contendo a dextrana pesada, adicionou-se água destilada na proporção 10 ml de água/g dextrana e procedeu-se hidratação por 10 minutos. O béquer foi, então, mantido em banho-maria em ebulição por 30 minutos, tampado com um vidro de relógio, sendo em seguida resfriado e adicionado a solução de açúcar preparada.

3.1.2.3. Preparo das soluções de açúcar

As soluções de açúcar (a 65º Brix) foram preparadas: com aproximadamente 2,5 kg de açúcar Tipo 2 ou 2,5 kg de açúcar obtido no conjunto de experimentos 1 (características na Tabela 3. 1), e 1,35 kg de água destilada quente.

Os contaminantes (amido e dextrana) foram adicionados às soluções de açúcar, dos experimentos do planejamento experimental (conjuntos de experimentos 2 e 3), em um béquer de 5 litros.

Após completa solubilização do açúcar, o xarope obtido foi filtrado em peneira de 60 mesh, para retirada de eventuais sujidades, e o béquer colocado em banho-maria a 70ºC, para realizar a alimentação do cristalizador.

3.1.2.4. Cristalização por resfriamento

A metodologia utilizada nos testes de cristalização por resfriamento, controlado por rampa cúbica, foi a adotada por Merheb (2009). Onde após o preparo da

solução, procedeu-se o bombeamento desta ao cristalizador para a concentração de 65° a 82° Brix.

Durante a concentração inicial, a serpentina elétrica foi mantida a 100% da capacidade (corrente gerada de 5,8 A), e o vácuo a 22 inHg, o qual foi abaixado gradativamente conforme o aumento da concentração, de modo a não ultrapassar o ponto de saturação (calculado pelo arranjo matemático das equações: (2. 1), (2. 74) e (2. 75)) e assim evitar o aparecimento de cristais indesejados. Terminada esta etapa, o vácuo foi retirado, e a temperatura do sistema foi elevada acima da temperatura de saturação para garantir a dissolução total de possíveis núcleos. A água condensada do sistema foi coletada em um kitassato acoplado ao sistema de vácuo, conforme Figura 3. 6.

Na sequência, a solução foi resfriada até a supersaturação de 1,00 a 1,2. Nesse ponto realizou-se a injeção das sementes, aproximadamente 30 g de semente a 0,3mm. A quantidade de sementes foi calculada segundo dados da Tabela 3. 5. Após a injeção, o sistema foi mantido em “stand by” por 5 minutos para fixação dos núcleos de cristalização.

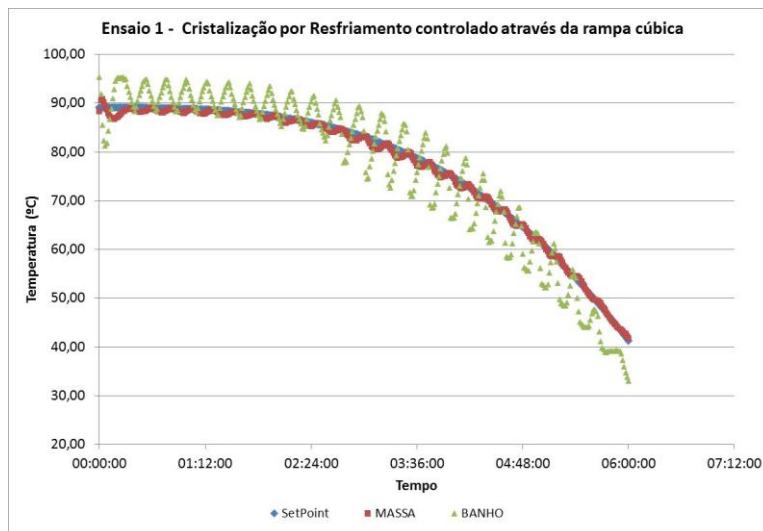
Tabela 3. 5 - Dados da semente de açúcar utilizada por batelada.

Características dos cristais		Referências
Densidade dos cristais (kg/m ³)	1586,2	Poel et al (1998)
Fator de forma de volume (̳)	0,75	Bubnik & Kadlec (1992); Vaccari et al (1996) e Lionnet (1998)
Fator de forma de área (̳)	5,02	
Cálculo da massa inicial de açúcar da semente por batelada		
Massa final de cristais (kg)	1	
Tamanho médio final dos cristais (m)	0,001	
Tamanho médio inicial dos cristais (m)	0,0003	
Número de cristais finais	8,41E+05	Equação (2.65)
Número de cristais iniciais	8,41E+05	
Massa inicial de cristais (kg)	0,02700	

Semeada a solução, a resistência elétrica foi suspensa no interior do cristalizador, para evitar pontos de incrustações, e deu-se início ao controle do processo de resfriamento por rampa cúbica (Figura 3. 8), onde as condições de processo foram: Tempo de batelada de 6 horas, temperatura inicial de aproximadamente 90°C e temperatura final de 40°C. A equação de controle empregada foi a (2. 92):

$$\frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_f} = \left(\frac{t}{t_b}\right)^3 \quad (2.92)$$

Figura 3. 8 - Controle da cristalização por resfriamento realizado no ensaio 1.



Ao fim do processo, a massa obtida foi removida do cristalizador e centrifugada, para separação do mel e do açúcar.

3.1.2.5. Cristalização por evaporação a vácuo

Aproximadamente 1 litro de solução a 65° Brix (1,3 kg) foi alimentada no cristalizador e evaporada até atingir a concentração de 78° Brix, sendo mantido o vácuo a 22 inHg. Durante a evaporação, a serpentina elétrica foi mantida em 100% da capacidade (corrente gerada de 5,8 A). A água condensada do sistema foi coletada em um kitassato acoplado ao sistema de vácuo, e pesada em balança Mettler Toledo, precisão 0,1 g, para cálculo e registro do Brix da solução.

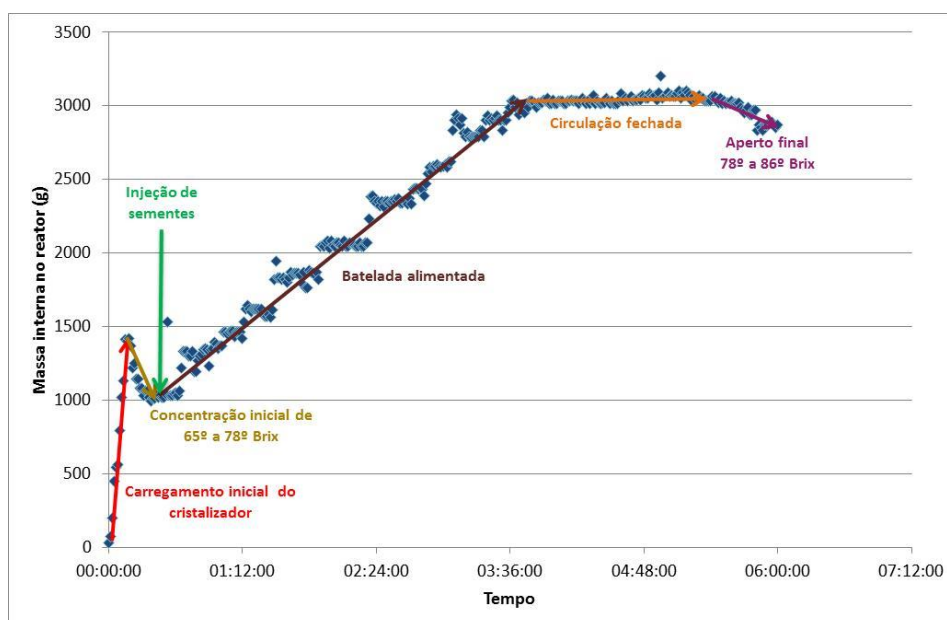
Atingida a concentração da solução a 78°Brix, temperatura na faixa de 60 a 70°C, procedeu-se a injeção de cerca de 30 g de semente a 0,3 mm (Tabela 3. 5). Após a injeção, o sistema foi mantido em standby por 5 minutos para fixação dos núcleos de cristalização.

A alimentação do restante da solução de açúcar deu-se por meio da bomba peristáltica acionada pelo controlador, descrito acima. Durante esta etapa, a serpentina elétrica foi mantida em 40% da capacidade (corrente gerada de 2,4 A).

Após a alimentação de toda a solução de açúcar, a saída de condensado foi fechada, e o cristalizador foi mantido em circulação fechada, para ajuste do tempo de cristalização. Após uma hora e meia aproximadamente, procedeu-se a evaporação final, até que a massa atingisse 86° Brix (etapa conhecida como “aperto final” nas Usinas de açúcar).

Após 6 horas de exposição dos cristais ao licor (início na etapa de semeadura e final no “aperto”), o vácuo foi retirado do sistema e a massa cristalizada foi centrifugada. Segue a Figura 3. 9 com as etapas dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo citadas acima.

Figura 3. 9 - Etapas dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.



3.1.2.6. Afinação do açúcar

A metodologia de afinação empregada foi a utilizada por Mantelatto (2005). A técnica consiste em 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.

De cada ensaio de cristalização (11 de resfriamento e 11 de cozimento) foi retirada uma fração de 200 gramas do açúcar obtido, e adicionada a ela 100 gramas de solução de açúcar (PP45) a 65ºBrix. Cada suspensão foi submetida a agitação branda em batedeira por 3 minutos, e logo após, a operação de centrifugação.

A massa inicial e final de cristais, a quantidade de solução de sacarose adicionada e o mel resultante foram pesados, para realização dos cálculos de balanço de massa e reservadas as alíquotas para as análises necessárias.

3.1.2.7. Centrifugação da massa cristalizada e secagem do açúcar

As centrifugações das massas resfriadas e cozidas foram realizadas a quente, aquecendo-se as laterais da centrífuga com vapor. Durante a centrifugação, a massa cristalizada foi lavada com vapor saturado ($1,5 \text{ kgf/cm}^2$) durante 10 a 15 segundos. Na Tabela 3. 6 podem ser vistas as viscosidades calculadas, referente às massas resfriadas e cozidas, no final das cristalizações.

Tabela 3. 6 - Dados das massas resfriadas e cozidas.

Dados das massas	Massa resfriada		Massa cozida	
Temperatura final (°C)	40,00	40,00	60,00	60,00
q = pureza	99,89	99,79	99,89	99,79
w _s = Brix	82,00	82,00	86,00	86,00
Cálculo da viscosidade (Poel et al, 1998)				
$\mu = 10^x \text{ (m.Pa/s)}$	5285,79	5278,66	4824,14	4818,28
$\log \mu = 22,46.d - 0,114 + c.(1,1 + 43,1.a.d^{1,25}) = x$	3,72	3,72	3,68	3,68
$a = 0,85 + 0,15. q / 100$	1,00	1,00	1,00	1,00
$b = w_s . [k + (1-k) . q / 100]$	82,00	81,99	86,00	85,99
$c = (30 - T) / (91 + T)$	-0,08	-0,08	-0,20	-0,20
$d = b / (1900 - 18.b)$	0,19	0,19	0,24	0,24
k (função da composição de não-açúcares)	0,96	0,96	0,96	0,96

Após centrifugação, o açúcar foi colocado sobre um papel e seco ao ar ambiente sobre a bancada do laboratório durante aproximadamente 12 horas.

Depois de seco, aproximadamente 200 gramas da amostra de açúcar foram utilizados para determinação granulométrica e o restante encaminhado ao laboratório de análises físico-químicas do CTC para determinação da polarização, cor, cinzas condutimétricas, açúcares redutores (frutose e glicose), resíduo insolúvel comparativo, turbidez, flocos ácido, flocos alcoólico, amido e dextrana.

3.2. Análises físico-químicas das amostras de açúcar

Os açúcares foram analisados pelos técnicos do laboratório de análises físico-químicas do Centro de Tecnologia Canavieira. As metodologias utilizadas seguem na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Metodologias utilizadas na determinação das características físico-químicas do açúcar

Características analisadas	Método de determinação
Amido (mg/kg)	Determinação de amido por Espectrofotometria em açúcar CTC-LA-MT1-018
Cinzas condutimétricas (%m/m)	Determinação de cinzas condutimétricas em açúcar CTC-LA-MT1-006
Cor ICUMSA (MOPS)	Determinação da cor ICUMSA em açúcar CTC-LA-MT1-007
Dextrana (mg/kg)	Determinação de dextrana por espectrofotometria em açúcar CTC-LA-MT1-012
Açúcares Redutores (mg/kg)	Determinação de açúcares redutores em açúcar Método LANE&EYNON CTC-LA-MT1-021
Polarização (ºZ)	Determinação de polarização em Açúcar CTC-LA-MT1-008
Resíduo insolúvel comparativo (mg/kg)	Determinação de resíduo insolúvel comparativo em açúcar CTC-LA-MT1-019
Turbidez (NTU)	Determinação da turbidez Nefelométrica (NTU) em açúcar CTC-LA-MT1-014
Floco ácido	Verificação de floco ácido em açúcar CTC-LA-MT1-025
Floco alcoólico (Abs)	Verificação de floco alcoólico em açúcar CTC-LA-MT1-017

3.2.1. Resumos dos métodos

3.2.1.1. Determinação de amido por espectrofotometria em açúcar

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 absorbância deste complexo é lida em espectrofotômetro a 700 nm. A concentração de amido é obtida a partir da equação de regressão linear (leituras de absorbância versus concentrações de amido) e da equação abaixo:

$$\text{Amido (mg/kg)} = a_{\text{coeficiente angular}} \cdot L_{\text{abs}} + b_{\text{intersecção linear}} \quad (3.1)$$

Onde,

L_{abs} = leitura da amostra em absorbância;

$a_{\text{coeficiente angular}}$ = coeficiente Angular, obtido na equação de regressão linear;

$b_{\text{intersecção linear}}$ = Intersecção linear, obtido na equação de regressão linear.

3.2.1.2. Determinação de cinzas condutimétricas em açúcar

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

Para açúcares refinados amorfos e granulados, com leituras de condutividade a 20°C +/- 0,2°C aplica-se a sequência de equações abaixo. Onde, C_1 é a condutividade em $\mu\text{S/cm}$ a 20 °C da solução, C_2 a condutividade em $\mu\text{S/cm}$ a 20 °C da água deionizada utilizada, C_{28} a condutividade da solução (28 g/ 100 g) e K a constante de condutividade (cm^{-1}).

$$C_{28} = C_1 - (0,35 \cdot C_2) \quad (3.2)$$

$$\text{cinzas cond (\%)} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot C_{28} \quad (3.3)$$

$$\text{Cinzas condutimétricas (\% m/m)} = \text{cinzas cond} \cdot K \quad (3.4)$$

3.2.1.3. Determinação da cor ICUMSA em açúcar

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

$$\text{Cor ICUMSA (UI)} = \frac{L_{\text{abs}}}{b_{\text{óptico}} \cdot c_{\text{conc.sacarose}}} \cdot 1000 \quad (3.5)$$

Onde,

L_{abs} = leitura da amostra em absorbância;

$b_{\text{óptico}}$ = Percurso óptico da célula (cm);

$C_{\text{conc. sacarose}}$ = Concentração de sacarose na solução açucarada em função do °Brix a 20°C (g/mL)

3.2.1.4. Determinação de dextrana por espectrofotometria em açúcar

A amostra de açúcar é dissolvida em água e tratada com reagentes específicos. Após tratamento a solução é filtrada e a dextrana insolubilizada em meio alcoólico, desenvolvendo uma turbidez que é medida através de espectrofotometria a 720 nm.

A quantidade de dextrana na amostra é obtida a partir da equação de regressão linear (absorbância x concentração de Dextrana) e pela fórmula abaixo:

$$Dextrana (mg/kg) = a_{\text{coeficiente angular}} \cdot L_{\text{abs}} + b_{\text{intersecção linear}} \quad (3.6)$$

Onde,

L_{abs} = leitura da amostra em absorbância;

$a_{\text{coeficiente angular}}$ = coeficiente Angular, obtido na equação de regressão linear;

$b_{\text{intersecção linear}}$ = Intersecção linear, obtido na equação de regressão linear.

3.2.1.5. Determinação de açúcares redutores em açúcar – Método Lane & Eynon

Os açúcares redutores reduzem sais de cobre II, em meio alcalino a um precipitado vermelho de óxido de cobre I. No método de Lane & Eynon, um volume de 10 mL da solução de fehling é titulada com a solução açucarada até reduzir todo o cobre, tendo como indicador do ponto final o azul de metileno. O volume gasto de amostra na titulação é corrigido pelo fator do licor de fehling, conforme a seguir:

$$V_c = V_g \cdot f \quad (3.7)$$

Onde,

V_c = Volume gasto na titulação da amostra em mL, corrigido pelo fator do licor de fehling;

V_g = Média aritmética do volume gasto na titulação (mL);

f = Fator do licor de fehling.

Através da Tabela 3. 8 é obtida a quantidade em gramas de Açúcares Redutores por 100 mL da solução açucarada (V_v), para a concentração de 25 g de amostra/100 mL em função do volume gasto corrigido (V_c), o qual deve ser previamente arredondado.

Tabela 3. 8 - Gramas de Açúcares Redutores por 100 mL da Solução Titulada – Concentração de açúcar : 25 g/100 ml.

Volume Gasto (ml)	Gramas de AR/100 ml (V_v)	Volume Gasto (ml)	Gramas de AR/100 ml (V_v)
15	0,289	30	0,142
15,5	0,28	30,5	0,139
16	0,271	31	0,137
16,5	0,263	31,5	0,134
17	0,255	32	0,132
17,5	0,248	32,5	0,13
18	0,241	33	0,128
18,5	0,234	33,5	0,126
19	0,228	34	0,124
19,5	0,222	34,5	0,122
20	0,216	35	0,12
20,5	0,211	35,5	0,118
21	0,206	36	0,117
21,5	0,201	36,5	0,115
22	0,196	37	0,113
22,5	0,191	37,5	0,112
23	0,187	38	0,11
23,5	0,183	38,5	0,109
24	0,179	39	0,107
24,5	0,175	39,5	0,106
25	0,171	40	0,105
25,5	0,168	40,5	0,103
26	0,165	41	0,102
26,5	0,162	41,5	0,101
27	0,159	42	0,099
27,5	0,156	42,5	0,098
28	0,153	43	0,097
28,5	0,15	43,5	0,095
29	0,147	44	0,094
29,5	0,144	44,5	0,093
		45	0,092

A porcentagem de açúcares redutores é calculada de três formas: para amostras com Açúcares Redutores entre 0,4 % e 1 % (Equação (3. 8)), para amostras com

Açúcares Redutores entre 0,1 % e 0,4 % (Equação (3. 9)) e para amostras com Açúcares Redutores maiores que 1 % (Equação (3. 10)).

$$\text{Açúcares redutores (\%)} = 100 \cdot \frac{V_V}{m_a} \quad (3. 8)$$

$$\text{Açúcares redutores (\%)} = \left(100 \cdot \frac{V_V}{m_a}\right) - 0,4 \quad (3. 9)$$

$$\text{Açúcares redutores (\%)} = \left(100 \cdot \frac{V_V}{m_a}\right) \cdot f_d \quad (3. 10)$$

Onde,

V_V = gramas de Açúcares Redutores por 100 mL da solução açucarada;

m_a = massa de amostra utilizada, em g/ 100 mL (25g de amostra/ 100 mL);

f_d = fator de diluição utilizado para preparação da solução.

3.2.1.6. Determinação de polarização em açúcar

A amostra de açúcar é pesada, dissolvida, clarificada (quando necessário), avolumada a 100 mL com água deionizada e filtrada. Após esse preparo é realizada leitura sacarimétrica do filtrado, onde se obtém a somatória algébrica dos constituintes opticamente ativos a 587 nm (sacarímetros com cunha de quartzo). A correção da leitura sacarimétrica ou polarimétrica é feita utilizando a equação (3. 11). O resultado da polarização é expresso em $^{\circ}\text{S}$ ou $^{\circ}\text{Z}$.

$$P_{20} = (P_{tr} - P_r) \cdot \frac{Q_{20}}{Q_{tq} - P_0} \cdot [1 + C \cdot (t_r - 20,0) + 0,000144 \cdot (t_q - 20,0)] \quad (3. 11)$$

Onde,

P_{20} = polarização corrigida para 20,0°C (Pol), em $^{\circ}\text{S}$;

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 $^{\circ}\text{S}$;

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

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

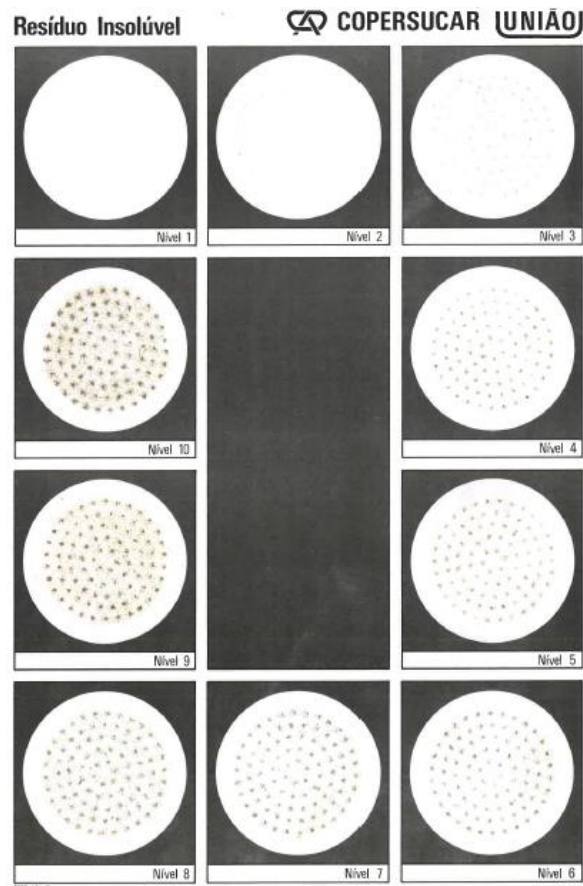
C = fator tabelado (0,000455), função do uso de tubo de polarização de aço inox , conforme método ICUMSA GS2/3-1 (1994).

3.2.1.7. Determinação de resíduo insolúvel comparativo em açúcar

Este método é utilizado para determinar resíduos insolúveis em amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo e açúcar refinado granulado por comparação. O resíduo insolúvel é composto por bagacilho, incrustações e outros materiais insolúveis presentes no açúcar.

A técnica consiste em dissolver uma quantidade definida de açúcar em água, e filtrar, onde esse filtro é lavado até eliminar todo o açúcar que possa estar retido junto aos insolúveis. O resíduo do disco de papel de filtro é comparado com a escala de resíduo insolúvel de intensidade 1a 10.

Figura 3. 10 - Níveis de resíduo insolúvel – COPERSUCAR/UNIÃO.



3.2.1.8. Determinação da turbidez Nefelométrica (NTU) em açúcar

A amostra de açúcar é solubilizada e diluída a 50 °Brix, e após é realizada a leitura em turbidímetro, o qual fornece a turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

A leitura obtida no turbidímetro é a turbidez da amostra, não sendo necessário nenhum cálculo adicional.

3.2.1.9. Verificação de floco ácido em açúcar

Este método é aplicável a amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo e açúcar refinado granulado, onde a amostra é dissolvida em água deionizada, em concentração definida, acidificada e mantida em repouso por 10 dias a temperatura ambiente. Qualquer formação de floco ao longo do ensaio deve ser observada.

Os resultados observados são expressos através de um índice numérico de 0 a 3, no décimo dia, conforme legenda abaixo:

0 = Negativo: nenhum floco visível

1 = Leve : Flocos raros e leves;

2 = Moderado : Floculação leve, facilmente visível com auxílio da fonte de luz;

3 = Pesado : Flocos observados sem a fonte de luz.

3.2.1.10. Verificação de floco alcoólico em açúcar

Este método é aplicável a amostras de açúcar cristal, açúcar refinado amorfo e açúcar refinado granulado, onde uma quantidade da amostra de açúcar é dissolvida em água deionizada, em concentração definida, adicionado a ela álcool etílico 99,5% v/v (meio este em que polissacarídeos presentes ficam insolúveis) e após repouso de 15 minutos, a turbidez (absorbância) é medida a 420 nm por espectrofotometria. Os resultados são expressos em unidades de absorbância a 420 nm e com três decimais.

3.3. Distribuições de tamanhos de cristais

De cada experimento de cristalização retirou-se uma amostra de açúcar seco de aproximadamente 200 g para realizar a análise granulométrica em uma série de peneiras (Tabela 3. 9).

Tabela 3. 9 - Peneiras utilizadas na análise granulométrica (norma ABNT e correspondente abertura)

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

A amostra de açúcar foi colocada no equipamento chamado Produtest (Figura 3. 11), que através de constante vibração por 10 minutos, os cristais passaram de peneira a peneira. Terminado o peneiramento, as frações retidas de cada peneira foram pesadas, e determinadas as massas por peneira. No ANEXO II encontram-se todos os pesos das frações retidas por peneira e por ensaio de cristalização.

Figura 3. 11 - Equipamento utilizado no peneiramento das amostras de açúcar (Produtest).



Foram calculadas as frequências relativas e acumuladas (Equações (3. 12) e (3. 13)), os tamanhos médios das distribuições (Equação (2. 41)), e os coeficientes de variação (Equação (2. 45)) e curtose (Equação (2. 49)).

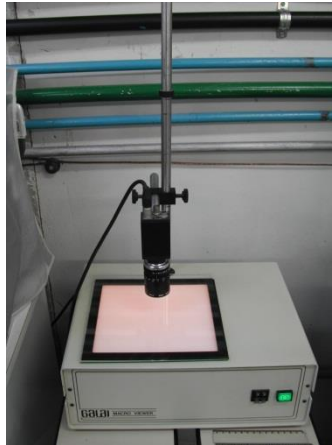
$$Frequência\ relativa(\%) = \frac{Massa\ da\ amostra_{peneira}}{Massa\ da\ amostra_{total}} \cdot 100 \quad (3. 12)$$

$$Frequência\ acumulada\ (\%) = \sum_{i=1}^{25} Frequência\ relativa_i \quad (3. 13)$$

3.4. Análises de microscopia óptica

As análises de microscopia óptica foram realizadas no laboratório de controle ambiental, do departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos. Foi utilizada uma mesa iluminadora modelo "Galai Macro Viewer" acoplada a uma câmera de video CCD (Figura 3. 12), e esta conectada a um computador. O software de análise foi o "Image Pro Plus 7.0".

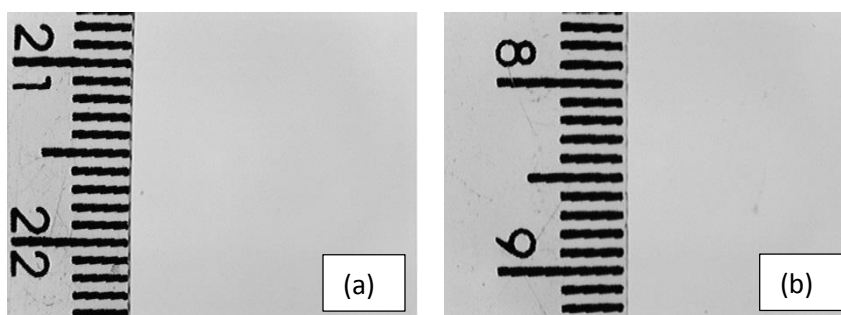
Figura 3. 12 - Mesa iluminadora modelo "Galai Macro Viewer" acoplada a uma câmera de vídeo CCD.



Foram escolhidas três faixas da distribuição granulométrica para a análise de cada ensaio: peneira 14 (abertura de 1,410 mm), peneira 18 (abertura de 1,000 mm) e peneira 35 (abertura de 0,500 mm).

Os cristais referentes a essas peneiras foram colocados em lâminas de laboratório e analisados pelo software "Image Pro Plus 7.0" em relação ao aspecto e esfericidade. As calibrações utilizadas seguem na Figura 3. 13.

Figura 3. 13 - Calibrações utilizadas nas análises de microscopia óptica, (a) Calibração de C1P14 a R6P35 e (b) Calibração de R7P14 a R11P35.



CAPÍTULO 4: Resultados e discussões - Análises físico-químicas do açúcar

Os açúcares das cristalizações foram encaminhados ao laboratório de análises físico-químicas do CTC, os quais foram analisados em relação a: amido residual, dextrana residual, cinzas condutimétricas, cor, floco alcoólico, floco ácido, açúcares redutores, polarização, resíduo insolúvel e turbidez.

4.1. Análise da Matriz do Planejamento Experimental

Para realização dos experimentos de cristalização, a matriz do planejamento foi elaborada, segundo metodologia descrita no Capítulo 3. Na Tabela 4. 1 pode-se observar a matriz com os dados codificados do planejamento e os dados codificados reais dos experimentos.

Tabela 4. 1 - Planejamento experimental para estudo da influência da dextrana e o amido na cristalização do açúcar, com valores codificados.

Ensaio	Planejamento		Resfriamento		Cozimento	
	Dextrana codificada	Amido codificado	Dextrana codificada real	Amido codificado real	Dextrana codificada real	Amido codificado real
1	-1,00	-1,00	-0,97	-1,00	-1,00	-1,00
2	1,00	-1,00	1,17	-1,00	1,12	-1,00
3	-1,00	1,00	-0,97	1,38	-0,98	1,11
4	1,00	1,00	1,17	1,38	1,13	1,11
5	0,00	0,00	0,10	0,19	0,08	0,06
6	0,00	0,00	0,10	0,19	0,08	0,06
7	0,00	0,00	0,10	0,19	0,08	0,06
8	-1,41	0,00	-1,41	0,19	-1,41	0,06
9	1,41	0,00	1,61	0,31	1,41	0,00
10	0,00	-1,41	0,10	-1,41	-0,01	-1,41
11	0,00	1,41	0,10	1,87	0,00	1,41

Segundo a Tabela 4. 1 as variações nas quantidades de amido e dextrana dos experimentos de cristalização por resfriamento em relação a matriz do planejamento, ocorreram em torno de 3 a 20%, com exceção do ensaio 3 que ocorreu em torno de 30%. Nos experimentos de cristalização por cozimento as variações se mantiveram em torno de 10%. Segue abaixo a Tabela 4. 2 com os valores decodificados.

Tabela 4. 2 - Planejamento experimental para estudo da influência da dextrana e o amido na cristalização do açúcar, com valores decodificados.

Ensaio	Planejamento		Resfriamento		Cozimento	
	Dextrana (mg/kg)	Amido (mg/kg)	Dextrana real (mg/kg)	Amido real (mg/kg)	Dextrana real (mg/kg)	Amido real (mg/kg)
1	309,00	309,00	330,76	309,00	307,90	309,00
2	1816,35	309,00	1943,58	309,00	1908,06	309,00
3	309,00	1816,35	331,08	2105,16	324,66	1900,88
4	1816,35	1816,35	1943,14	2104,31	1917,49	1899,30
5	1062,68	1062,68	1137,80	1207,04	1120,59	1107,92
6	1062,68	1062,68	1137,75	1207,12	1120,59	1107,92
7	1062,68	1062,68	1137,35	1206,87	1120,59	1107,92
8	0,00	1062,68	0,00	1206,59	0,00	1108,72
9	2125,35	1062,68	2275,91	1294,00	2127,58	1062,62
10	1062,68	0,00	1137,26	0,00	1056,51	0,00
11	1062,68	2125,35	1138,15	2474,47	1062,85	2124,93

4.2. Análise das condições experimentais

Conforme descrito no Capítulo 3, os testes foram realizados com açúcar tipo 2, com exceção dos ensaios 10, que foram realizados com os açúcares obtido do conjunto de experimentos 1. As soluções a 65ºBrix foram preparadas no dia de cada experimento. Para que os produtos das duas técnicas de cristalização (Resfriamento e Evaporação a vácuo) pudessem ser comparados, foram utilizados os mesmos tempos de exposição dos cristais aos licores (6 horas) e massas semelhantes as das caldas de açúcar. Seguem abaixo as tabelas (Tabela 4. 3 e Tabela 4. 4) com: as massas de açúcar utilizadas no preparo das caldas; os Brix iniciais das caldas, nos momento das injeções e nos finais das cristalizações; as massas cristalizadas no reator; e as de açúcares e méis produzidos.

Tabela 4. 3 - Dados obtidos na realização dos experimentos de cristalização por resfriamento.

Ensaio	Massa de açúcar utilizada (g)	° Brix inicial da calda	Massa da calda de açúcar inicial no reator (g)	° Brix na injeção e no final da cristalização	Massa cristalizada retirada do reator (g)	Massa de açúcar produzido (g)	Massa de mel produzido (g)
R1	2500,00	63,35	3855,50	82,00	2872,10	925,90	1843,10
R2	2500,30	66,20	3808,80	82,00	2914,10	888,90	1809,70
R3	2500,00	65,26	3797,20	82,00	2824,10	854,10	1818,80
R4	2500,90	65,15	3768,80	82,00	2791,00	969,30	1712,00
R5	2500,00	65,41	3818,90	82,00	2747,20	967,70	1645,90
R6	2500,10	66,00	3797,10	82,00	2846,20	881,90	1881,00
R7	2500,10	57,00	4360,70	82,00	2832,40	937,10	1785,80
R8	2501,80	65,60	3756,60	82,00	2823,40	907,00	1786,70
R9	2500,80	63,60	3894,50	82,00	2835,40	926,70	1806,40
R10	2500,40	66,00	3802,00	82,00	2862,60	905,20	1843,10
R11	2500,10	65,66	3719,90	82,00	2728,40	975,10	1653,90

Pode-se observar pela Tabela 4. 3, que as massas dos açúcares iniciais utilizados nos experimentos de cristalização por resfriamento, quase não variaram de ensaio para ensaio, tal como os pesos das massas das caldas, com exceção do ensaio R7, no qual ocorreu maior adição de água destilada (57°Brix na calda).

Tabela 4. 4 - Dados obtidos na realização dos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo.

Ensaio	Massa de açúcar utilizada (g)	° Brix inicial da calda	Massa da calda de açúcar inicial no reator (g)	° Brix na injeção	° Brix no final	Massa cristalizada retirada do reator (g)	Massa de açúcar produzido (g)	Massa de mel produzido (g)
C1	2501,90	63,00	3939,20	78,00	87,60	2745,30	1023,60	1569,98
C2	2504,70	64,00	3924,40	78,00	88,20	2655,90	988,30	1559,20
C3	2501,30	62,82	3930,70	78,00	88,13	2741,30	957,20	1661,10
C4	2500,30	63,35	3933,00	78,00	83,80	2849,00	524,00	2132,64
C5	2471,00	63,12	3891,80	78,00	86,16	2630,80	820,00	1691,90
C6	2509,00	63,13	3944,70	78,00	87,60	2715,10	1046,70	1522,40
C7	2507,00	62,90	3945,80	78,00	86,37	2758,30	822,10	1784,50
C8	2502,30	63,26	3943,20	78,00	86,27	2724,70	988,00	1618,40
C9	2500,10	63,40	3935,20	78,00	87,58	2727,00	1078,30	1481,30
C10	2506,00	63,20	3942,00	78,00	89,07	2720,20	1061,00	1549,20
C11	2500,50	62,95	3928,50	78,00	86,88	2738,60	921,60	1669,84

Pode-se observar pela Tabela 4. 4, que as massas dos açúcares iniciais utilizados nos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo, pouco variaram, com exceção do ensaio C5, que teve pelo menos de 30 gramas a menos de açúcar, em relação aos outros experimentos.

Também se pode observar nas tabelas (Tabela 4. 3 e Tabela 4. 4), que ocorreram perdas de aproximadamente 100 g de massa cristalizada, quando esta foi centrifugada, e que as massas dos açúcares produzidos variam de 854 a 975 gramas nos ensaios de cristalização por resfriamento e de 820 a 1078 gramas nos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.

Pelas Tabelas (Tabela 4. 3 e Tabela 4. 4) os dados iniciais dos ensaios (massas de açúcar utilizado e das caldas) apresentaram valores parecidos entre as técnicas de cristalização. Já as quantidades de açúcares produzidos, foram maiores nos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo (200 gramas a mais produzidas, aproximadamente).

4.3. Análises físico-químicas dos açúcares produzidos nos testes de cristalização

Os resultados dos açúcares produzidos pelas cristalizações (resfriamento e evaporação a vácuo) foram analisados no STATISTICA 10 Trial, no intervalo de 90% de confiança (10% de significância), com análises de variância (ANOVA) dos modelos gerados. Seguem as tabelas (Tabela 4. 5 e Tabela 4. 6) com os resultados das análises físico-químicas, e na sequência a relação desses resultados com o planejamento experimental.

Tabela 4.5 - Resultados das análises físico-químicas dos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por resfriamento.

Teste	Amido residual (mg/kg)	Dextrana residual (mg/kg)	Açúcares Redutores (%m/m)	Cinzas condutimétricas (%m/m)	Cor (UI)	Floco Ácido	Floco Alcoólico (Abs)	Polarização (ºZ)	Resíduo insolúvel (1-10)	Turbidez (NTU)
R1	82	40	<0,01	0,001	13	negativo	0,007	99,90	2	3
R2	58	150	<0,01	0,000	12	negativo	0,012	99,90	2	2
R3	510	73	<0,01	0,002	12	negativo	0,014	99,88	2	2
R4	350	133	<0,01	0,001	10	negativo	0,016	99,91	3	2
R5	336	100	<0,01	0,001	10	negativo	0,015	99,90	2	3
R6	353	131	<0,01	0,001	12	negativo	0,019	99,92	3	2
R7	303	96	<0,01	0,002	08	negativo	0,012	99,91	3	2
R8	357	<10	<0,01	0,001	10	negativo	0,011	99,92	3	3
R9	286	144	<0,01	0,001	8	negativo	0,018	99,91	2	2
R10	<25	94	<0,01	0,002	5	negativo	0,006	99,91	2	2
R11	485	106	<0,01	0,001	10	negativo	0,022	99,88	2	2

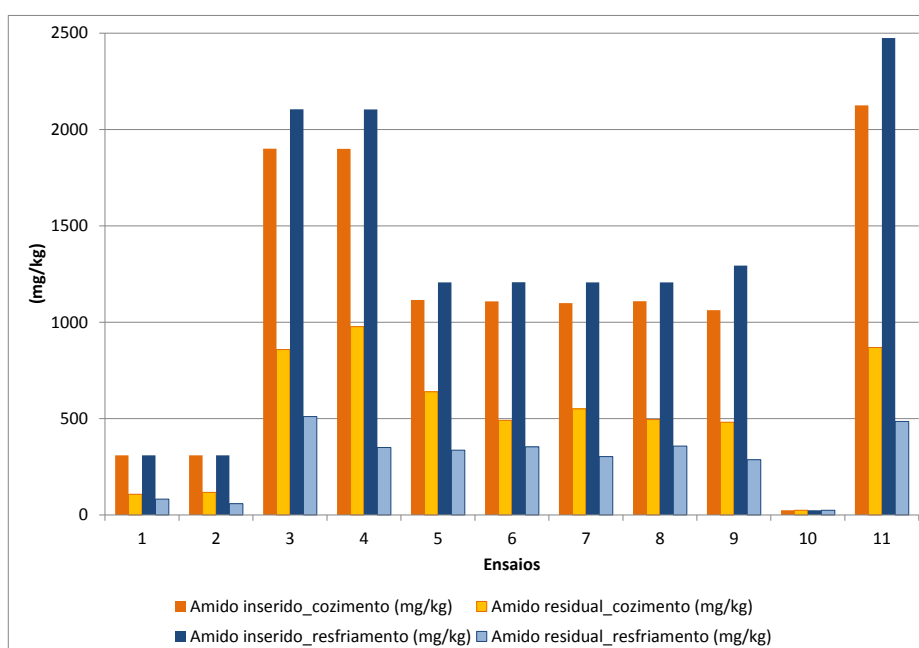
Tabela 4. 6 - Resultados das análises físico-químicas dos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.

Teste	Amido residual (mg/kg)	Dextrana residual (mg/kg)	Açúcares Redutores (%m/m)	Cinzas condutimétricas (%m/m)	Cor (UI)	Floco Ácido	Floco Alcoólico (Abs)	Polarização (ºZ)	Resíduo insolúvel (1-10)	Turbidez (NTU)
C1	107	89	<0,01	0,003	22	Negativo	0,019	99,85	2	9
C2	117	320	<0,00	0,003	23	Negativo	0,036	99,87	2	7
C3	766	102	<0,01	0,002	21	Negativo	0,043	99,87	2	16
C4	977	679	<0,01	0,002	24	Negativo	0,127	99,84	2	22
C5	639	285	<0,01	0,002	26	Negativo	0,044	99,87	2	13
C6	491	202	<0,01	0,003	27	Negativo	0,038	99,89	2	11
C7	550	238	<0,01	0,002	35	Negativo	0,048	99,87	2	12
C8	495	<10	<0,01	0,002	21	Negativo	0,023	99,89	2	12
C9	481	401	<0,01	0,002	26	Negativo	0,057	99,87	2	12
C10	<25	161	<0,01	0,003	6	Negativo	0,024	99,92	1	3
C11	869	295	<0,01	0,003	19	Negativo	0,052	99,86	2	16

4.3.1. Amido residual

O amido residual foi determinado pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 1 - Amido inserido nos ensaios e presente nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Observa-se na Figura 4. 1, em relação as contaminações de amido iniciais (dados do planejamento), nas soluções de açúcar submetidas as cristalizações, ocorreram incorporações de 35 a 60% nos açúcares obtidos nas cristalizações por evaporação a vácuo e de 15 a 30% nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento. No processo tradicional (evaporação a vácuo), as incorporações variam de 25 a 35%, quando a quantidade de amido no xarope encontra-se na faixa de 400 a 1000 mg/kg (MERHEB et al, 2011).

Em relação aos testes de cozimento, as incorporações de amido nos cristais aumentam, conforme se aumenta a quantidade de amido inserido no xarope (incorporações de 30%, quando inserido até 1000 ppm e incorporações de 60%, quando inserido até 2000 ppm). Relação verificada no processo industrial até 1000 ppm (MERHEB et al, 2011).

Os testes de resfriamento também sugerem que as incorporações de amido nos cristais aumentam, conforme se aumenta a quantidade de amido inserido no xarope, no entanto, as incorporações não passaram de 30% em 2000 ppm, o que demonstra o verificado por Mantelatto (2005) e Merheb (2009).

Seguem os diagramas de pareto, onde são identificadas as contribuições lineares (L), quadráticas (Q) e de efeito combinado linear (1L by 2L). Esses diagramas foram realizados para todas as características físico-químicas analisadas.

Figura 4. 2 - Diagrama de Pareto Amido Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

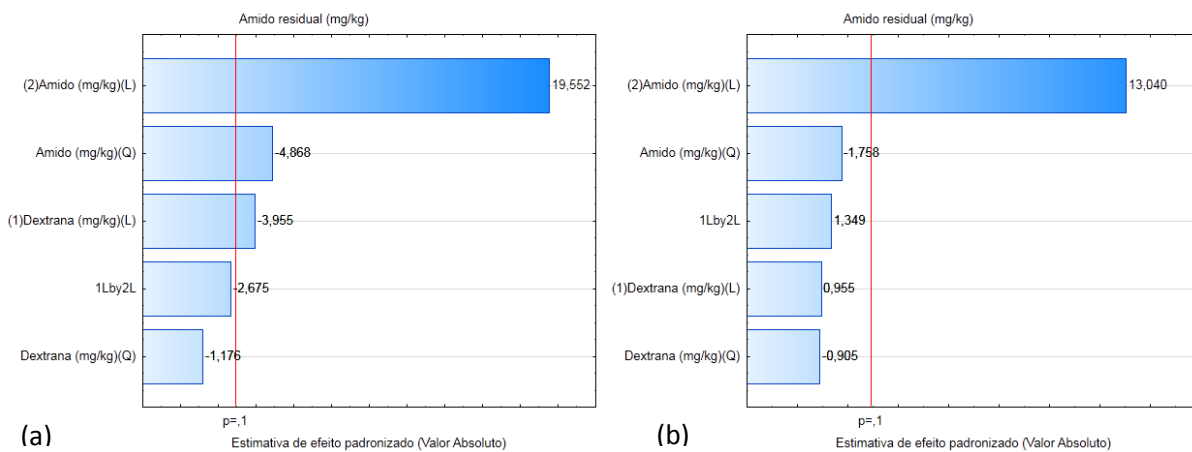
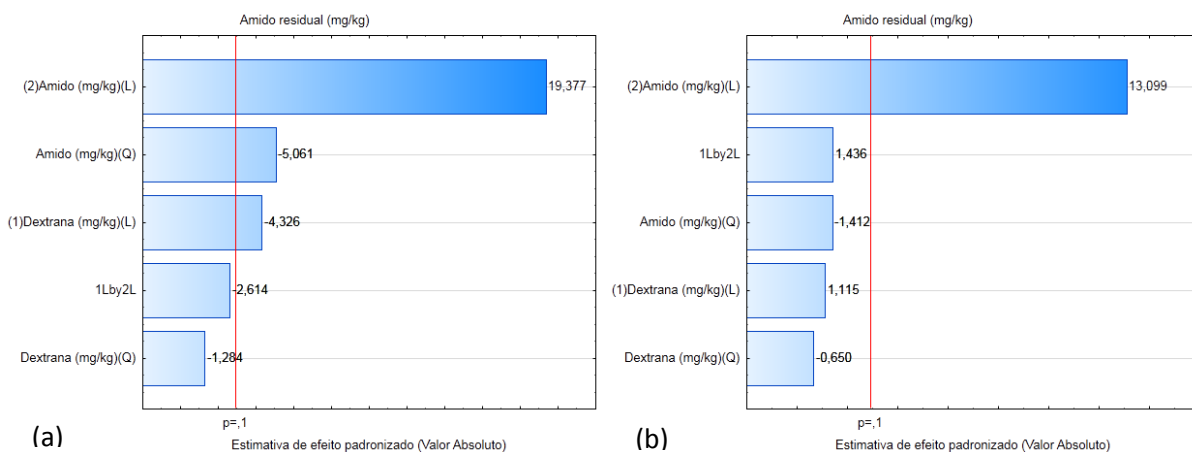


Figura 4. 3 - Diagrama de Pareto Amido Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 2 e Figura 4. 3) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem

em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Nessas Figuras observa-se também que o comportamento do amido residual se difere para cada técnica de cristalização.

Na cristalização por resfriamento, os efeitos significativos foram: Amido linear positivo (L), Amido quadrático negativo (Q), Dextrana linear negativa (L) e o efeito combinado de dextrana e amido linear negativo (1L by 2L), que ocorreu no limite do intervalo. Esses efeitos sugerem: que a contaminação de amido aumenta com a quantidade de amido (efeito positivo do amido linear), diminui conforme se aumenta a quantidade de dextrana (efeito negativo da dextrana linear) e que diminui com o efeito combinado (1L by 2L).

Na cristalização por evaporação a vácuo, o único efeito significativo foi o Amido linear positivo (L), que sugere que a contaminação de amido aumenta somente com a quantidade de amido (efeito positivo do amido linear), sem ter influência da dextrana ou da ação conjunta dos contaminantes. Esse efeito do amido foi verificado também por Figueira (2009) e Schoonees (2006), sendo sugerido por Schoonees (2006) a utilização de difusores para diminuir o teor de amido do caldo, para conseqüentemente, diminuir do açúcar.

Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta amido residual (Tabela 4. 7, Tabela 4. 8, Tabela 4. 9 e Tabela 4. 10).

Tabela 4. 7 - ANOVA para a resposta amido residual, técnica de cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	277167,04	5	55433,41	63,578	3,453
Resíduos	4359,50	5	871,90		
Falta de ajuste	3066,83	3	1022,28	1,582	9,162
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	281526,55	10			
R ²	0,9845				
% máxima explicável	98,45				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 8 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	278626,41	5	55725,28	96,074	3,453
Resíduos	2900,13	5	580,03		
Falta de ajuste	1607,47	3	535,82	0,829	9,162
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	281526,55	10			
R ²	0,9897				
% máxima explicável	98,97				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 7e Tabela 4. 8) os modelos são significativos, pois os F calculados das médias quadráticas da regressão pelos resíduos são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados das médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros são menores que os F tabelados. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R²) foi maior quando considerada a matriz real (98,97>98,45).

Para que os modelos fossem melhor ajustados, realizou-se a retirada dos efeitos não significativos, indicados nos diagramas de paretos (Figura 4. 2 e Figura 4. 3), calculou-se novamente a ANOVA, e pela análise dos F calculados foram verificados os melhores ajustes do modelo. Seguem as tabelas (Tabela 4. 9 e Tabela 4. 10) com as ANOVAS dos efeitos significativos.

Tabela 4. 9 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	276272,89	4	69068,22	78,880	3,181
Resíduos	5253,66	6	875,61		
Falta de ajuste	3960,99	4	990,25	1,532	9,243
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	281526,55	10			
R ²	0,9813				
% máxima explicável	98,13				

Tabela 4. 10 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	274806,62	4	68701,65	103,938	3,181
Resíduos	3965,94	6	660,99		
Falta de ajuste	2673,27	4	668,32	1,034	9,243
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	278772,55	10			
R ²	0,9858				
% máxima explicável	98,58				

Pelas Tabelas (Tabela 4. 9 e Tabela 4. 10) pode-se observar que os F calculados das médias quadráticas da regressão pelos resíduos são maiores que os F tabelados, e que os F calculados das médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros são menores que os F tabelados, logo o modelo gerado também é significativo.

Pode-se observar que os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores quando considerados os efeitos significativos, do que quando comparados com todos os efeitos (matriz do planejamento: era 18 vezes maior que o F_{tab}, e passou a ser 25 vezes maior; matriz real: era 28 vezes maior que o F tabelado, e passou a ser 33 vezes maior). Os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) não tiveram modificações significativas em seus valores (matriz do planejamento: era 6 vezes menor que o F_{tab}, e continuou a ser 6 vezes menor; matriz real: era 11 vezes menor que o F_{tab}, e passou a ser 9 vezes menor).

Para todas as respostas dos experimentos de cristalização foram realizadas as duas análises das ANOVA (modelo completo e modelo com os efeitos significativos) e comparados os F calculados. Seguem as análises de todas as respostas, considerando os efeitos significativos. As ANOVAS dos modelos completos seguem no ANEXO I.

Tabela 4. 11 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	943904,74	1	943904,74	132,817	3,360
Resíduos	63961,44	9	7106,83		
Falta de ajuste	52859,44	7	7551,35	1,360	9,349
Erro puro	11102,00	2	5551,00		
TOTAL	1007866,18	10			
R ²	0,9365				
% máxima explicável	93,65				

Tabela 4. 12 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	953922,73	1	953922,73	159,154	3,360
Resíduos	53943,45	9	5993,72		
Falta de ajuste	42841,45	7	6120,21	1,103	9,349
Erro puro	11102,00	2	5551,00		
TOTAL	1007866,18	10			
R ²	0,9465				
% máxima explicável	94,65				

Também se pode observar nas Tabelas (Tabela 4. 11 e Tabela 4. 12) que os F calculados das médias quadráticas da regressão pelos resíduos são maiores que os F tabelados, e que os F calculados das médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros são menores que os F tabelados, logo o modelo gerado é significativo. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R^2) foi maior quando considerada a matriz real ($94,65 > 93,65$), ou seja, melhor será o ajuste do modelo à resposta amido residual, considerada a matriz real. Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para o amido residual (Figura 4. 4 e Figura 4. 5).

Figura 4. 4 - Superfície e curva de contorno da resposta Amido Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.

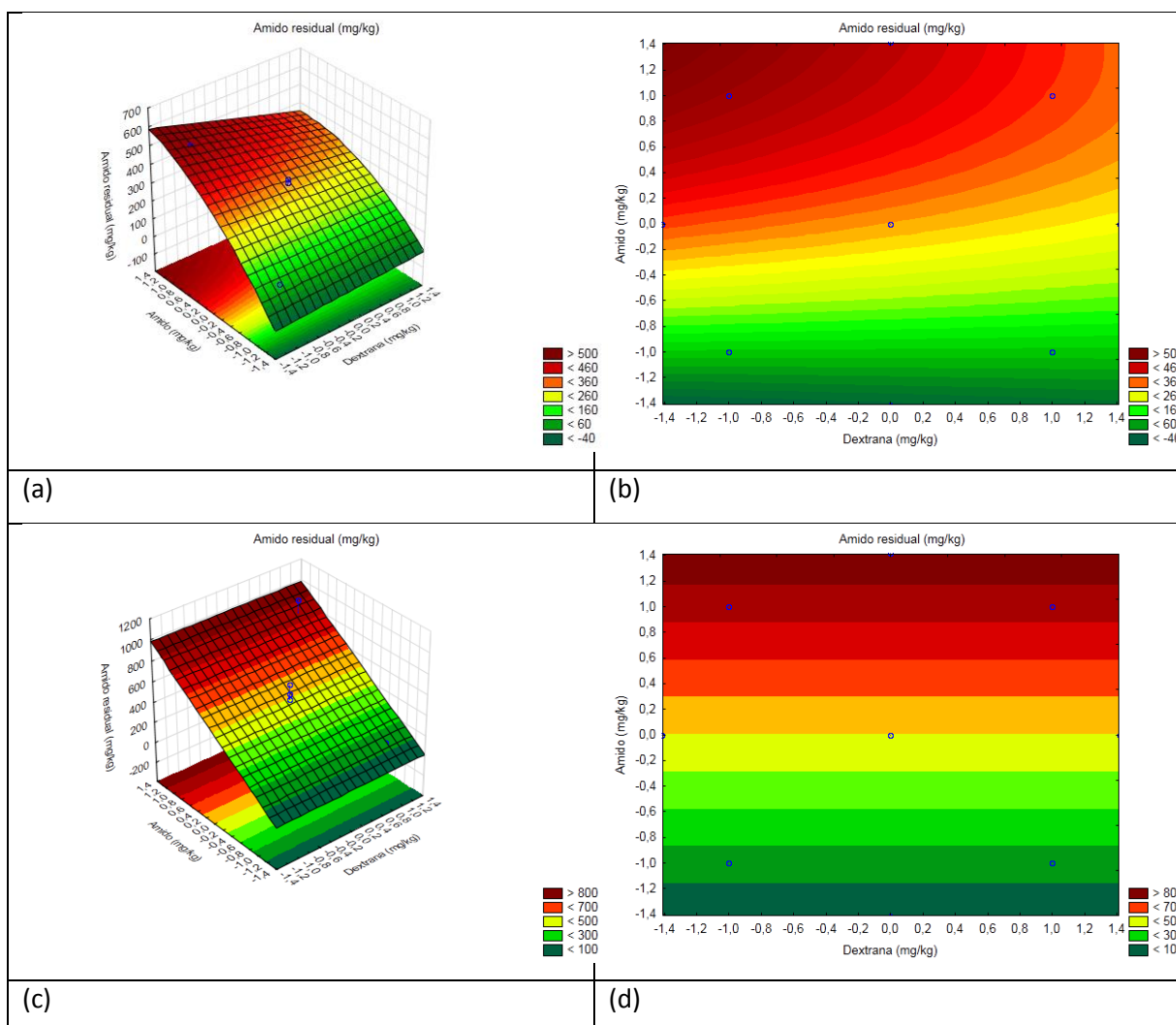
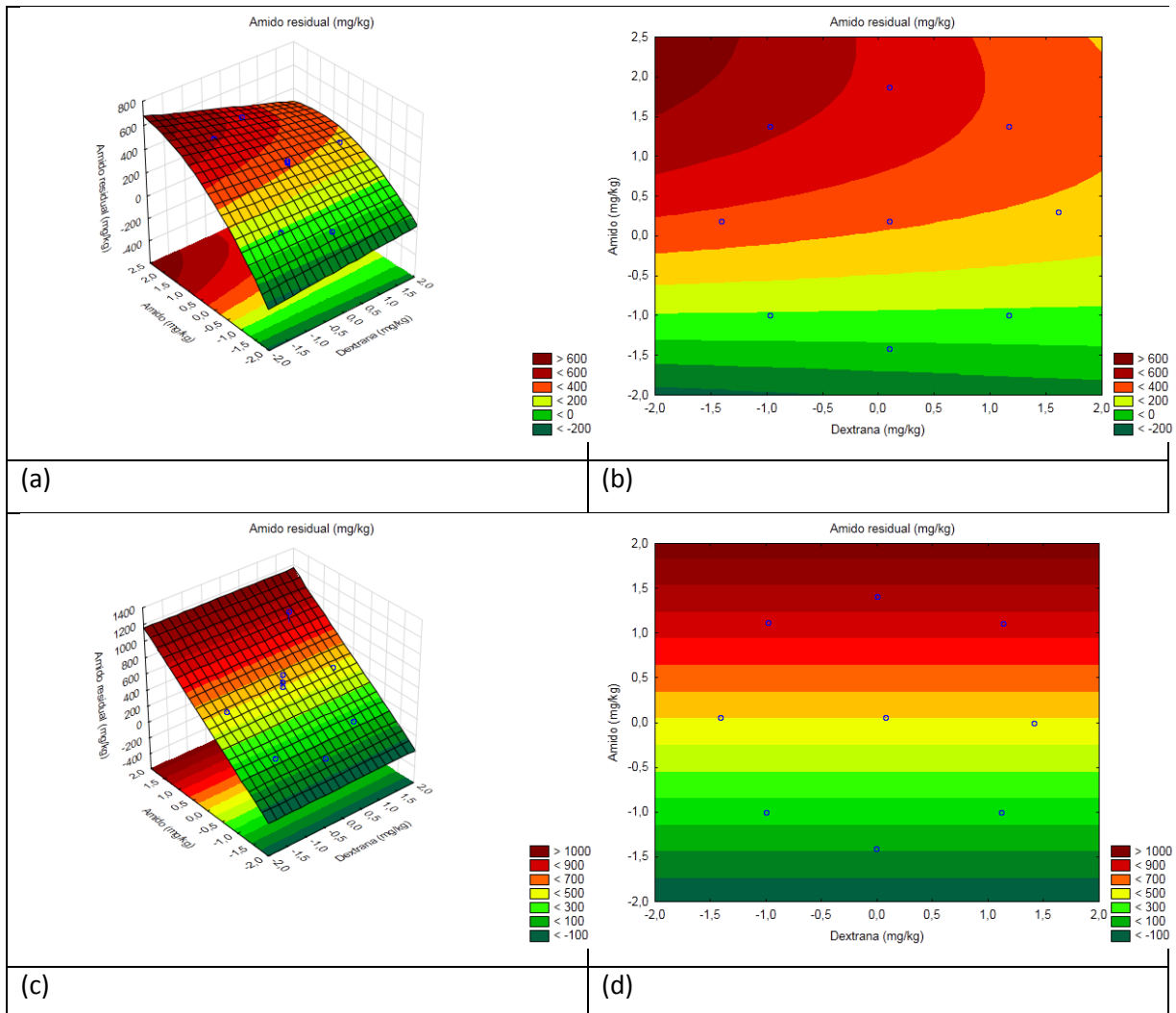


Figura 4. 5 - Superfície e curva de contorno da resposta Amido Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.



As Figuras (Figura 4. 4 e Figura 4. 5) apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto (Figura 4. 2 e Figura 4. 3), que o aumento de amido residual no cristal ocorre pela adição de amido, e diminui com o aumento de dextrana e pela ação conjunta dos contaminantes. Também se pode observar que na cristalização por evaporação a vácuo, a quantidade de amido residual aumenta conforme se aumenta a quantidade de amido, sem influência da dextrana.

Os modelos codificados, onde x_1 é a dextrana e x_2 é o amido, podem ser encontrados nas Equações (4. 1), (4. 2), (4. 3) e (4. 4), considerando os efeitos significativos.

Cristalização por Resfriamento

Matriz do planejamento:

$$\text{Amido residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 318,82 - 35,55 \cdot x_1 + 175,74 \cdot x_2 - 48,38 \cdot x_1^2 - 34,00 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.1)$$

Matriz real:

$$\text{Amido residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 291,26 - 30,26 \cdot x_1 + 167,81 \cdot x_2 - 36,80 \cdot x_1^2 - 26,44 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.2)$$

Cristalização por Evaporação a Vácuo

Matriz do planejamento:

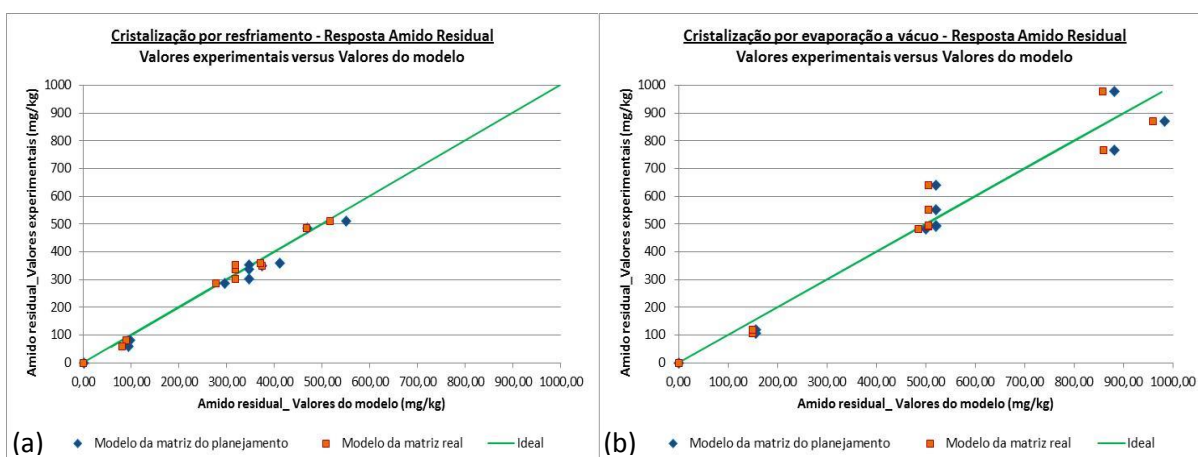
$$\text{Amido residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 499,27 + 343,49 \cdot x_2 \quad (4.3)$$

Matriz real:

$$\text{Amido residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 485,13 + 336,21 \cdot x_2 \quad (4.4)$$

Segue a Figura 4. 6 com os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, versus os valores experimentais da resposta amido residuais.

Figura 4. 6 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta amido residual, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



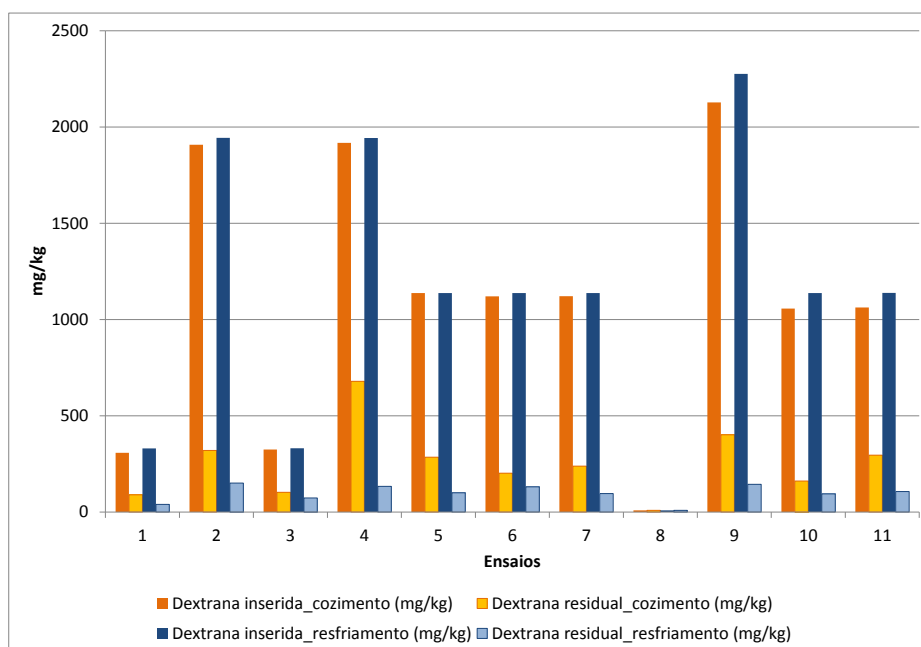
Observa-se pela Figura 4. 6, que os modelos foram melhor ajustados para a cristalização por resfriamento, principalmente os que foram gerados pela matriz real. Também se pode observar pelos modelos encontrados, que as contaminações de amido no

resfriamento são menores quando comparadas as da evaporação a vácuo, fato descrito na literatura (Merheb, 2009).

4.3.2. Dextrana residual

A dextrana residual foi determinada pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 7 - Dextrana inserida nos ensaios e presente nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Observa-se na Figura 4. 7, que as contaminações de dextrana iniciais (dados do planejamento) nas soluções de açúcar submetidas as cristalizações, não foram incorporadas totalmente nos cristais. Nos açúcares obtidos nas cristalizações por evaporação a vácuo ocorreram incorporações de 10 a 35% e de 6 a 20% nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento. Portanto, na maioria dos casos, as quantidades de dextrana detectadas nos açúcares obtidos nas cristalizações por evaporação a vácuo foram maiores que as encontradas nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento, conforme verificado por Merheb (2009) e Mantelatto (2005).

No processo atual de produção de açúcar de branco, a quantidade de dextrana na matéria prima pode variar de 300 a 4000 ppm, sendo diminuída a 10 mg/kg na etapa de clarificação, no caldo (MERHEB, 2011). Nessas condições, o açúcar a ser produzido poderá apresentar teores de dextrana abaixo de 10 mg/kg. Do contrário, se não ocorrer a diminuição de dextrana no caldo, este contaminante permanecerá no açúcar, podendo gerar a desclassificação do produto.

No caso de caldos clarificados com alto teor de dextrana (2000 ppm), se fosse aplicada a técnica de cristalização por resfriamento controlado, a incorporação de dextrana poderia ser menor que a obtida na evaporação a vácuo, classificando o açúcar.

Seguem os diagramas de pareto, para identificarmos os efeitos de cada contaminante na incorporação de dextrana nos cristais.

Figura 4. 8 - Diagrama de Pareto Dextrana Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

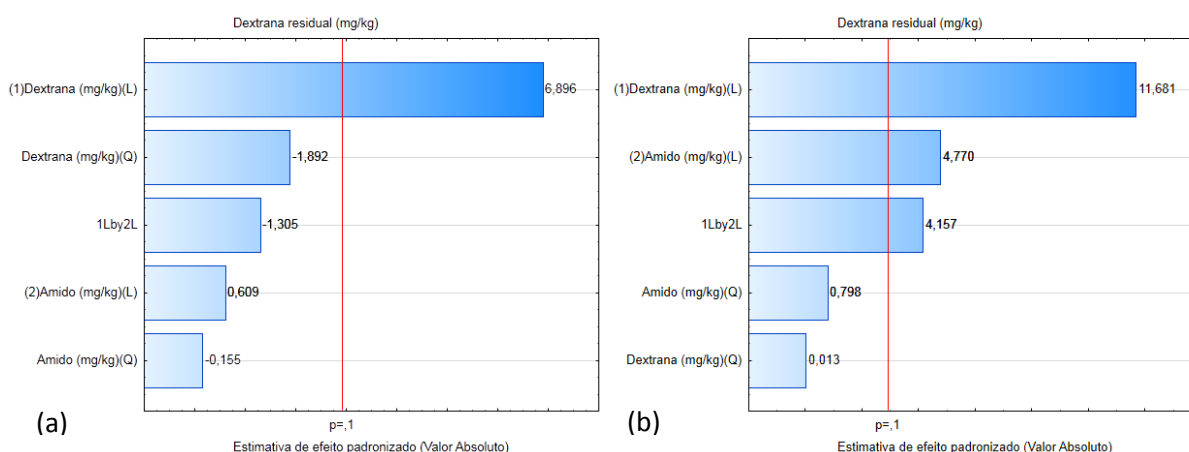
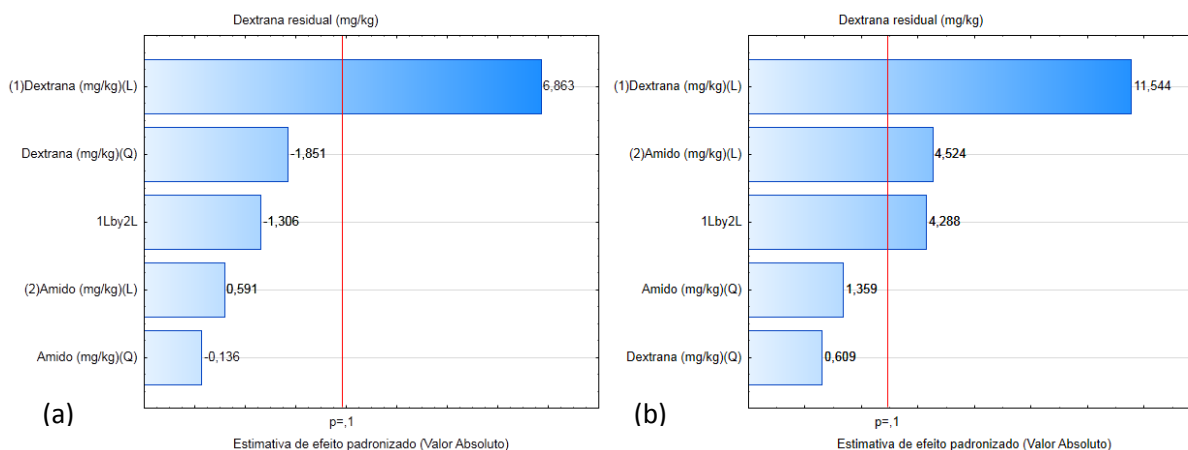


Figura 4. 9 - Diagrama de Pareto Dextrana Residual com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 8 e Figura 4. 9) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, quando comparadas às mesmas técnicas, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente.

Também observa-se que o comportamento da dextrana residual é diferente quando comparadas as duas técnicas de cristalização. Na cristalização por resfriamento, o único efeito significativo é a dextrana linear (L), ou seja, a quantidade de dextrana residual aumenta com a quantidade de dextrana, sem interferência do amido ou da ação conjunta dos contaminantes. Já na cristalização por evaporação a vácuo, os efeitos significativos são: dextrana linear positivo (L), amido linear positivo (L) e a ação conjunta positivo (1Le2L). Esses efeitos sugerem que o aumento da resposta dextrana residual aumenta com o aumento do amido e da ação conjunta dos contaminantes.

Na literatura pode ser encontrada a influência positiva da dextrana, na contaminação dos cristais de açúcar na cristalização. Abdel-Rahman et al (2008) e Promraksa et al (2009) verificaram que a quantidade de dextrana no açúcar aumenta com o aumento da dextrana na solução a ser cristalizada. Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta dextrana residual (Tabela 4. 13 e Tabela 4. 14).

Tabela 4. 13 - ANOVA para a resposta dextrana residual, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	17451,49	1	17451,49	46,849	3,360
Resíduos	3352,51	9	372,50		
Falta de ajuste	2618,51	7	374,07	1,019	9,349
Erro puro	734,00	2	367,00		
TOTAL	20804,00	10			
R ²	0,8389				
% máxima explicável	83,89				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 14 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	17449,51	1	17449,51	46,817	3,360
Resíduos	3354,49	9	372,72		
Falta de ajuste	2620,49	7	374,36	1,020	9,349
Erro puro	734,00	2	367,00		
TOTAL	20804,00	10			
R ²	0,8388				
% máxima explicável	83,88				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 13 e Tabela 4. 14) os modelos são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R²) foi semelhante entre a matriz do planejamento e a matriz real (83,88 %).

Tabela 4. 15 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,057E+05	3	1,019E+05	23,825	3,074
Resíduos	2,994E+04	7	4,277E+03		
Falta de ajuste	2,648E+04	5	5,295E+03	3,057	9,293
Erro puro	3,465E+03	2	1,732E+03		
TOTAL	3,356E+05	10			
R ²	0,9108				
% máxima explicável	91,08				

Tabela 4. 16 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,019E+05	3	1,006E+05	33,404	3,074
Resíduos	2,109E+04	7	3,012E+03		
Falta de ajuste	1,762E+04	5	3,524E+03	2,034	9,293
Erro puro	3,465E+03	2	1,732E+03		
TOTAL	3,230E+05	10			
R ²	0,9347				
% máxima explicável	93,47				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 15 e Tabela 4. 16) observa-se que os modelos são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R²) está alto, na faixa de 90%, o que sugere uma bom ajuste do modelo. Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a dextrana residual (Figura 4. 10 e Figura 4. 11).

Figura 4. 10 - Superfície e curva de contorno da resposta Dextrana Residual, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.

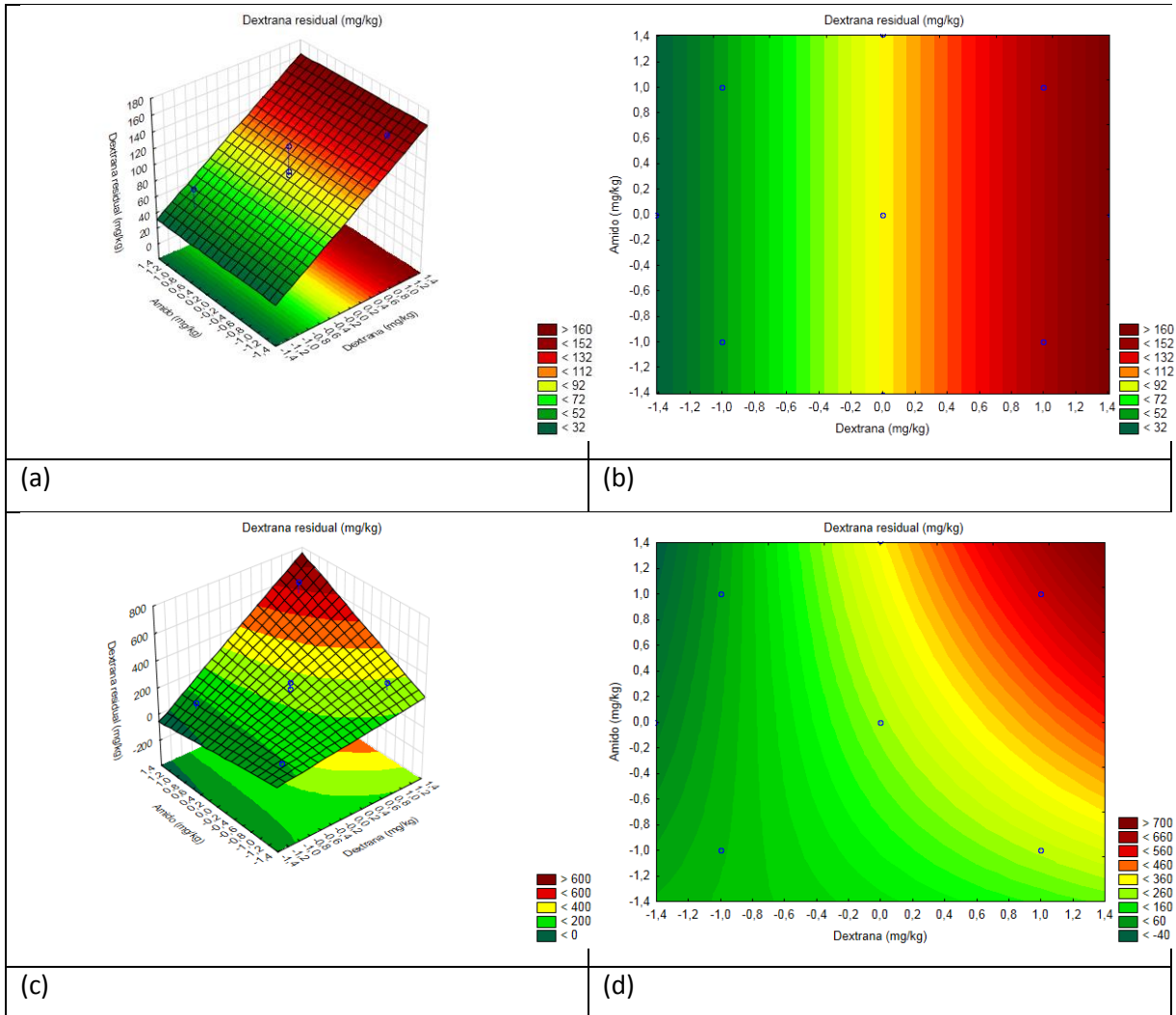
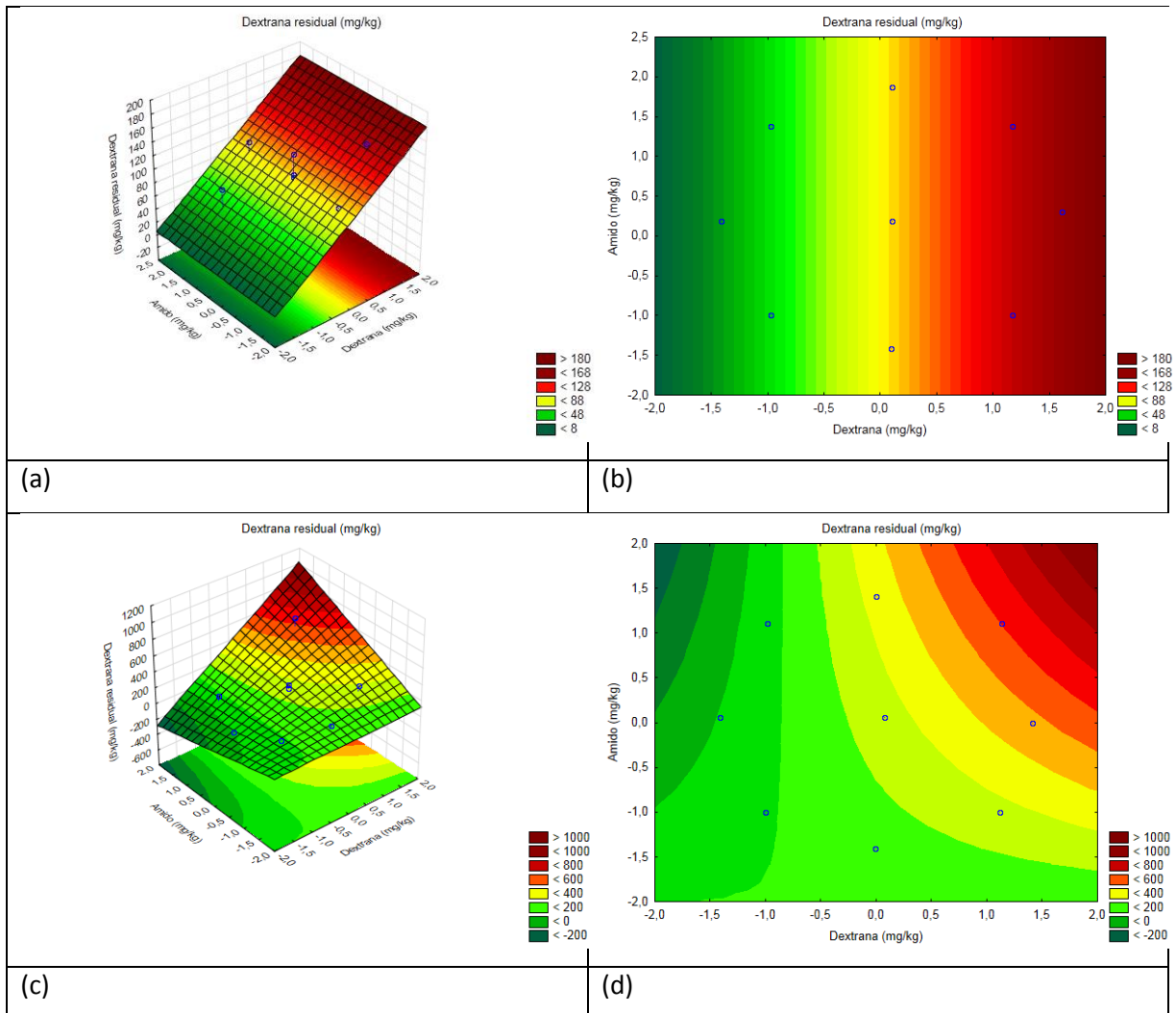


Figura 4. 11 - Superfície e curva de contorno da resposta Dextrana Residual, com $\alpha=0,1$ e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.



As Figuras (Figura 4. 10 e Figura 4. 11) apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto (Figura 4. 8 e Figura 4. 9).

Os modelos codificados, onde x_1 é a dextrana e x_2 é o amido, podem ser encontrados nas Equações (4. 5), (4. 6), (4. 7) e (4. 8) , considerando os efeitos significativos.

Cristalização por Resfriamento

Matriz do planejamento:

$$Dextrana\ residual\ \left(\frac{mg}{kg}\right) = 97,00 + 46,71 \cdot x_1 \quad (4. 5)$$

Matriz real:

$$\text{Dextrana residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 92,65 + 43,70 \cdot x_1 \quad (4.6)$$

Cristalização por Evaporação a Vácuo

Matriz do planejamento:

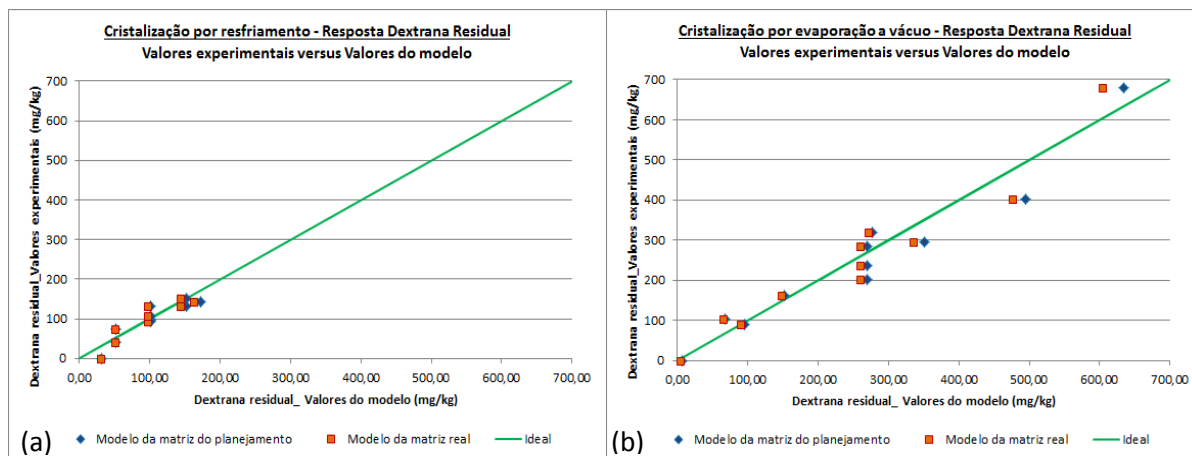
$$\text{Dextrana residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 252 + 171,89 \cdot x_1 + 70,19 \cdot x_2 + 86,50 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.7)$$

Matriz real:

$$\text{Dextrana residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = 241,61 + 165,95 \cdot x_1 + 65,90 \cdot x_2 + 80,15 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.8)$$

Segue a Figura 4. 12 com os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, versus os valores experimentais da resposta dextrana residuais.

Figura 4. 12 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta dextrana residual, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.

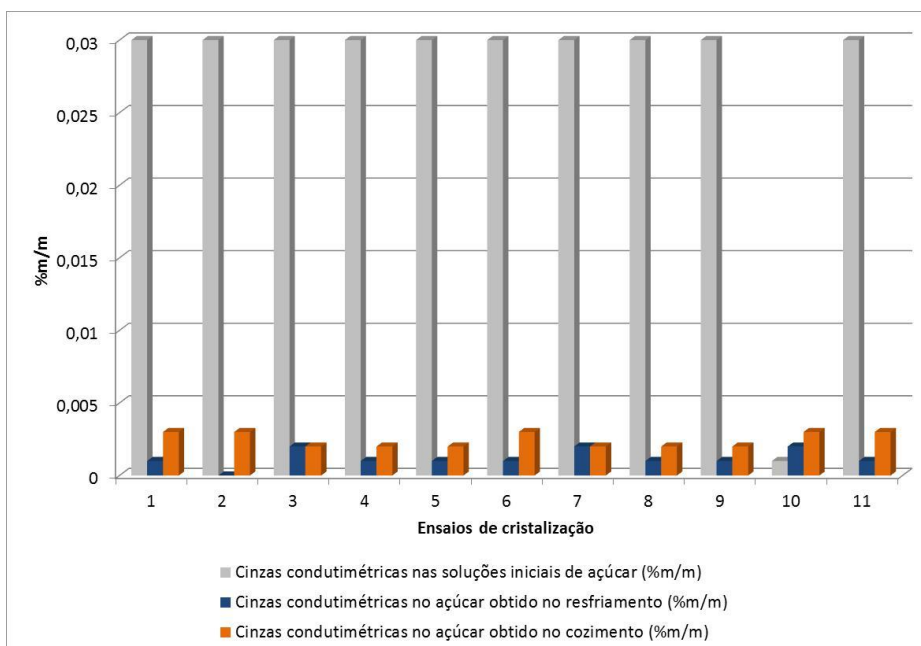


Observa-se pela Figura 4. 12, que os modelos gerados pelo planejamento encontram-se próximos do modelo ideal para a resposta dextrana residual, o que nos sugere uma possível aplicação dos modelos de contaminação.

4.3.3. Cinzas condutimétricas

As cinzas condutimétricas foram determinadas pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto e as análises de variância (ANOVA), gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 13 - Cinzas condutimétricas nas soluções iniciais de açúcar e nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Pela Figura 4. 13, pode-se observar que na maioria dos testes de cristalização, a quantidade de cinzas condutimétricas encontradas nos açúcares finais foi maior nos testes de evaporação a vácuo (cozimento) que nos testes de resfriamento. Essas quantidades em relação a solução inicial de açúcar foram: de 3 a 7% no resfriamento e de 7 a 10% na evaporação a vácuo. No processo tradicional, geralmente encontra-se de 4 a 10% de cinzas condutimétricas no açúcar final, em relação a quantidade encontrada no xarope.

Seguem os diagramas de pareto (Figura 4. 14 e Figura 4. 15), para identificar os efeitos dos contaminantes dextrana e amido na incorporação de cinzas condutimétricas no açúcar.

Figura 4. 14 - Diagrama de Pareto Cinzas condutimétricas com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

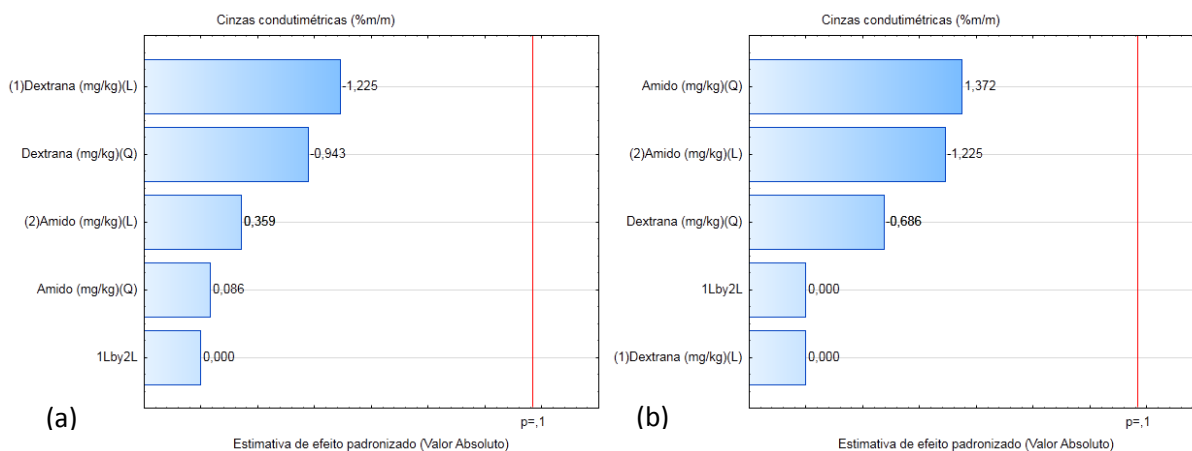
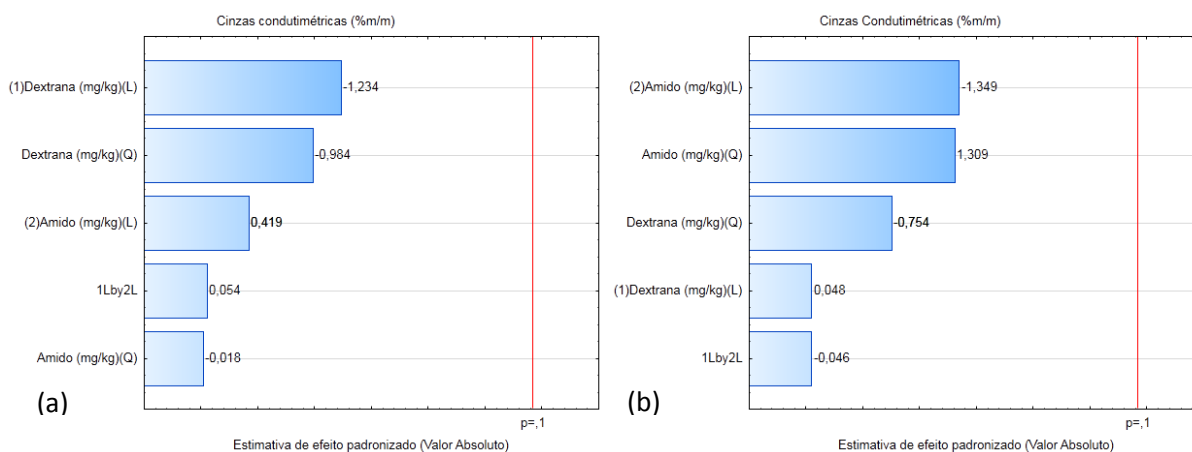


Figura 4. 15 - Diagrama de Pareto Cinzas condutimétricas com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 14 e Figura 4. 15) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Nas figuras observa-se também que nenhum dos efeitos são significativos, ou seja, a diminuição ou o aumento na quantidade de cinzas nos cristais produzidos não variam com as contaminações de dextrana e amido. Seguem as análises de variância (ANOVA) para as cinzas condutimétricas (Tabela 4. 17 e Tabela 4. 18).

Tabela 4. 17 - ANOVA para as cinzas condutimétricas, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,00E-06	5	2,00E-07	0,333	3,453
Resíduos	3,00E-06	5	6,00E-07		
Falta de ajuste	2,00E-06	3	6,67E-07	1,333	9,162
Erro puro	1,00E-06	2	5,00E-07		
TOTAL	4,00E-06	10			
R ²	0,25				
% máxima explicável	25,00				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 18 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	9,04E-07	5	1,81E-07	0,331	3,453
Resíduos	2,73E-06	5	5,47E-07		
Falta de ajuste	2,07E-06	3	6,89E-07	2,066	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	3,64E-06	10			
R ²	0,25				
% máxima explicável	24,85				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 17 e Tabela 4. 18) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que as correlações obtidas foram em torno de 25%.

Tabela 4. 19 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,56E-06	5	3,12E-07	1,338	3,453
Resíduos	1,17E-06	5	2,33E-07		
Falta de ajuste	5,00E-07	3	1,67E-07	0,500	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	2,73E-06	10			
R ²	0,5722				
% máxima explicável	57,22				

Tabela 4. 20 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

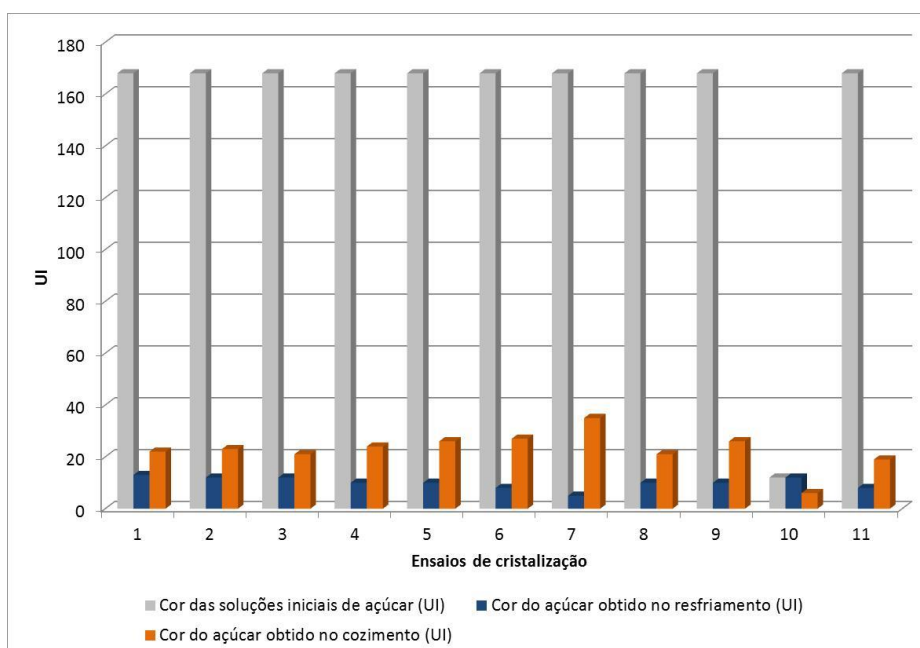
Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,51E-06	5	3,03E-07	1,247	3,453
Resíduos	1,21E-06	5	2,43E-07		
Falta de ajuste	5,47E-07	3	1,82E-07	0,547	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	2,73E-06	10			
R ²	0,55				
% máxima explicável	55,50				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 19 e Tabela 4. 20) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que as correlações obtidas foram em torno de 50%. Portanto, não foram traçadas as superfícies e as curvas de contorno.

4.3.4. Cor

A cor dos açúcares foi determinada pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 16 - Cor das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Pode-se observar na Figura 4. 16 que as maiores cores nos açúcares foram as obtidas nos testes de cristalização por evaporação a vácuo (cozimento), com exceção do ensaio 10, onde a maior cor é observada no resfriamento. As reduções no resfriamento foram em torno de 97% e de 86% na evaporação a vácuo. Em condições normais de processo (xarope com dextrana abaixo de 10mg/kg e amido em torno de 600 ppm), o cozimento geralmente reduz em torno de 97% a cor do açúcar (valor em relação a cor inicial do xarope) (MERHEB, 2011). Nesse sentido, o resfriamento controlado poderia ser utilizado em cristalizações de xaropes com contaminações de dextrana e amido acima de 600 ppm.

Seguem as Figuras (Figura 4. 17 e Figura 4. 18) com os diagramas de pareto da resposta cor, em relação as contaminações de dextrana e amido.

Figura 4. 17 - Diagrama de Pareto da resposta Cor com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

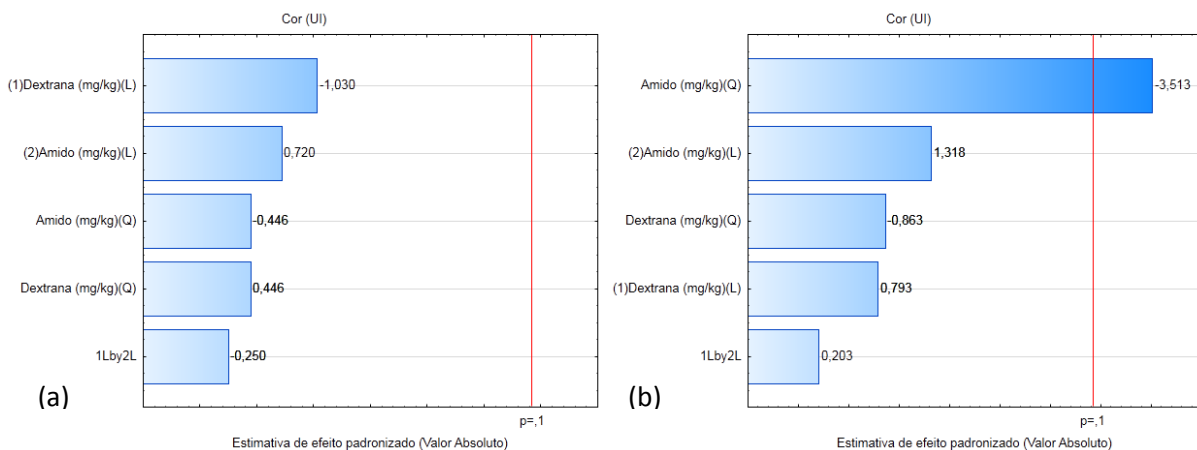
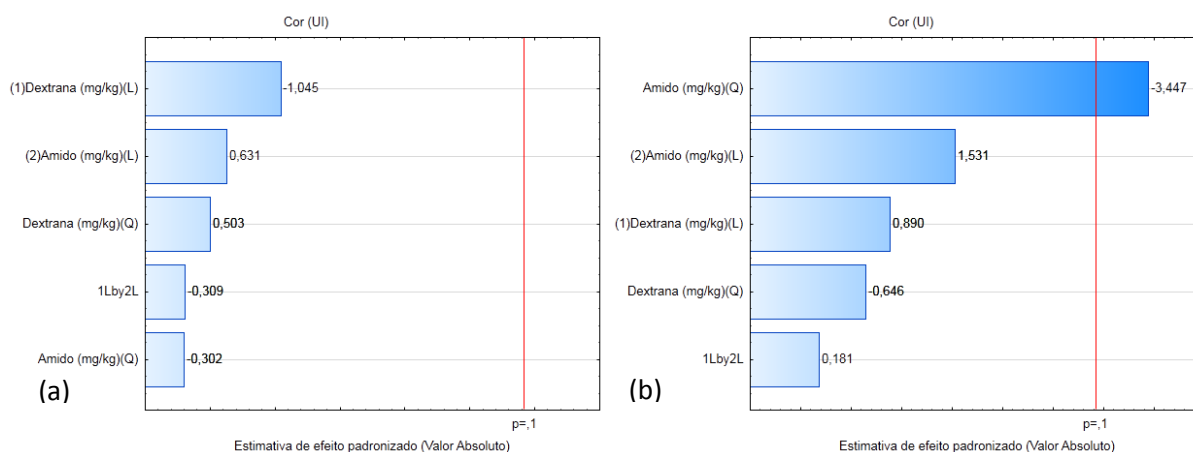


Figura 4. 18 - Diagrama de Pareto da resposta Cor com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 17 e Figura 4. 18) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, quando comparados entre as mesmas técnicas, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Nas figuras acima observa-se também que para o resfriamento, não existem efeitos significativos para a resposta cor. Entretanto, na cristalização por evaporação a vácuo, o efeito significativo observado é o amido quadrático (Q), que sugere um ponto máximo de influência do amido na cor do açúcar no cozimento. Seguem as ANOVAS para a resposta cor (Tabela 4. 21, Tabela 4. 22, Tabela 4. 23 e Tabela 4. 24). Assim como o observado na literatura Kouzi (2001), a dextrana não apresentou influência na cor.

Tabela 4. 21 - ANOVA para a resposta cor, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,82	5	1,76	0,195	3,453
Resíduos	45,18	5	9,04		
Falta de ajuste	37,18	3	12,39	3,099	9,162
Erro puro	8,00	2	4,00		
TOTAL	54,00	10			
R ²	0,16				
% máxima explicável	16,33				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 22 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,12	5	1,62	0,177	3,453
Resíduos	45,88	5	9,18		
Falta de ajuste	37,88	3	12,63	3,156	9,162
Erro puro	8,00	2	4,00		
TOTAL	54,00	10			
R ²	0,15				
% máxima explicável	15,04				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 21 e Tabela 4. 22) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações são menores que 20%.

Tabela 4. 23 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	282,89	1	282,89	12,165	3,360
Resíduos	209,29	9	23,25		
Falta de ajuste	160,63	7	22,95	0,943	9,349
Erro puro	48,67	2	24,33		
TOTAL	492,18	10			
R ²	0,57				
% máxima explicável	57,48				

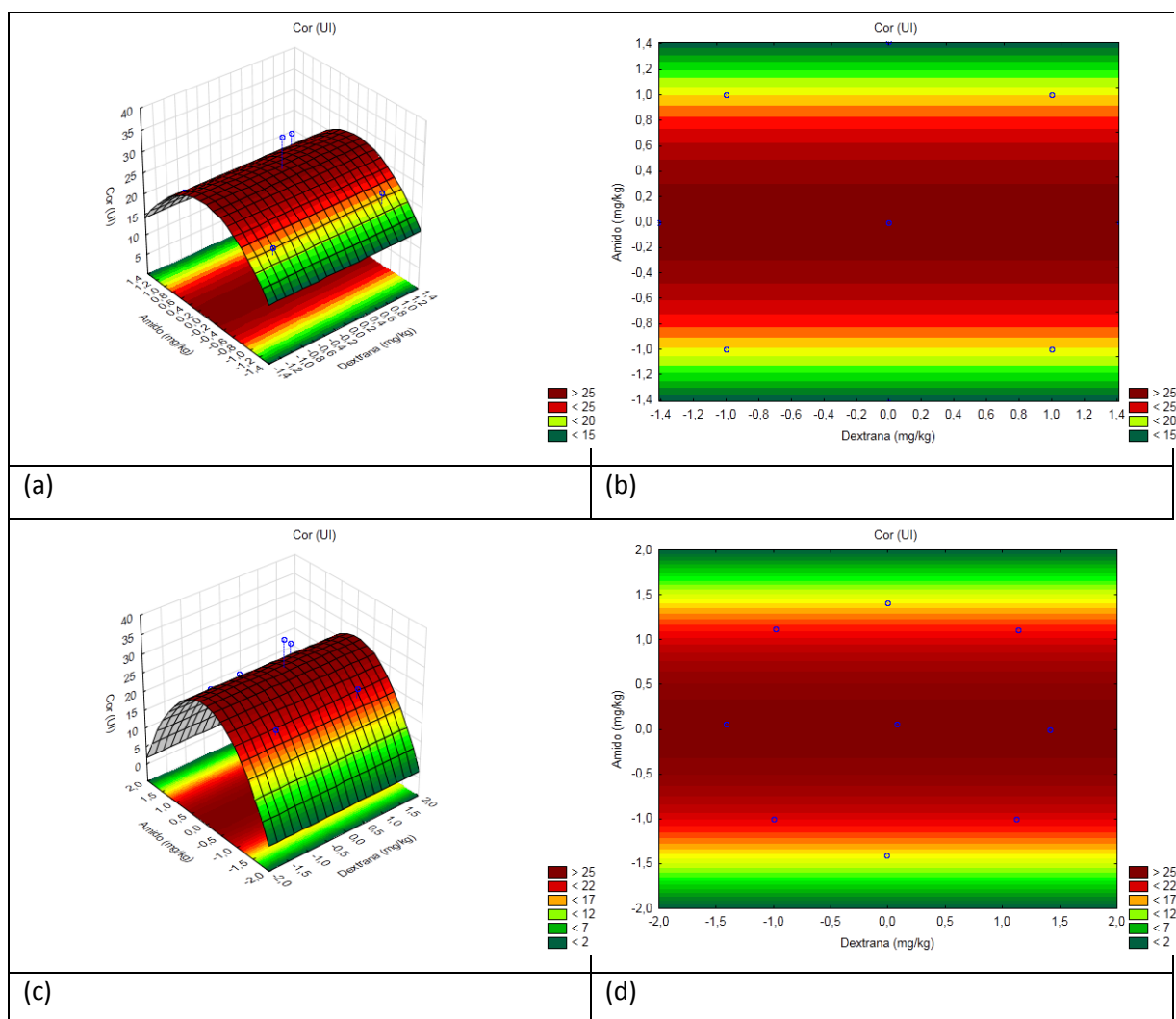
Tabela 4. 24 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	268,65	1	268,65	10,817	3,360
Resíduos	223,53	9	24,84		
Falta de ajuste	174,87	7	24,98	1,027	9,349
Erro puro	48,67	2	24,33		
TOTAL	492,18	10			
R ²	0,5458				
% máxima explicável	54,58				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 23 e Tabela 4. 24) observa-se que as correlações estão muito baixas para se considerar o modelo da resposta cor significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real (correlações em torno de 55%).

Portanto o que se poderá analisar, nas curvas de contorno e superfície são as tendências, ou seja, apenas análises qualitativas. Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta cor (Figura 4. 19).

Figura 4. 19 - Superfície e curva de contorno da resposta Cor, com $\alpha=0,1$, cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.

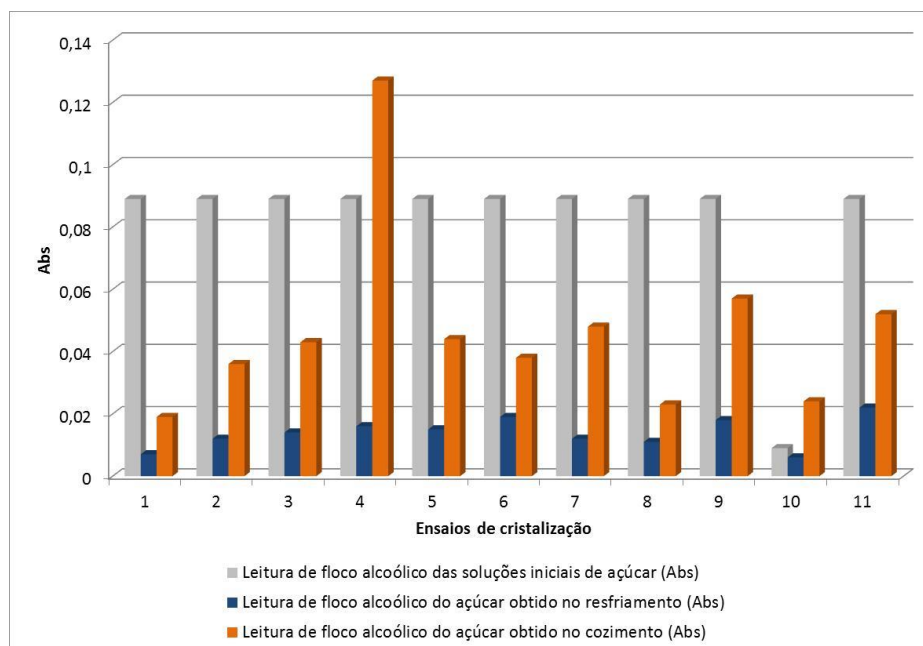


Na Figura 4. 19, as curvas e as superfícies apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto (Figura 4. 17 e Figura 4. 18), que o aumento de cor tem a influência do aumento da variável amido, até o ponto de inflexão da superfície, que ocorre na altura do ponto central, ou seja, contaminações na faixa de 1000 ppm. Logo após esse ponto, a tendência é a diminuição da cor em função do aumento de amido.

4.3.5. Floco alcoólico

A resposta floco alcoólico foi determinada pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 20 - Leitura de floco alcoólico das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Na Figura 4. 20 podem ser observadas que as maiores leituras de absorbância em relação a resposta floco alcoólico ocorreram nos açúcares produzidos na cristalização por evaporação a vácuo, sendo o teste 4 (quantidades de dextrana e amido em torno de 2000 ppm) o maior índice.

A identificação da presença de floco alcoólico nos açúcares produzidos nos testes de cristalização (resfriamento e evaporação a vácuo), vem de encontro ao discutido na literatura (cristalizações são por evaporação a vácuo), onde a formação é devida a presença de dextrana, amido e outros polissacarídeos (RAVNO & PURCHASE, 2005 E AQUINO & FRANCO, 2009).

Seguem os diagramas de Pareto (Figura 4. 21 e Figura 4. 22) da resposta floco alcoólico, para que os efeitos das contaminações de dextrana e amido possam ser identificados nas respectivas técnicas de cristalização.

Figura 4. 21 - Diagrama de Pareto da resposta Floco Alcoólico com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

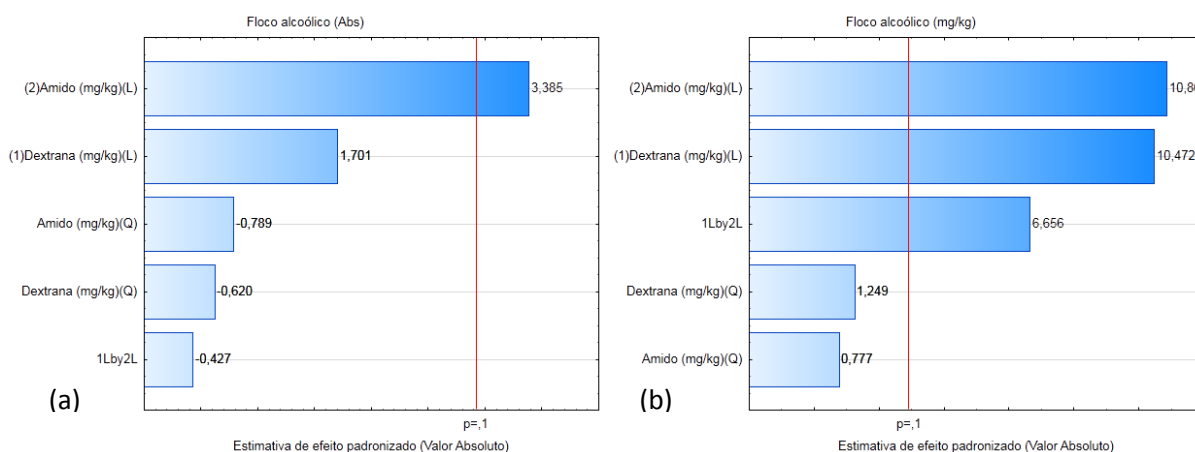
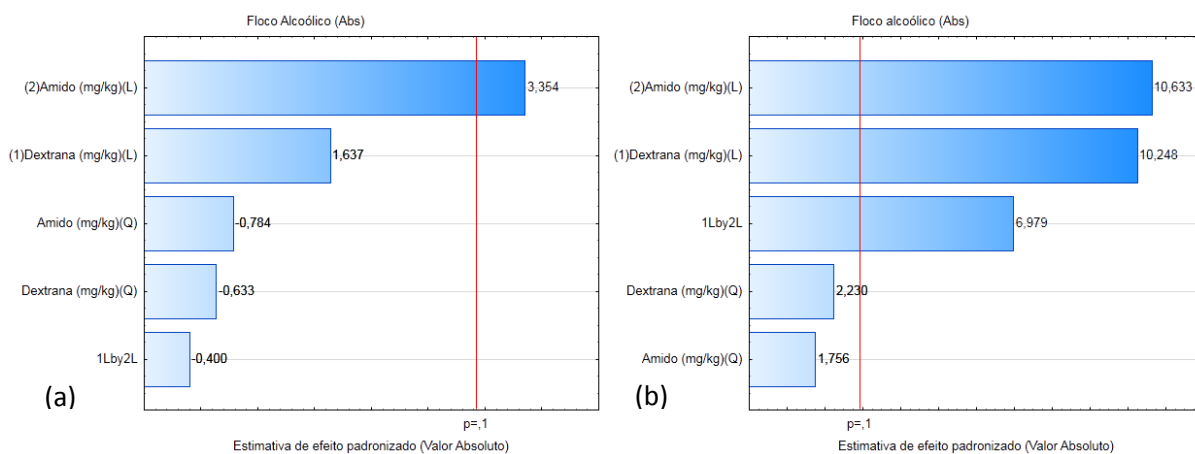


Figura 4. 22 - Diagrama de Pareto da resposta Floco Alcoólico com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 21 e Figura 4. 22) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, quando comparadas técnicas iguais, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que a resposta Floco Alcoólico varia em relação aos efeitos significativos quando comparadas as técnicas de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo.

Na cristalização por resfriamento o efeito significativo é o amido linear (L), o qual sugere que o aumento do aparecimento do floco alcoólico nos cristais de açúcar ocorre com o aumento do amido adicionado. Já na cristalização por evaporação a vácuo, os efeitos significativos são: amido linear (L), dextrana linear (L) e a ação conjunta dos contaminantes, que sugerem, que o aumento da resposta floco alcoólico nos cristais de açúcar ocorre quando o amido e a dextrana são adicionados, além de que a ação conjunta da dextrana e do amido também favorece o aparecimento dos flocos alcoólicos. Seguem as tabelas (Tabela 4. 25 e Tabela 4. 26), com as ANOVAS para a resposta floco alcoólico na cristalização por resfriamento.

Tabela 4. 25 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,414E-04	1	1,414E-04	12,943	3,360
Resíduos	9,829E-05	9	1,092E-05		
Falta de ajuste	7,362E-05	7	1,052E-05	0,853	9,349
Erro puro	2,467E-05	2	1,233E-05		
TOTAL	2,396E-04	10			
R ²	0,5899				
% máxima explicável	58,99				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 26 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,434E-04	1	1,434E-04	13,413	3,360
Resíduos	9,622E-05	9	1,069E-05		
Falta de ajuste	7,156E-05	7	1,022E-05	0,829	9,349
Erro puro	2,467E-05	2	1,233E-05		
TOTAL	2,396E-04	10			
R ²	0,5985				
% máxima explicável	59,85				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 25 e Tabela 4. 26) os modelos podem ser considerados significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados. No entanto, as

correlações estão em torno de 60%, o que não favorece um bom ajuste do modelo. Seguem as ANOVAS para a cristalização por evaporação a vácuo (Tabela 4. 27 e Tabela 4. 28).

Tabela 4. 27 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	6,888E-03	3	2,296E-03	9,180	3,074
Resíduos	1,751E-03	7	2,501E-04		
Falta de ajuste	1,700E-03	5	3,400E-04	13,421	9,293
Erro puro	5,067E-05	2	2,533E-05		
TOTAL	8,639E-03	10			
R ²	0,7973				
% máxima explicável	79,73				

Tabela 4. 28 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Floco alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	6,912E-03	3	2,304E-03	11,823	3,074
Resíduos	1,364E-03	7	1,949E-04		
Falta de ajuste	1,313E-03	5	2,627E-04	10,369	9,293
Erro puro	5,067E-05	2	2,533E-05		
TOTAL	8,276E-03	10			
R ²	0,8352				
% máxima explicável	83,52				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 27 e Tabela 4. 28) observa-se que os modelos não podem ser considerados significativos, pois apesar de os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) serem maiores que os F tabelados, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são maiores que os F tabelados. No entanto, podem-se analisar as superfícies e as curvas de contorno pelas tendências, de forma qualitativa. Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta floco alcoólico (Figura 4. 23 e Figura 4. 24).

Figura 4. 23 - Superfície e curva de contorno da resposta Floco Alcoólico, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.

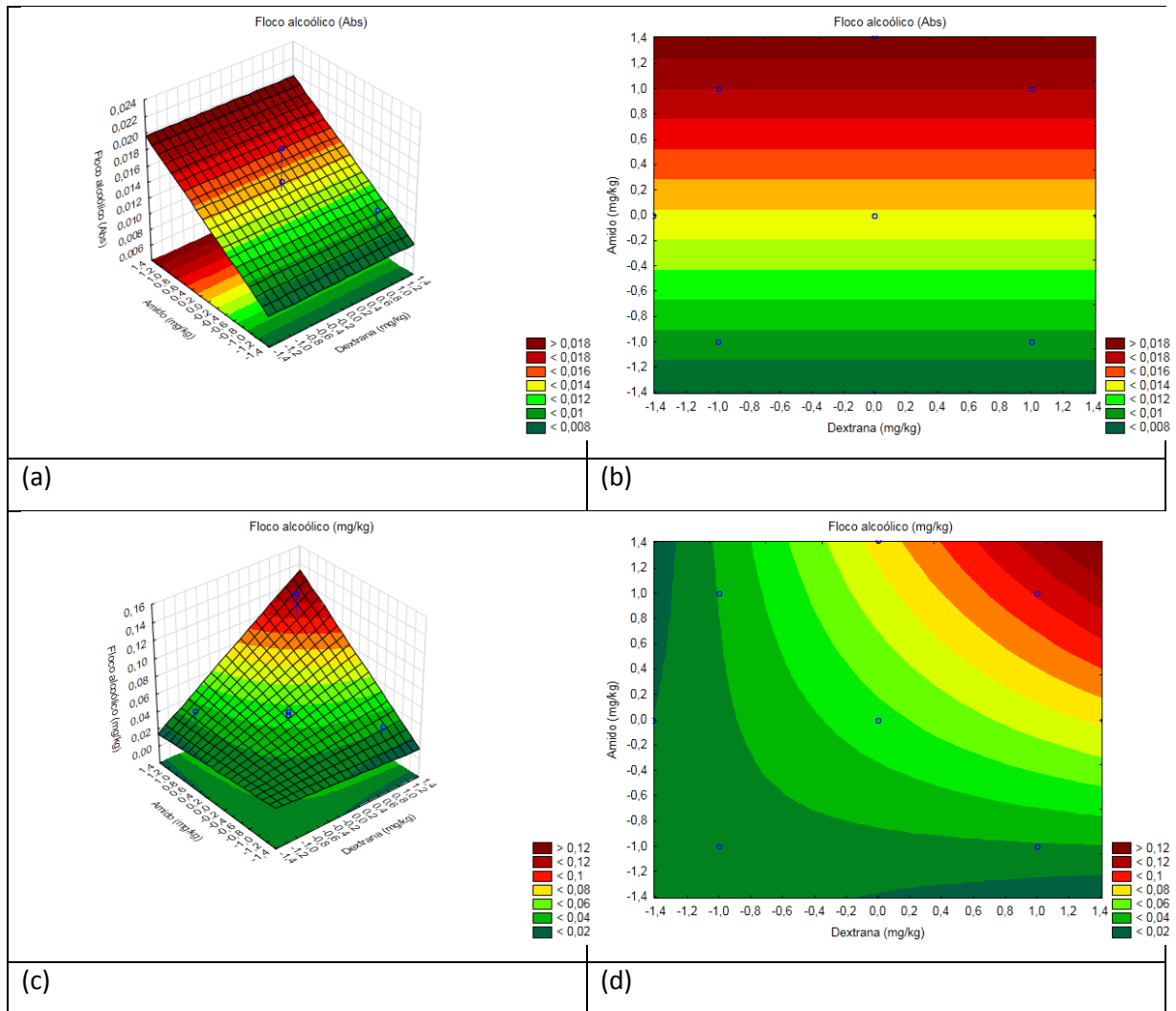
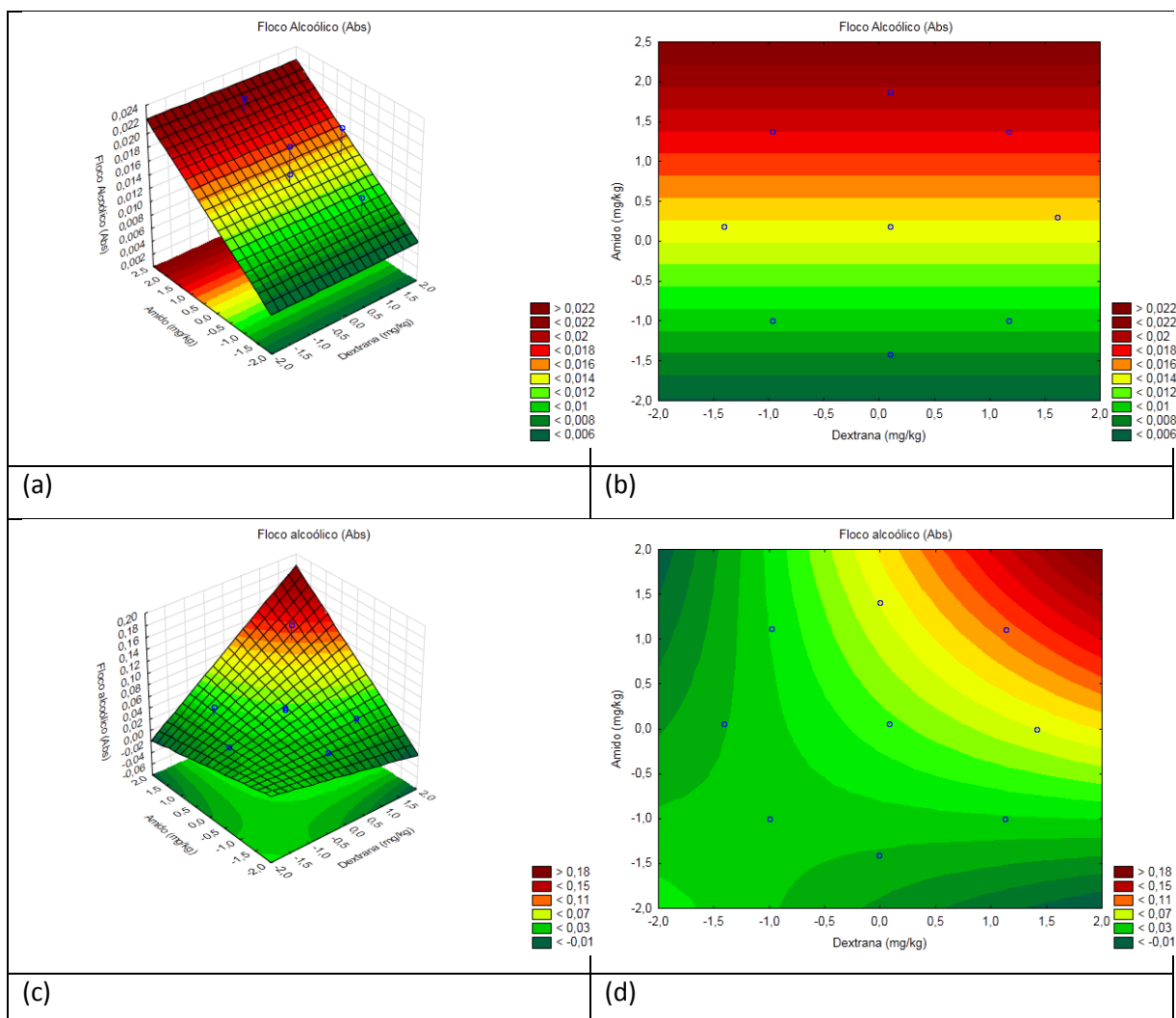


Figura 4. 24 - Superfície e curva de contorno da resposta Floco Alcoólico, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.

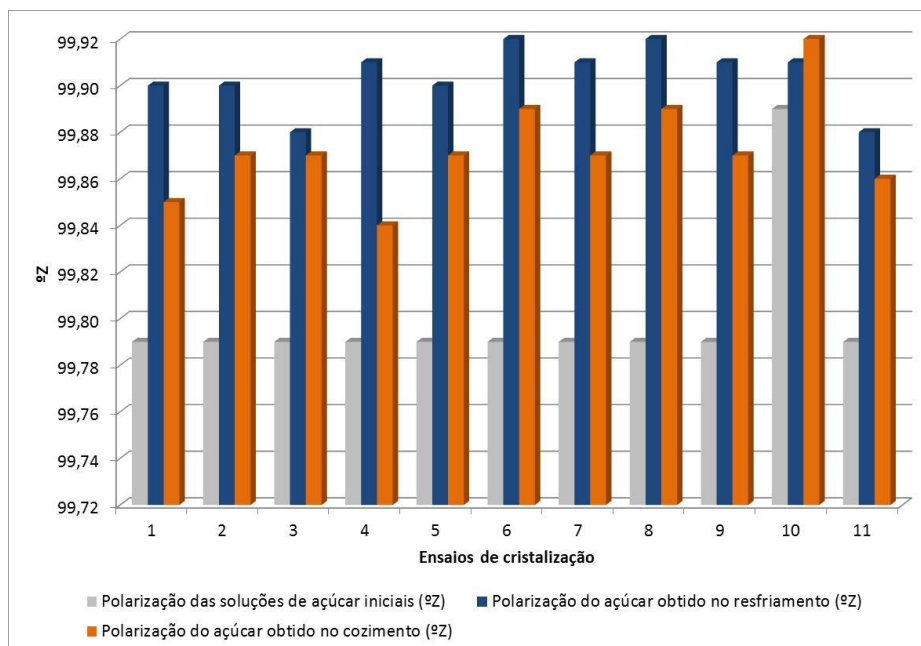


As Figuras (Figura 4. 23 e Figura 4. 24) apresentam as mesmas tendências, comparadas técnicas iguais, para as matrizes do planejamento e as reais. Também podem ser observadas as diferenças na resposta floco alcoólico quando as duas técnicas de cristalização são comparadas. Na cristalização por resfriamento, o aumento de floco alcoólico está relacionado ao aumento do amido, sem interferência da dextrana. No entanto, na cristalização por evaporação a vácuo, o aumento do floco alcoólico está relacionado principalmente com a interação dos dois contaminantes, quanto maior for as quantidades de amido e dextrana, maior será a leitura de floco alcoólico.

4.3.6. Polarização

As polarizações dos açúcares foram determinadas pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto e as análises de variância (ANOVA), gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 25 - Polarização das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Podem ser observadas na Figura 4. 25 que as maiores polarizações ocorreram nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento, em torno de 99, 90 ºZ, sendo esta encontrada nos açúcares refinados (COPERSUCAR, 2010).

Como os testes de cristalização foram realizados com contaminações de dextrana, o aumento da polarização do açúcar pode não só estar relacionado ao aumento de pureza do produto, mas também a um erro de leitura provocado pela rotação específica da dextrana (RAVNO & PURCHASE, 2005).

Seguem os diagramas de pareto da resposta polarização, onde podem ser observadas as contribuições dos contaminantes dextrana e amido.

Figura 4. 26 - Diagrama de Pareto da resposta Polarização com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

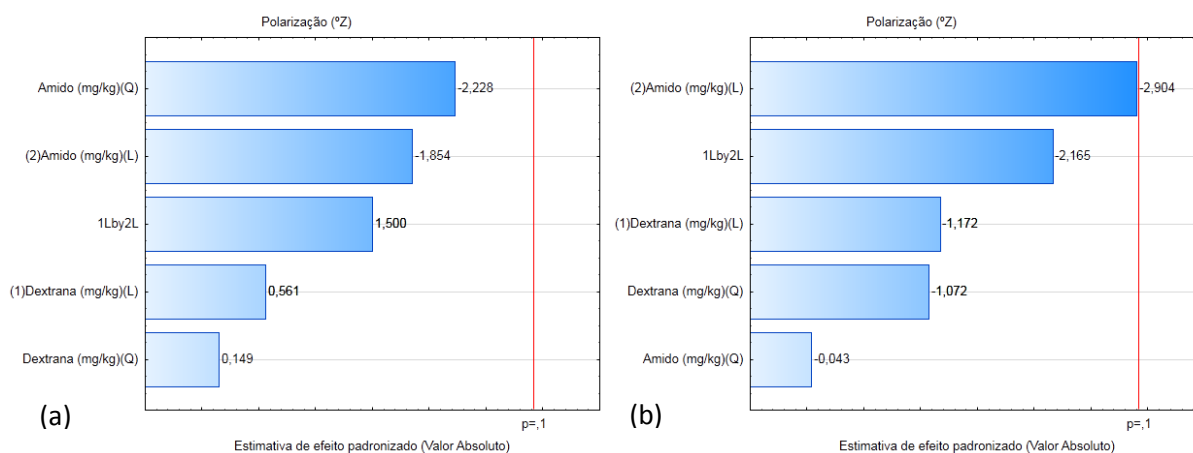
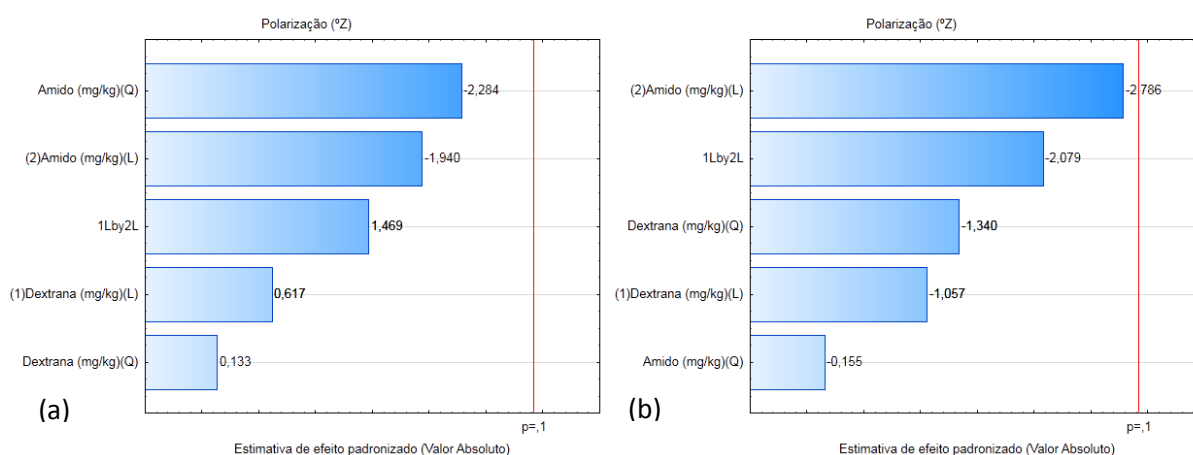


Figura 4. 27 - Diagrama de Pareto da resposta Polarização com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 26 e Figura 4. 27) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, quando comparadas as mesmas técnicas, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também observa-se que nenhum dos efeitos é significativo, ou seja, a diminuição ou o aumento da polarização nos cristais produzidos não variam com as contaminações de dextrana e amido nas cristalizações.

Seguem as análises de variância (ANOVA) para as polarizações (Tabela 4. 29 e Tabela 4. 30).

Tabela 4. 29 - ANOVA para a resposta polarização, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,168E-03	5	2,336E-04	1,700	3,453
Resíduos	6,870E-04	5	1,374E-04		
Falta de ajuste	4,870E-04	3	1,623E-04	1,623	9,162
Erro puro	2,000E-04	2	1,000E-04		
TOTAL	1,855E-03	10			
R ²	0,6296				
% máxima explicável	62,96				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 30 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,19E-03	5	2,38E-04	1,795	3,453
Resíduos	6,63E-04	5	1,33E-04		
Falta de ajuste	4,63E-04	3	1,54E-04	1,545	9,162
Erro puro	2,00E-04	2	1,00E-04		
TOTAL	1,85E-03	10			
R ²	0,6423				
% máxima explicável	64,23				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 29 e Tabela 4. 30) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados.

Tabela 4. 31 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,10E-03	5	4,19E-04	0,832	3,453
Resíduos	2,52E-03	5	5,04E-04		
Falta de ajuste	2,25E-03	3	7,52E-04	5,637	9,162
Erro puro	2,67E-04	2	1,33E-04		
TOTAL	4,62E-03	10			
R ²	0,4540				
% máxima explicável	45,40				

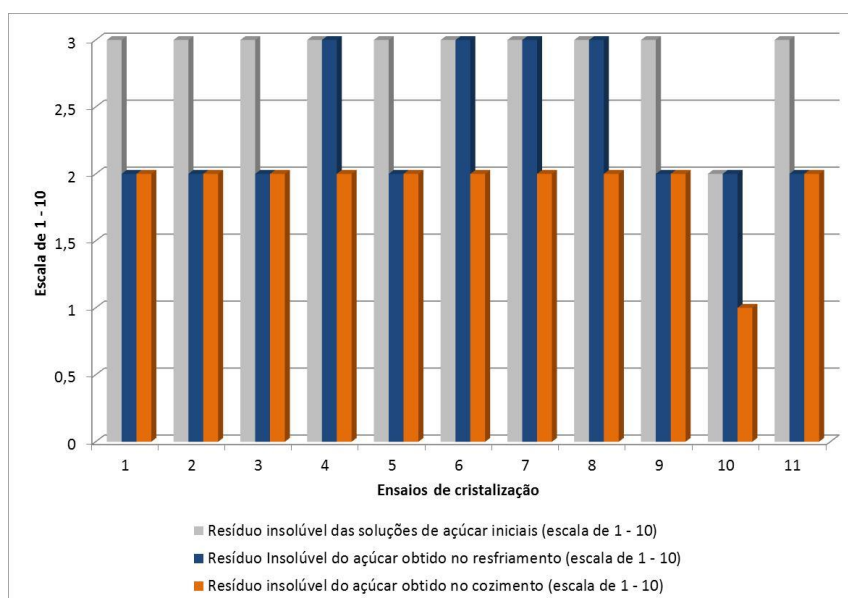
Tabela 4. 32 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,14E-03	5	4,29E-04	0,866	3,453
Resíduos	2,48E-03	5	4,95E-04		
Falta de ajuste	2,21E-03	3	7,36E-04	5,521	9,162
Erro puro	2,67E-04	2	1,33E-04		
TOTAL	4,62E-03	10			
R ²	0,4640				
% máxima explicável	46,40				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 31 e Tabela 4. 32) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados. Portanto, não foram traçadas as superfícies e as curvas de contorno.

4.3.7. Resíduo Insolúvel

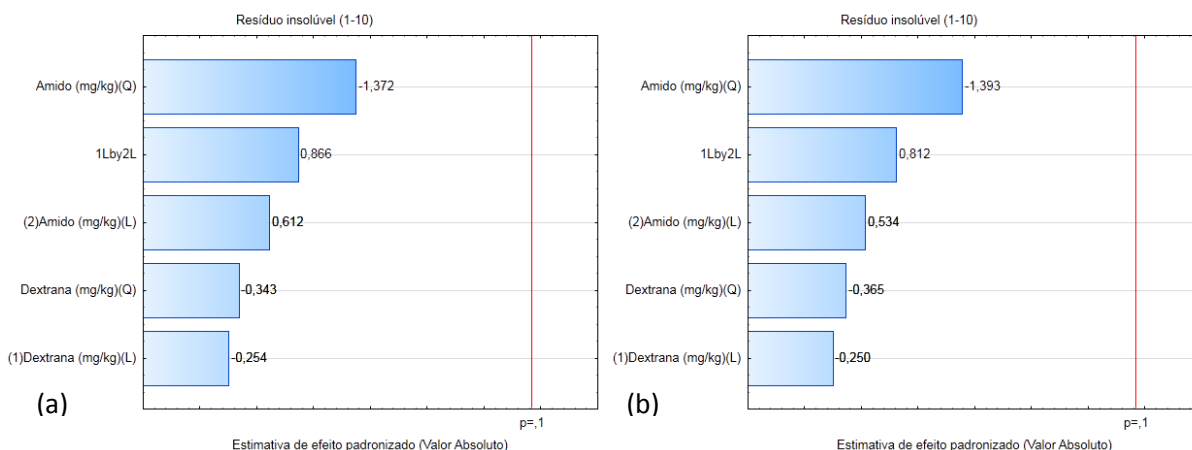
A resposta resíduo insolúvel foi determinada pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto e as análises de variância (ANOVA), da matriz do planejamento e da matriz real.

Figura 4. 28 - Resíduo insolúvel nas soluções iniciais de açúcar e nos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.

Na Figura 4. 28 observa-se, que as quantidades de resíduos insolúveis detectadas nos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização foram reduzidos em todos os testes de evaporação a vácuo. Nos testes de resfriamento 4, 6, 7, 8 e 10 os valores dos resíduos nos açúcares obtidos foram iguais aos das soluções iniciais de açúcar. Apesar de a técnica de cristalização por resfriamento, nesses casos, não ter reduzido os resíduos insolúveis, o valor obtido não desclassifica o açúcar (MERHEB, 2011).

Seguem os diagramas de pareto (Figura 4. 29 e Figura 4. 30) da resposta resíduo insolúvel, para que possam ser identificados os efeitos das contaminações de dextrana e amido.

Figura 4. 29 - Diagrama de Pareto da resposta Resíduo Insolúvel com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, (a) matriz do planejamento e (b) matriz real.



Pela Figura 4. 29 se podem observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se pode observar que não há efeitos significativos para a resposta resíduo insolúvel na técnica de cristalização por resfriamento. Seguem as tabelas (Tabela 4. 33 e Tabela 4. 34), com as ANOVAS para a resposta resíduo insolúvel na cristalização por resfriamento.

Não foi possível traçar os diagramas de pareto dos ensaios de cristalização por evaporação, nem realizar as análises de variância, pois não ocorreram variações significativas na quantidade de resíduos insolúveis.

Tabela 4. 33 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Resíduo Insolúvel				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,03	5	0,21	0,674	3,453
Resíduos	1,52	5	0,30		
Falta de ajuste	0,85	3	0,28	0,854	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,55	10			
R ²	0,4028				
% máxima explicável	40,28				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 34 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, matriz real.

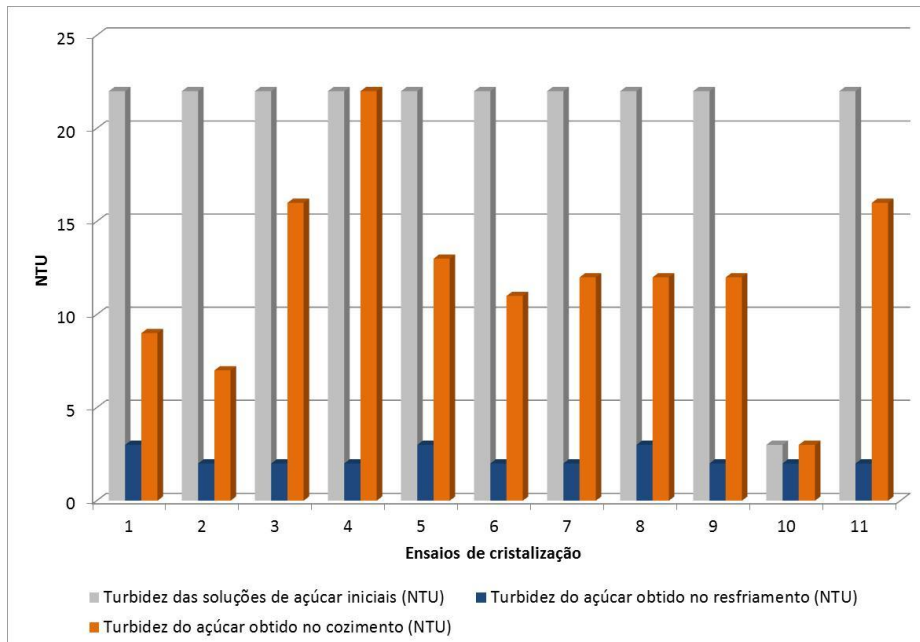
Fonte de variação	Resíduo Insolúvel				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,01	5	0,20	0,659	3,453
Resíduos	1,53	5	0,31		
Falta de ajuste	0,87	3	0,29	0,867	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,55	10			
R ²	0,3973				
% máxima explicável	39,73				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 33 e Tabela 4. 34) os modelos não são considerados significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, e as correlações muito baixas, em torno de 40%. Portanto, não foram traçadas as curvas de contorno e as superfícies para a resposta resíduo insolúvel da técnica de cristalização por resfriamento.

4.3.8. Turbidez

A turbidez foi determinada pela técnica descrita no Capítulo 3. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 4. 30 - Turbidez das soluções iniciais de açúcar e dos açúcares obtidos nas cristalizações por resfriamento e por evaporação a vácuo.



Na Figura 4. 30 podem ser observados que os índices de turbidez dos açúcares obtidos no resfriamento foram menores que os dos açúcares obtidos na cristalização por evaporação a vácuo (cozimento), em relação a turbidez da solução de açúcar inicial. Reduções de 90% nos açúcares do resfriamento e de 50% nos açúcares do cozimento.

No processo tradicional de produção de açúcar branco, geralmente ocorrem reduções de 10 a 20% nos açúcares a partir do xarope (MERHEB, 2011). Nesse sentido, a cristalização por resfriamento controlado poderia ser utilizada na redução da turbidez do açúcar.

Seguem os diagramas de pareto da resposta turbidez, com os efeitos significativos e não significativos das contaminações de dextrana e amido.

Figura 4. 31 - Diagrama de Pareto da resposta Turbidez com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

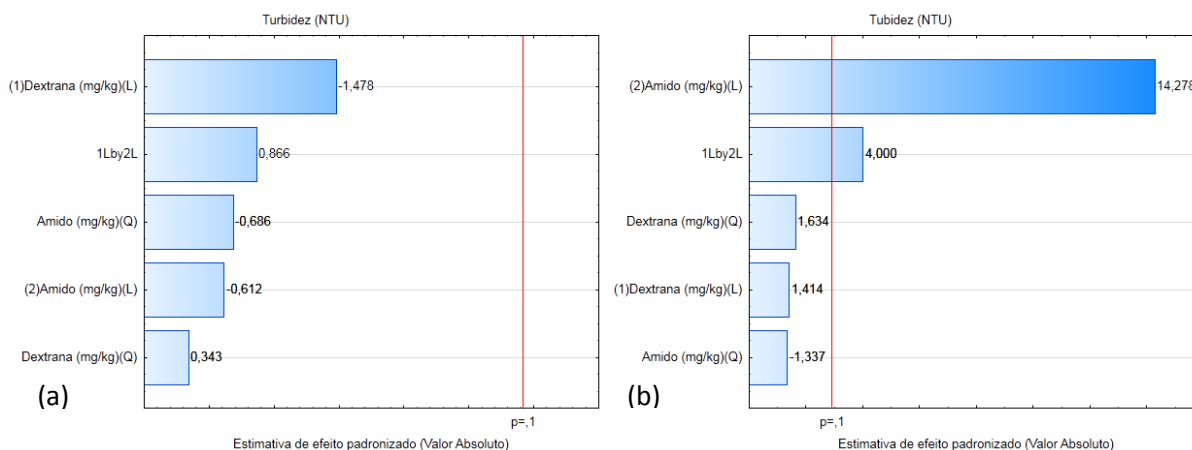
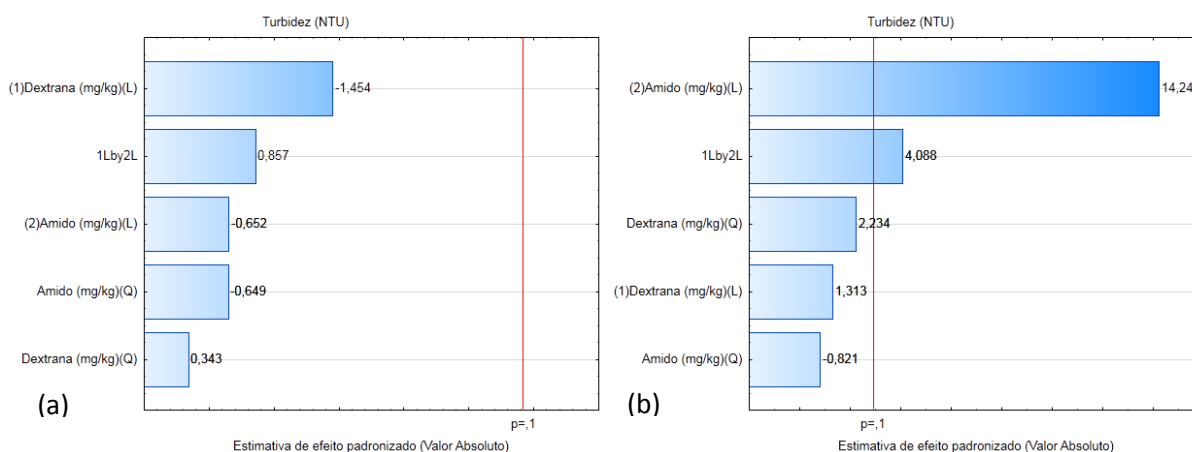


Figura 4. 32 - Diagrama de Pareto da resposta Turbidez com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 4. 31 e Figura 4. 32) pode-se observar que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, quando comparados entre as mesmas técnicas, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se pode observar que para o resfriamento, não existem efeitos significativos para a resposta turbidez. Entretanto, na cristalização por evaporação a vácuo, os efeitos significativos foram: amido linear positivo (L) e a ação conjunta dos contaminantes, dextrana e amido, positiva.

A contribuição do amido e da ação conjunta dos contaminantes lineares, no cozimento, sugerem o aumento da resposta turbidez com o aumento dos contaminantes

dextrana e amido. Esse fato é também sugerido por Filho et al (2007), Aquino et al (2009) e Costa (2012), onde denotam a formação da turbidez relacionada a presença de dextrana e amido na solução, além de outros polissacarídeos.

Seguem as ANOVAS para a resposta turbidez nas tabelas abaixo (Tabela 4. 35, Tabela 4. 36, Tabela 4. 37 e Tabela 4. 38).

Tabela 4. 35 - ANOVA para a resposta turbidez, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,37	5	0,27	1,683	3,453
Resíduos	0,81	5	0,16		
Falta de ajuste	0,15	3	0,05	0,146	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,18	10			
R ²	0,6273				
% máxima explicável	62,73				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 4. 36 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,36	5	0,27	1,646	3,453
Resíduos	0,82	5	0,16		
Falta de ajuste	0,16	3	0,05	0,158	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,18	10			
R ²	0,6220				
% máxima explicável	62,20				

Segundo as tabelas (Tabela 4. 35 e Tabela 4. 36) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados.

Tabela 4. 37 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	219,866	2	109,933	30,282	3,113
Resíduos	29,043	8	3,630		
Falta de ajuste	27,043	6	4,507	4,507	9,326
Erro puro	2,000	2	1,000		
TOTAL	248,909	10			
R ²	0,8833				
% máxima explicável	88,33				

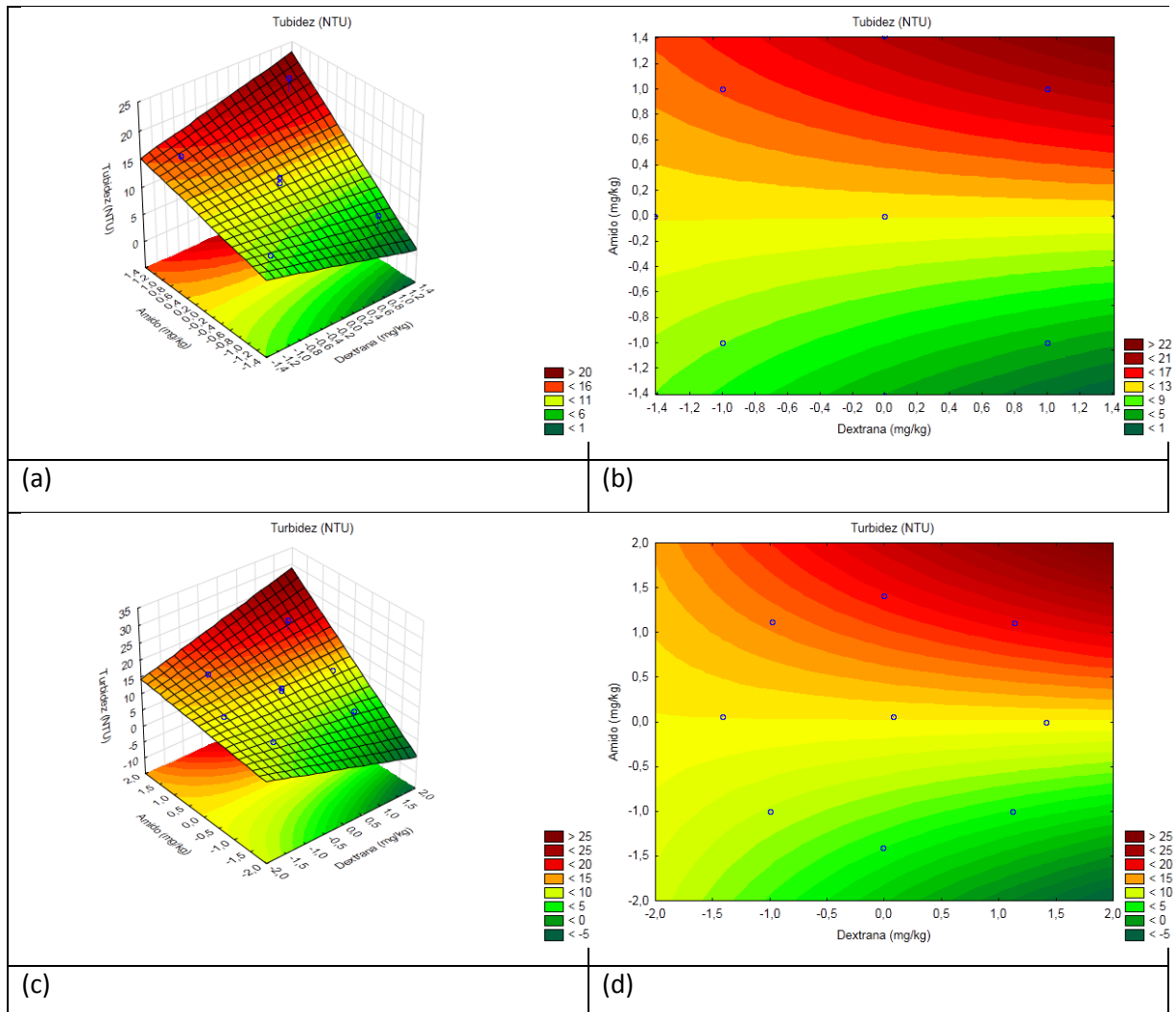
Tabela 4. 38 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	219,281	2	109,640	36,151	3,113
Resíduos	24,263	8	3,033		
Falta de ajuste	22,263	6	3,710	3,710	9,326
Erro puro	2,000	2	1,000		
TOTAL	243,543	10			
R ²	0,9004				
% máxima explicável	90,04				

Pelas tabelas acima (Tabela 4. 37 e Tabela 4. 38) pode se considerar o modelo da resposta turbidez significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, e os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados, e as correlações está em torno de 90%.

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta turbidez (Figura 4. 33).

Figura 4. 33 - Superfície e curva de contorno da resposta Turbidez, com $\alpha=0,1$, cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.



Na Figura 4. 33, as curvas de contorno e superfícies apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto (Figura 4. 31 e Figura 4. 32), que o aumento da turbidez ocorre com o aumento do amido e da ação conjunta dos contaminantes.

Os modelos codificados, onde x_1 é a dextrana e x_2 é o amido, para a cristalização por evaporação a vácuo, podem ser encontrados nas Equações (4. 9) e (4. 10).

Cristalização por Evaporação a Vácuo

Matriz do planejamento:

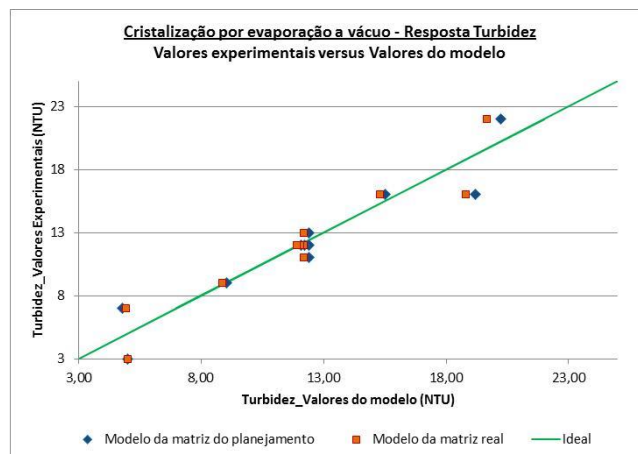
$$Turbidez (NTU) = 12,09 + 5,05 \cdot x_2 + 2,00 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.9)$$

Matriz real:

$$Turbidez (NTU) = 11,89 + 4,89 \cdot x_2 + 1,85 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.10)$$

Segue a Figura 4. 34 com os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, versus os valores experimentais da resposta turbidez.

Figura 4. 34 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo.



Observa-se pela Figura 4. 34, que os modelos da matriz do planejamento e da matriz real estão dispersos ao redor do modelo ideal. Nesse sentido, o emprego de modelos para determinação da turbidez ainda deverá ser melhor discutido e estudado, tendo em vista a aproximação do modelo ideal.

4.4. Análises de amido e dextrana nos açúcares produzidos nos testes de afinação

Os açúcares produzidos nas cristalizações foram submetidos à afinação, para que pudesse ser verificada a maior ou menor presença das contaminações na superfície ou na parte interna dos cristais, pois segundo a literatura Promraksa et al (2009), podem ser internas ou estarem na superfície dos cristais.

Seguem as tabelas (Tabela 4. 39 e Tabela 4. 40) com as informações dos ensaios de afinção, em relação as quantidades: de açúcar dos experimentos de cristalização e de solução de açúcar PP45 utilizadas nas lavagens desses.

Tabela 4. 39 - Massas de açúcar do resfriamento e solução de açúcar PP45 utilizados nos ensaios de afinção.

Teste	$m_{\text{açúcar}} \text{ (g)}$	$m_{\text{solução de açúcar}} \text{ (g)}$	$m_{\text{açúcar +solução}} \text{ (g)}$	$m_{\text{mel}} \text{ (g)}$	$m_{\text{açúcar lavado}} \text{ (g)}$
R1	227,70	114,00	329,00	83,70	192,60
R2	200,00	100,00	294,60	64,10	179,70
R3	200,20	100,00	311,00	59,20	177,90
R4	150,00	75,70	214,50	51,10	122,60
R5	201,30	100,80	297,90	73,60	176,30
R6	201,80	100,90	298,70	69,90	177,60
R7	205,50	100,40	301,40	68,60	182,00
R8	178,50	90,20	256,70	63,00	148,70
R9	142,60	71,50	202,20	48,60	114,30
R10	148,20	74,60	210,10	51,20	113,70
R11	226,10	113,30	326,60	70,90	192,90

Tabela 4. 40 - Massas de açúcar do cozimento e solução de açúcar PP45 utilizados nos ensaios de afinção.

Teste	$m_{\text{açúcar}} \text{ (g)}$	$m_{\text{solução de açúcar}} \text{ (g)}$	$m_{\text{açúcar +solução}} \text{ (g)}$	$m_{\text{mel}} \text{ (g)}$	$m_{\text{açúcar lavado}} \text{ (g)}$
C1	201,00	100,20	293,50	70,70	170,70
C2	200,50	100,80	297,60	70,50	177,70
C3	200,20	100,10	296,70	65,30	174,20
C4	200,60	100,40	298,00	69,40	176,80
C5	189,00	94,60	280,30	65,20	163,20
C6	200,40	100,20	298,20	67,60	176,30
C7	200,60	100,60	298,40	71,10	175,80
C8	200,60	100,60	298,80	71,00	180,40
C9	200,60	100,40	298,20	70,00	172,40
C10	200,50	100,30	297,90	68,70	173,60
C11	200,60	100,50	298,70	72,70	177,70

Os açúcares lavados (afinados) e os méis foram encaminhados ao laboratório de análises físico-químicas do CTC, para determinação de amido e dextrana.

Seguem as Figuras (Figura 4. 35 e Figura 4. 36) com os resultados das análises do amido nos açúcares e méis afinados.

Figura 4. 35 - Porcentagem de amido nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Resfriamento.

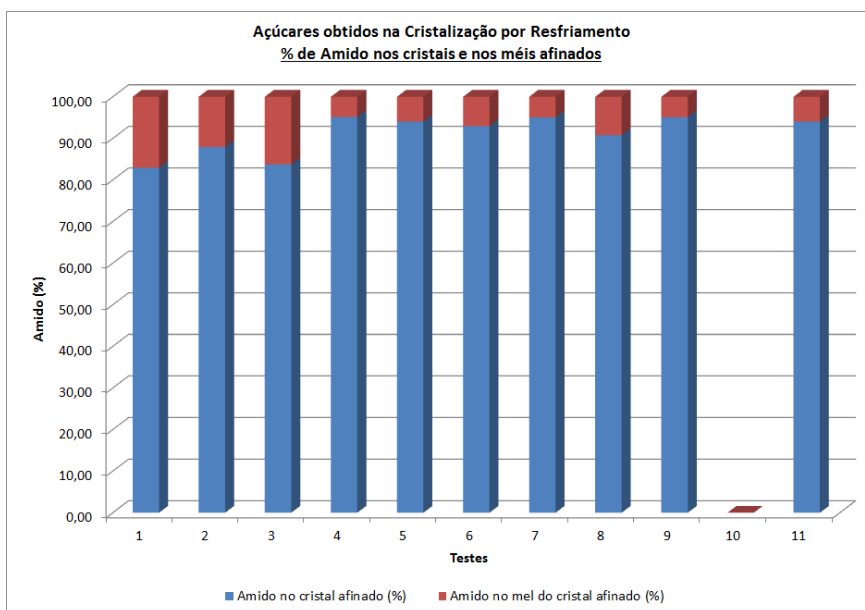
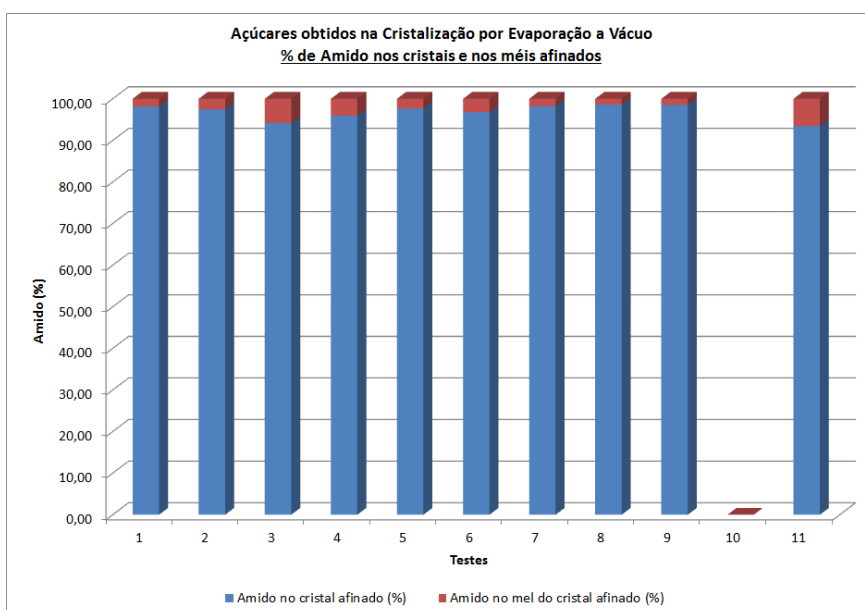


Figura 4. 36 - Porcentagem de amido nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Evaporação a Vácuo.



É possível observar nas Figuras acima (Figura 4. 35 e Figura 4. 36), que a quantidade de amido encontrada nas superfícies dos cristais (quantidade nos méis do cristal afinado) é menor que a que permaneceu nos cristais afinados, o que sugere que o amido pode estar em sua maior parte dentro do cristal. Esse resultado difere do encontrado por Cole et al (2013), onde a maior parte do amido encontra-se na superfície do cristal. Entretanto, essa

diferença pode estar ligada a influência da ação conjunta dos contaminantes amido e dextrana, identificada nos diagramas de pareto do item 4.3.1 e 4.3.2. Seguem as figuras (Figura 4. 37 e Figura 4. 38) com as quantidades de dextrana nos cristais e nos méis afinados.

Figura 4. 37 - Porcentagem de dextrana nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por Resfriamento.

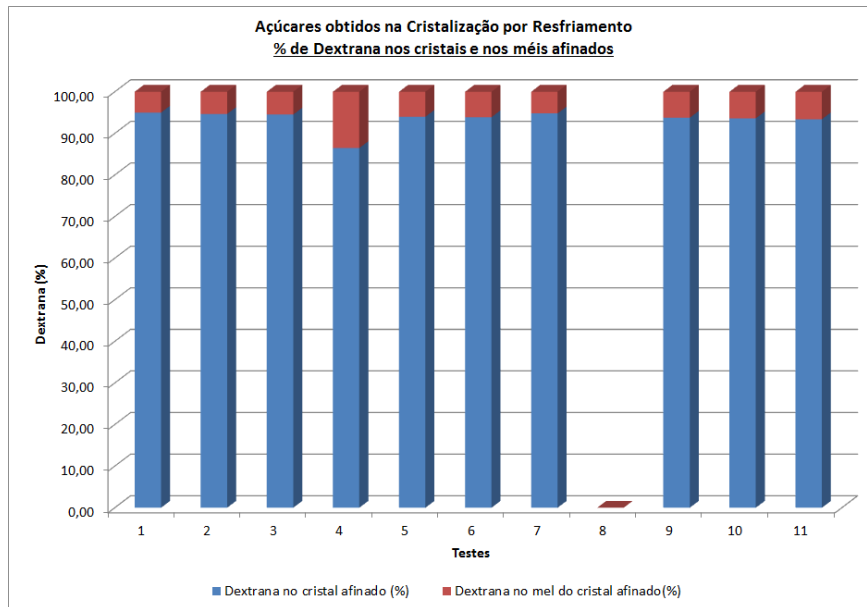
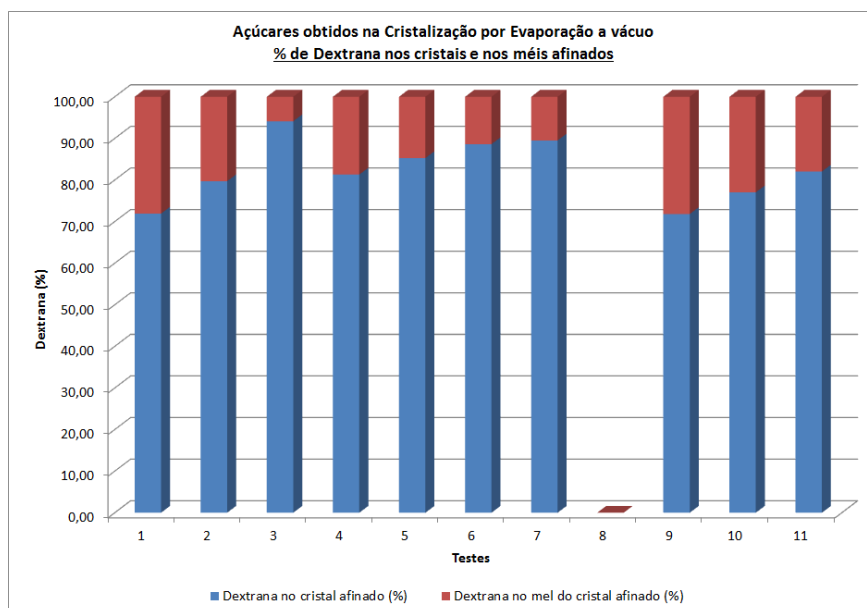


Figura 4. 38 - Porcentagem de dextrana nos cristais e nos méis afinados – Açúcares obtidos na Cristalização por evaporação a vácuo.



Pelas Figuras (Figura 4. 37 e Figura 4. 38) pode-se observar que dextrana, assim como o amido, também permanece nos cristais afinados em maior quantidade. No entanto, no cozimento, ela atingiu índices de 30% nos méis ou seja na superfície, diferente dos encontrados para o amido. Esse resultado sugere o encontrado na literatura, onde a dextrana apresenta forte atração pelas faces (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($1\bar{1}0$) e ($\bar{1}10$), promovendo a alongação do cristal (KHADDOUR et al, 2012).

O aspecto e a esfericidade dos cristais obtidos nos testes de cristalização foram analisados por microscopia óptica, para que fossem identificadas alterações na forma das partículas. Segue no capítulo 5, os resultados dessas análises.

CAPÍTULO 5: Resultados e discussões – Análises de microscopia óptica do açúcar

Foram realizadas as análises de microscopia óptica nas amostras de açúcar obtidas nos testes e cristalização por resfriamento controlado e evaporação a vácuo. Nessa técnica são observadas as partículas diretamente, avaliando-se a sua dimensão através da imagem bidimensional. Tem a vantagem de se poder avaliar a forma das partículas e, eventualmente, deduzir a sua granulometria. Foram avaliadas as respostas aspecto (razão entre o comprimento dos diâmetros máximo e mínimo) e esfericidade (razão entre o perímetro do círculo e o perímetro da área do objeto).

5.1. Médias e desvios padrões das respostas aspecto e esfericidade

Para que as análises de microscopia óptica fossem realizadas, amostras de cristais de 0,30 g foram retiradas e colocadas em lâminas, e analisadas no equipamento. Foram analisados os cristais presentes em três peneiras da distribuição granulométrica: no ponto de maior abertura (peneira 14, abertura de 1,410mm), no ponto médio da distribuição (peneira 18, abertura de 1,000mm) e no ponto de menor abertura (peneira 35, abertura de 0,500mm). Foram calculadas as médias e os desvios padrões das respostas aspecto e esfericidade do material de cada peneira. Seguem as tabelas (Tabela 5. 1 e Tabela 5. 2) com as médias e os desvios da resposta aspecto.

Tabela 5. 1 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por resfriamento, resposta aspecto.

Ensaio	Peneira 14		Peneira 18		Peneira 35	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
R1	1,194	0,094	1,287	0,154	1,347	0,193
R2	1,207	0,162	1,256	0,161	1,327	0,235
R3	1,279	0,227	1,343	0,206	1,292	0,200
R4	1,254	0,217	1,268	0,170	1,344	0,196
R5	1,215	0,103	1,274	0,177	1,283	0,201
R6	1,243	0,168	1,270	0,160	1,320	0,266
R7	1,293	0,153	1,287	0,165	1,346	0,223
R8	1,370	0,156	1,396	0,298	1,400	0,250
R9	1,229	0,121	1,262	0,127	1,385	0,233
R10	1,267	0,205	1,264	0,142	1,472	0,331
R11	1,263	0,161	1,298	0,130	1,305	0,221

Tabela 5. 2 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo, resposta aspecto.

Ensaio	Peneira 14		Peneira 18		Peneira 35	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
C1	1,282	0,211	1,222	0,121	1,291	0,190
C2	1,304	0,213	1,349	0,276	1,415	0,272
C3	1,234	0,122	1,309	0,190	1,301	0,217
C4	1,195	0,157	1,238	0,132	1,393	0,299
C5	1,306	0,237	1,226	0,122	1,454	0,312
C6	1,213	0,120	1,266	0,228	1,229	0,211
C7	1,196	0,121	1,316	0,190	1,439	0,332
C8	1,282	0,202	1,288	0,200	1,406	0,253
C9	1,310	0,281	1,268	0,233	1,334	0,272
C10	1,242	0,175	1,249	0,188	1,523	0,327
C11	1,236	0,132	1,292	0,190	1,276	0,166

Pelas tabelas acima (Tabela 5. 1 e Tabela 5. 2) pode-se observar que para a resposta aspecto, as médias obtidas pouco diferem os cristais do resfriamento dos da evaporação a vácuo.

Seguem as tabelas (Tabela 5. 3 e Tabela 5. 4) com as médias e os desvios da resposta esfericidade.

Tabela 5. 3 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por resfriamento, resposta esfericidade.

Ensaio	Peneira 14		Peneira 18		Peneira 35	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
R1	1,225	0,090	1,276	0,100	1,311	0,158
R2	1,412	0,170	1,412	0,222	1,411	0,198
R3	1,636	0,302	1,493	0,199	1,397	0,192
R4	1,518	0,252	1,452	0,188	1,424	0,189
R5	1,498	0,195	1,420	0,136	1,400	0,231
R6	1,410	0,187	1,463	0,172	1,379	0,226
R7	1,508	0,198	1,404	0,161	1,439	0,228
R8	1,608	0,215	1,454	0,250	1,473	0,241
R9	1,454	0,110	1,434	0,154	1,422	0,186
R10	1,398	0,159	1,456	0,225	1,512	0,215
R11	1,471	0,159	1,485	0,249	1,351	0,160

Tabela 5. 4 - Médias e desvios padrões dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo, resposta esfericidade.

Ensaio	Peneira 14		Peneira 18		Peneira 35	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
C1	1,472	0,300	1,333	0,143	1,293	0,148
C2	1,393	0,149	1,504	0,283	1,483	0,336
C3	1,415	0,112	1,454	0,147	1,282	0,158
C4	1,374	0,133	1,398	0,121	1,447	0,252
C5	1,429	0,133	1,406	0,151	1,543	0,381
C6	1,388	0,131	1,330	0,164	1,234	0,161
C7	1,470	0,126	1,476	0,198	1,393	0,231
C8	1,653	0,187	1,522	0,194	1,304	0,173
C9	1,599	0,363	1,455	0,213	1,330	0,198
C10	1,490	0,174	1,404	0,215	1,413	0,214
C11	1,425	0,154	1,414	0,193	1,318	0,156

Como para a resposta aspecto, não foram observadas nas tabelas (Tabela 5. 3 e Tabela 5. 4) diferenças significativas nas médias dos cristais obtidos no resfriamento, dos do cozimento.

5.2. Análise das respostas da microscopia em relação ao planejamento experimental

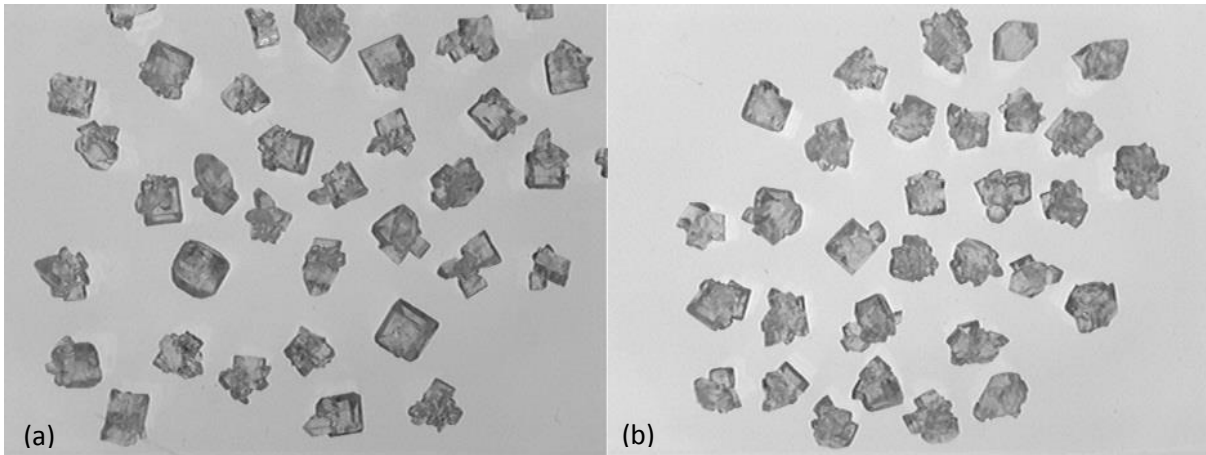
Serão apresentadas as respostas aspecto e esfericidade por peneira, analisadas no STATISTICA 10 Trial, no intervalo de 90% de confiança (10% de significância), com análises de variância (ANOVA) dos modelos gerados. Também serão apresentadas algumas fotos dos cristais, referentes às análises de microscopia. Todas as fotos encontram-se no anexo III.

5.2.1. Aspecto

O aspecto foi determinado pela comparação entre o comprimento dos diâmetros máximo e mínimo. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

5.2.1.1. Peneira 14

Figura 5. 1 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 14, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 1, observam-se poucas diferenças entre os cristais da cristalização por resfriamento em relação aos da cristalização por evaporação a vácuo na peneira 14, onde são vistos nas duas técnicas a presença de cristais aglomerados. Seguem os diagramas de Pareto da resposta aspecto_peneira 14, para que os efeitos das contaminações de dextrana e amido possam ser identificados.

Figura 5. 2 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

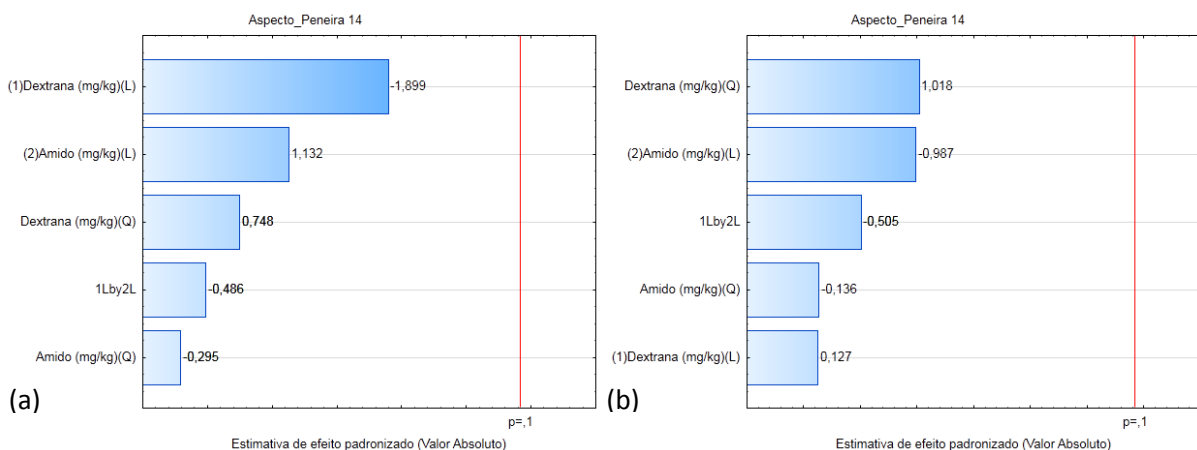
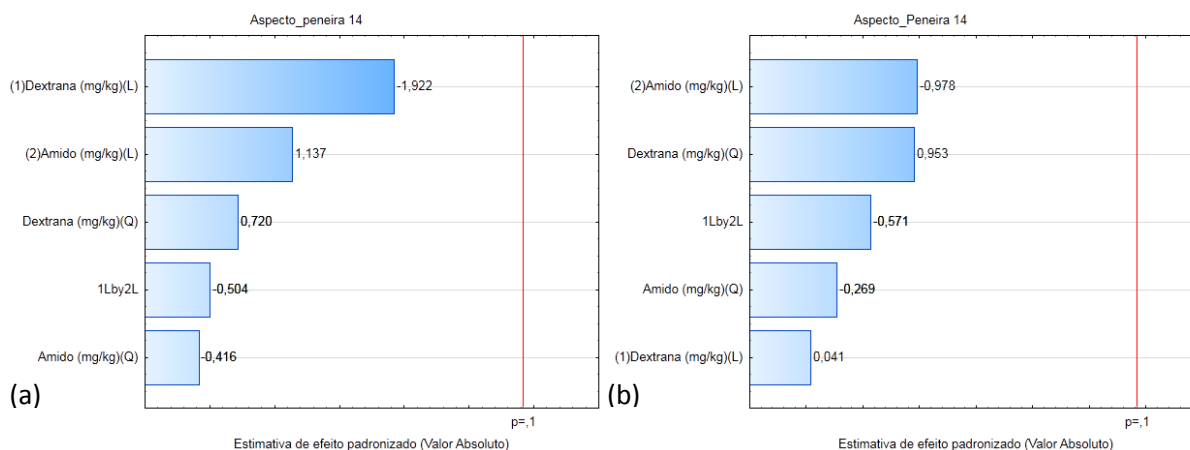


Figura 5. 3 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 2 e Figura 5. 3) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que não há efeitos significativos para a resposta Aspecto_Peneira 14, nas duas técnicas de cristalização. Seguem as análises de variância (ANOVA) (Tabela 5. 5, Tabela 5. 6, Tabela 5. 7 e Tabela 5. 8).

Tabela 5. 5 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	9,24E-03	5	1,85E-03	0,633	3,453
Resíduos	1,46E-02	5	2,92E-03		
Falta de ajuste	1,15E-02	3	3,83E-03	2,477	9,162
Erro puro	3,09E-03	2	1,55E-03		
TOTAL	2,38E-02	10			
R ²	0,3876				
% máxima explicável	38,76				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 6 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, matriz real.

Aspecto_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	9,43E-03	5	1,89E-03	0,655	3,453
Resíduos	1,44E-02	5	2,88E-03		
Falta de ajuste	1,13E-02	3	3,77E-03	2,435	9,162
Erro puro	3,09E-03	2	1,55E-03		
TOTAL	2,38E-02	10			
R ²	0,3958				
% máxima explicável	39,58				

Tabela 5. 7 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Aspecto_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,75E-03	5	1,75E-03	0,827	3,453
Resíduos	1,06E-02	5	2,12E-03		
Falta de ajuste	3,56E-03	3	1,19E-03	0,338	9,162
Erro puro	7,03E-03	2	3,51E-03		
TOTAL	1,93E-02	10			
R ²	0,4526				
% máxima explicável	45,26				

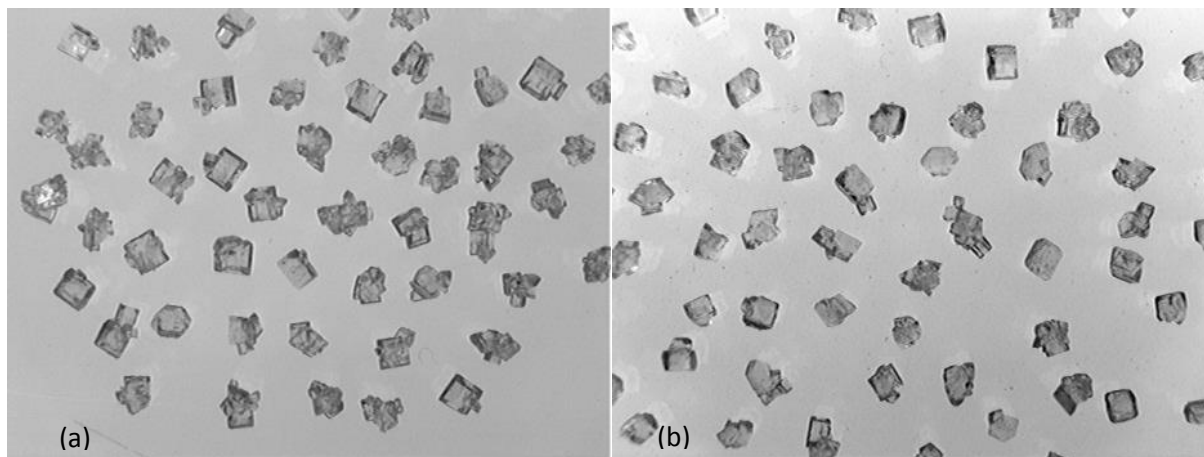
Tabela 5. 8 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Aspecto_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,94E-03	5	1,79E-03	0,860	3,453
Resíduos	1,04E-02	5	2,08E-03		
Falta de ajuste	3,37E-03	3	1,12E-03	0,320	9,162
Erro puro	7,03E-03	2	3,51E-03		
TOTAL	1,93E-02	10			
R ²	0,4623				
% máxima explicável	46,23				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 5, Tabela 5. 6, Tabela 5. 7 e Tabela 5. 8) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão em torno de 40%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

5.2.1.2. Peneira 18

Figura 5. 4 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 18, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 4, observam-se poucas diferenças entre os cristais da cristalização por resfriamento em relação aos da cristalização por evaporação a vácuo, para a peneira 18. Também podem ser vistos cristais aglomerados nas duas técnicas, no entanto, no resfriamento estão em maior quantidade. Seguem os diagramas de Pareto da resposta aspecto_peneira 18, para que os efeitos das contaminações da dextrana e do amido possam ser identificados.

Figura 5. 5 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

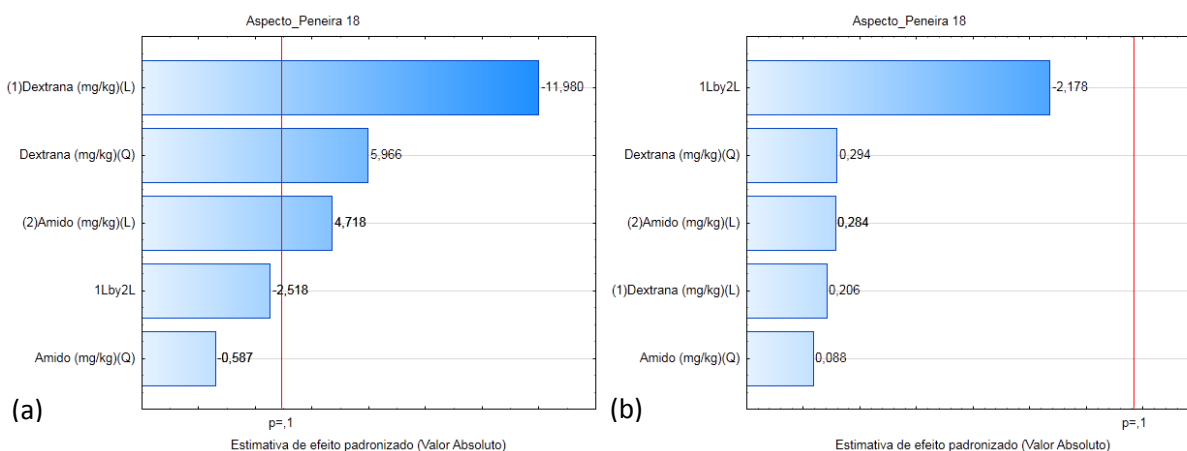
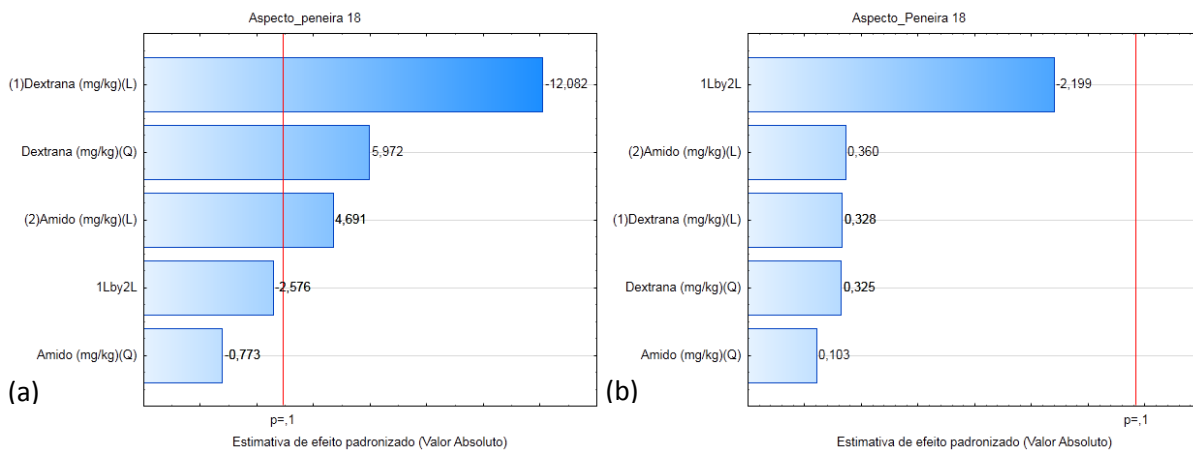


Figura 5. 6 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 5 e Figura 5. 6) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa efeitos significativos na cristalização por resfriamento: dextrana linear negativo (L), dextrana quadrática positivo (Q) e amido linear positivo (L). Estes efeitos sugerem que o aumento de dextrana favorece a diminuição da resposta aspecto (diâmetro máximo/diâmetro mínimo) até um ponto de mínimo, enquanto que o aumento de amido aumenta a resposta (diâmetro máximo/diâmetro mínimo). O efeito quadrático positivo da dextrana indica que, após um ponto de mínimo da curva de adição de dextrana, a resposta aspecto_peneira 18 passará a aumentar.

Esses efeitos, nos diagramas de pareto da cristalização por resfriamento, representam o observado na literatura, onde a dextrana tende a bloquear o crescimento de algumas faces, promovendo a alongação do cristal (KHADDOUR et al, 2012). No entanto a ação conjunta dos contaminantes tende a modificar a forma da partícula (de cristais alongados para cristais mais arredondados).

Não foram observados efeitos significativos para a técnica de cristalização por evaporação a vácuo. Seguem as análises de variância (ANOVA) (Tabela 5. 9, Tabela 5. 10, Tabela 5. 11 e Tabela 5. 12).

Tabela 5. 9 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,581E-02	3	5,269E-03	17,089	3,074
Resíduos	2,158E-03	7	3,083E-04		
Falta de ajuste	2,006E-03	5	4,011E-04	5,254	9,293
Erro puro	1,527E-04	2	7,635E-05		
TOTAL	1,797E-02	10			
R ²	0,8799				
% máxima explicável	87,99				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 10 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,587E-02	3	5,29E-03	17,014	3,074
Resíduos	2,177E-03	7	3,11E-04		
Falta de ajuste	2,024E-03	5	4,05E-04	5,302	9,293
Erro puro	1,527E-04	2	7,63E-05		
TOTAL	1,805E-02	10			
R ²	0,8794				
% máxima explicável	87,94				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 9 e Tabela 5. 10) os modelos podem ser considerados significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R²) foi semelhante entre a matriz do planejamento e a matriz real (87,9 %).

Tabela 5. 11 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

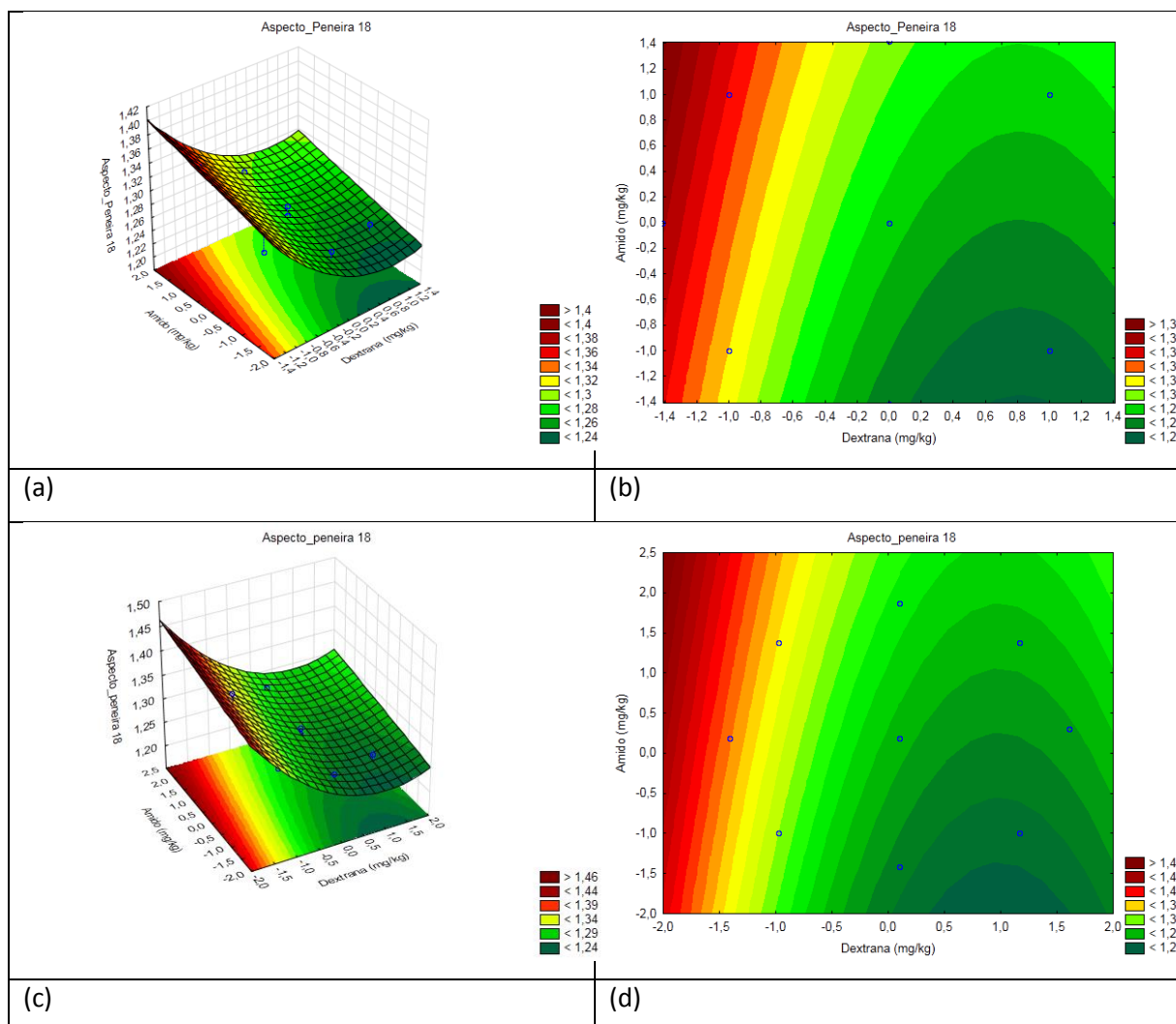
Fonte de variação	Aspecto_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,02E-02	5	2,04E-03	1,701	3,453
Resíduos	6,01E-03	5	1,20E-03		
Falta de ajuste	1,88E-03	3	6,27E-04	0,304	9,162
Erro puro	4,12E-03	2	2,06E-03		
TOTAL	1,62E-02	10			
R ²	0,6298				
% máxima explicável	62,98				

Tabela 5. 12 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,04E-02	5	2,09E-03	1,810	3,453
Resíduos	5,77E-03	5	1,15E-03		
Falta de ajuste	1,65E-03	3	5,50E-04	0,267	9,162
Erro puro	4,12E-03	2	2,06E-03		
TOTAL	1,62E-02	10			
R ²	0,6441				
% máxima explicável	64,41				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 11 e Tabela 5. 12) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados. Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta Aspecto_Peneira 18 (Figura 5. 7).

Figura 5. 7 - Superfície e curva de contorno da resposta Aspecto_Peneira 18, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.



Na Figura 5. 7, as curvas e as superfícies apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento denotam o que foi verificado nos diagramas de Pareto, que o aumento da resposta aspecto_peneira_18 tem a influência do aumento da variável amido, e da diminuição da variável dextrana até o ponto de mínimo (aproximadamente 500 ppm), onde passa a ocorrer o aumento da resposta pelo aumento da dextrana.

Os modelos codificados para a cristalização por resfriamento, onde x_1 é a dextrana e x_2 é o amido, podem ser encontrados nas Equações (5. 1) e (5. 2).

Cristalização por Resfriamento

Matriz do planejamento:

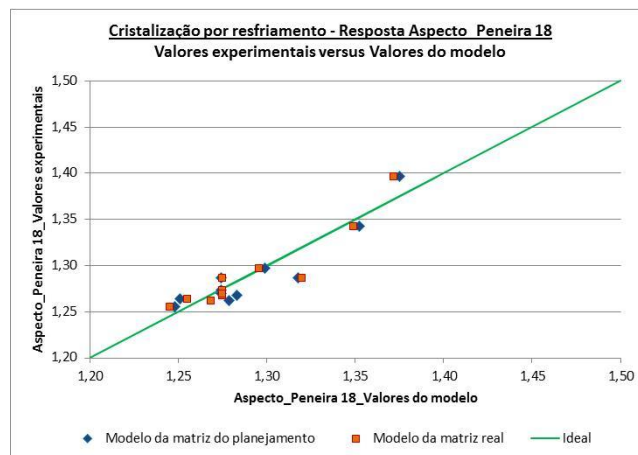
$$Aspecto_{Peneira\ 18} = 1,275 - 0,037 \cdot x_1 + 0,023 \cdot x_2^2 + 0,015 \cdot x_2 \quad (5.1)$$

Matriz real:

$$Aspecto_{Peneira\ 18} = 1,276 - 0,039 \cdot x_1 + 0,020 \cdot x_2^2 + 0,012 \cdot x_2 \quad (5.2)$$

Segue a Figura 5. 8 com os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, versus os valores experimentais da resposta Aspecto_Peneira 18.

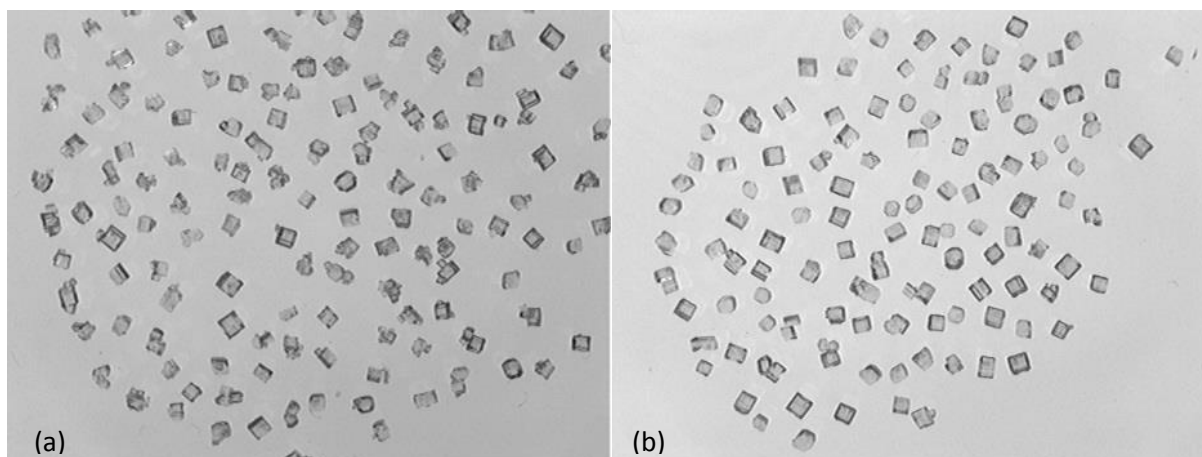
Figura 5. 8 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento.



Observa-se pela a Figura 5. 8, que os modelos gerados estão dispersos em torno do modelo ideal, o que sugere um estudo mais aprofundado dessa resposta, para ser gerado um modelo em função das contaminações de dextrana e amido.

5.2.1.3. Peneira 35

Figura 5. 9 - Fotos dos cristais do ensaio 6 (Aproximadamente 1100 ppm de amido e 1100 ppm de dextrana), peneira 35, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 9, observam-se poucas diferenças entre os cristais da cristalização por resfriamento em relação aos da cristalização por evaporação a vácuo na peneira 35. Cristais aglomerados continuam a ser mais observados no resfriamento. Seguem os diagramas de Pareto da resposta aspecto_peneira 35, para que os efeitos das contaminações de dextrana e amido possam ser identificados.

Figura 5. 10 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

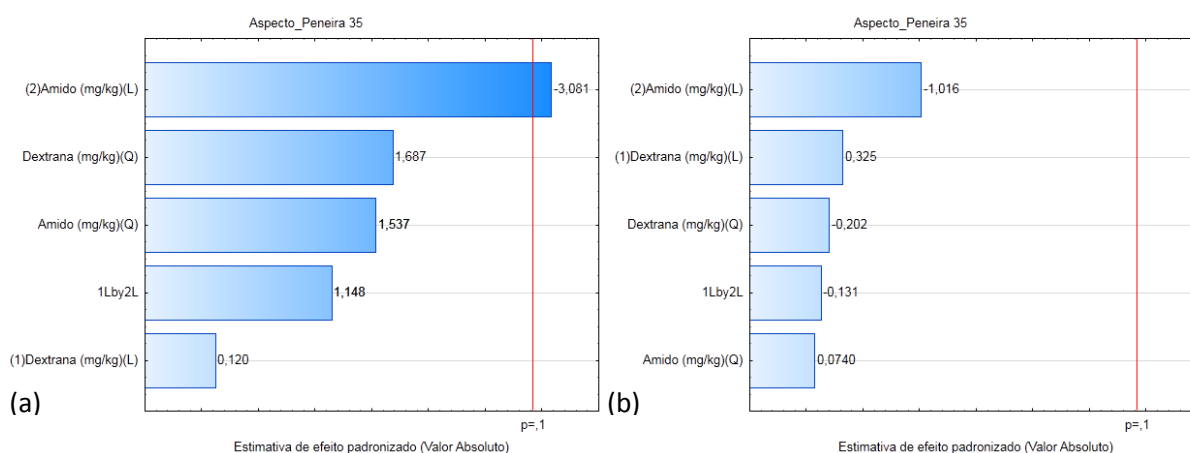
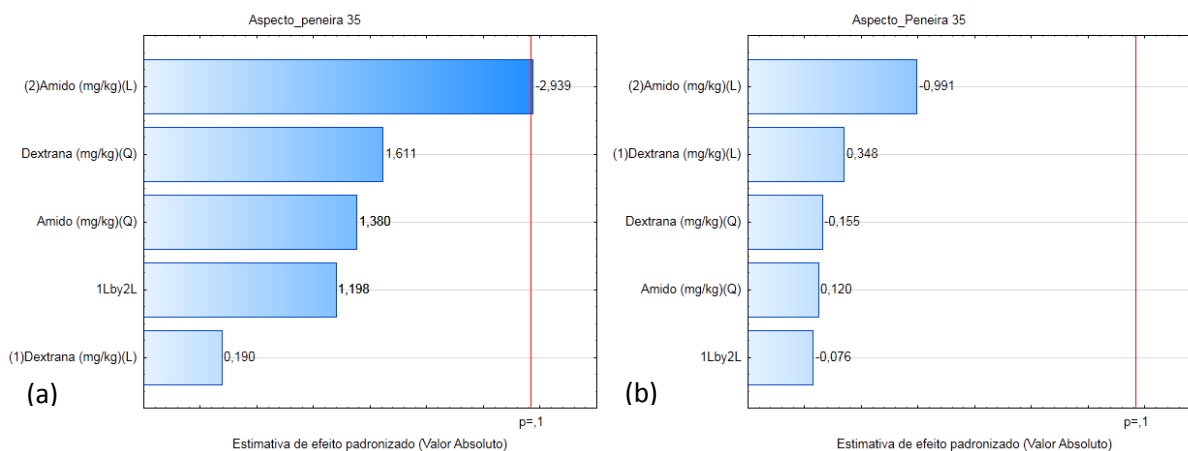


Figura 5. 11 - Diagrama de Pareto para a resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 10 e Figura 5. 11) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa um efeito significativo na cristalização por resfriamento: amido linear negativo (L). Este efeito sugere que o aumento do amido favorece a diminuição da resposta aspecto (diâmetro máximo/diâmetro mínimo). Não foram observados efeitos significativos para a técnica de cristalização por evaporação a vácuo.

Seguem as análises de variância (ANOVA) (Tabela 5. 13, Tabela 5. 14, Tabela 5. 15 e Tabela 5. 16) para a resposta aspecto_peneira 35.

Tabela 5. 13 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	9,382E-03	1	9,382E-03	4,134	3,360
Resíduos	2,042E-02	9	2,269E-03		
Falta de ajuste	1,845E-02	7	2,635E-03	2,666	9,349
Erro puro	1,977E-03	2	9,885E-04		
TOTAL	2,981E-02	10			
R ²	0,3148				
% máxima explicável	31,48				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 14 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,753E-03	1	8,753E-03	3,742	3,360
Resíduos	2,105E-02	9	2,339E-03		
Falta de ajuste	1,908E-02	7	2,725E-03	2,757	9,349
Erro puro	1,977E-03	2	9,885E-04		
TOTAL	2,981E-02	10			
R ²	0,2937				
% máxima explicável	29,37				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 13 e Tabela 5. 14) os modelos não podem ser considerados significativos, pois apesar dos F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) serem maiores que os F tabelados, o coeficiente de determinação do modelo (R²) está muito baixo (30%). As curvas de contorno e as superfícies foram traçadas, mas poderão ser realizadas apenas análises de tendências.

Tabela 5. 15 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,92E-02	5	3,85E-03	0,316	3,453
Resíduos	6,09E-02	5	1,22E-02		
Falta de ajuste	2,92E-02	3	9,74E-03	0,615	9,162
Erro puro	3,17E-02	2	1,58E-02		
TOTAL	8,01E-02	10			
R ²	0,2401				
% máxima explicável	24,01				

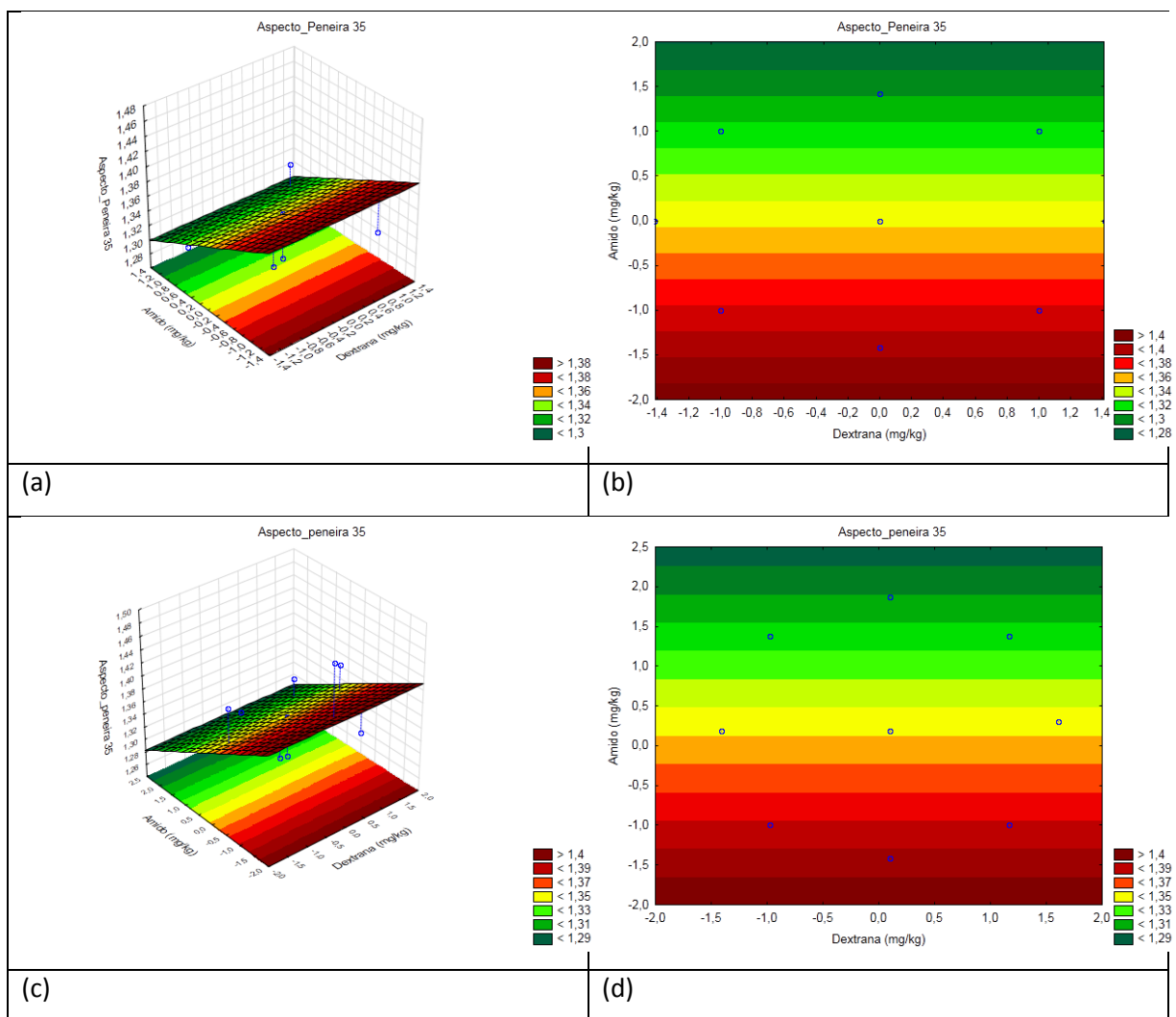
Tabela 5. 16 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,82E-02	5	3,64E-03	0,294	3,453
Resíduos	6,19E-02	5	1,24E-02		
Falta de ajuste	3,03E-02	3	1,01E-02	0,637	9,162
Erro puro	3,17E-02	2	1,58E-02		
TOTAL	8,01E-02	10			
R ²	0,2269				
% máxima explicável	22,69				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 15 e Tabela 5. 16) os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que as correlações obtidas estão baixas, em torno de 20%.

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento.

Figura 5. 12 - Superfície e curva de contorno da resposta Aspecto_Peneira 35, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, efeitos significativos, (a) e (b) matriz do planejamento, (c) e (d) matriz real.



Na Tabela 5. 12, as curvas e as superfícies apresentam as mesmas tendências, quando os dados das matrizes do planejamento e a real são comparados. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento denotam o que foi verificado

nos diagramas de pareto, que a diminuição da resposta aspecto peneira_35 ocorre com o aumento da variável amido.

Tendo em vista os efeitos do amido nas peneiras 18 e 35, pode-se sugerir que esse contaminante tende a modificar a forma dos cristais, quando estes são menores (de 1 a 0,5 mm). Em relação a tendência positiva (aumento da resposta) ou negativa (diminuição da resposta), a influência do amido mostrou-se dependente da ação da dextrana. Ou seja, quando há efeitos da dextrana na resposta, o amido tende a aumentar a resposta, do contrário, ele diminui. A dextrana, por outro lado, apresentou efeitos somente nos cristais de tamanho médio, peneira 18, mas o alongamento dos cristais não foi observado.

O não aparecimento do alongamento dos cristais, tanto nos açúcares do resfriamento quanto nos do cozimento, pode estar relacionado a quantidade de dextrana nas superfícies dos cristais. As porcentagens de dextrana encontradas nas superfícies foram inferiores a 10%, nos testes de resfriamento e de 30% nos de cozimento (item 4.4.).

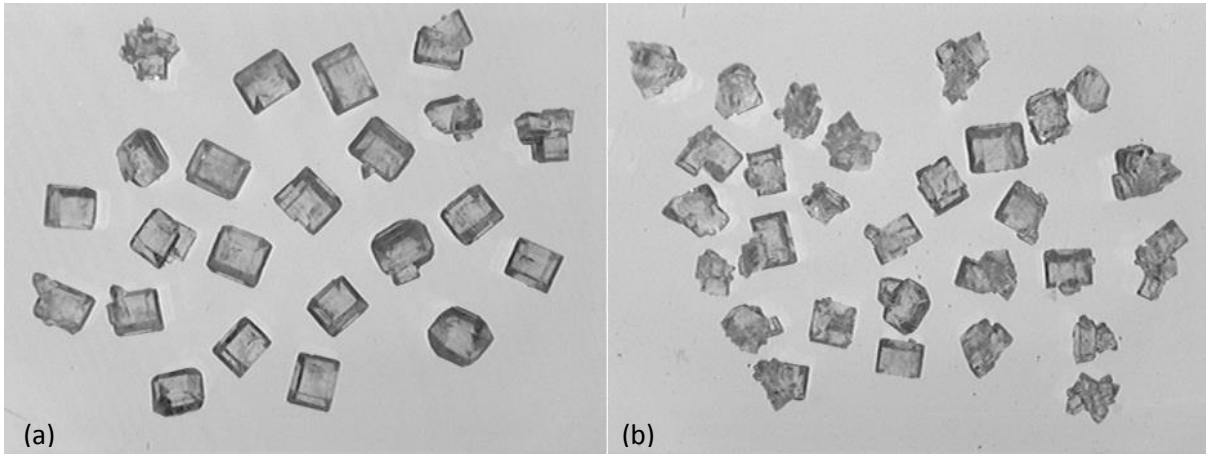
Outro fato, em relação a resposta aspecto é que os efeitos dos contaminantes foram observados apenas nos açúcares obtidos nos testes de cristalização por resfriamento, mesmo sendo os menores índices encontrados nos açúcares, e as menores porcentagens dos contaminantes nas superfícies.

5.2.2. Esfericidade

A esfericidade foi determinada pela razão entre o perímetro do círculo e o perímetro da área do objeto, onde quanto mais próximo de 1 for essa relação, mais esférico será o cristal. Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

5.2.2.1 Peneira 14

Figura 5. 13 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 14, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 13, observam-se cristais aglomerados em maior quantidade na cristalização por evaporação a vácuo, em relação a cristalização por resfriamento, diferente do observado, quando as contaminações, de dextrana e amido, estão a 1100 ppm, ensaio 6, Figura 5. 1. Isso pode não ter ocorrido somente por diferença de técnica, mas pela diferença da quantidade de dextrana presente em solução. Segundo Promraksa et al (2009) as modificações na forma do cristal, quando em solução contaminada com dextrana, variam com a quantidade do contaminante na solução. Cristais mais alongados e aglomerados foram observados em quantidades de 2000 ppm de dextrana.

Seguem os diagramas de pareto da resposta esfericidade_peneira 14, para que os efeitos das contaminações de dextrana e amido possam ser identificadas.

Figura 5. 14 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

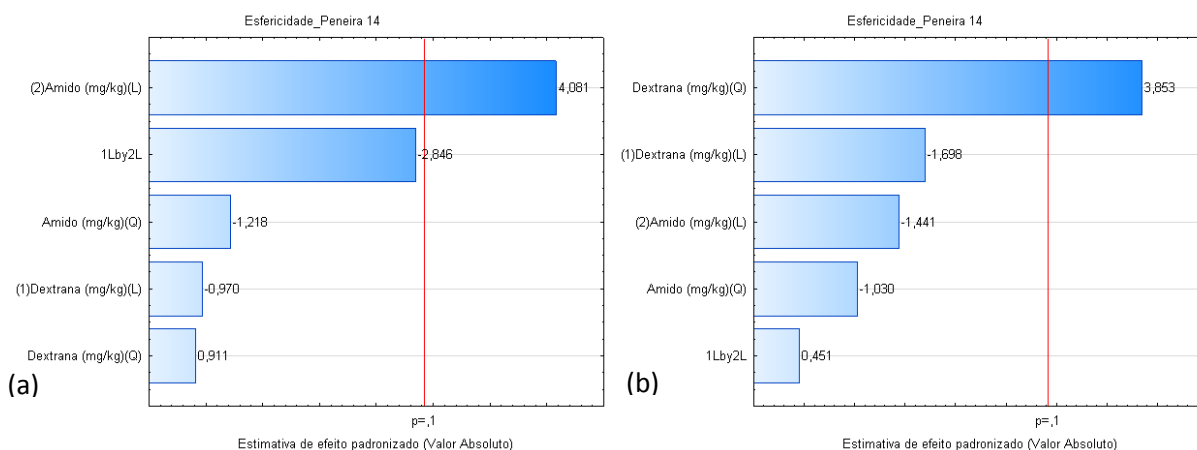
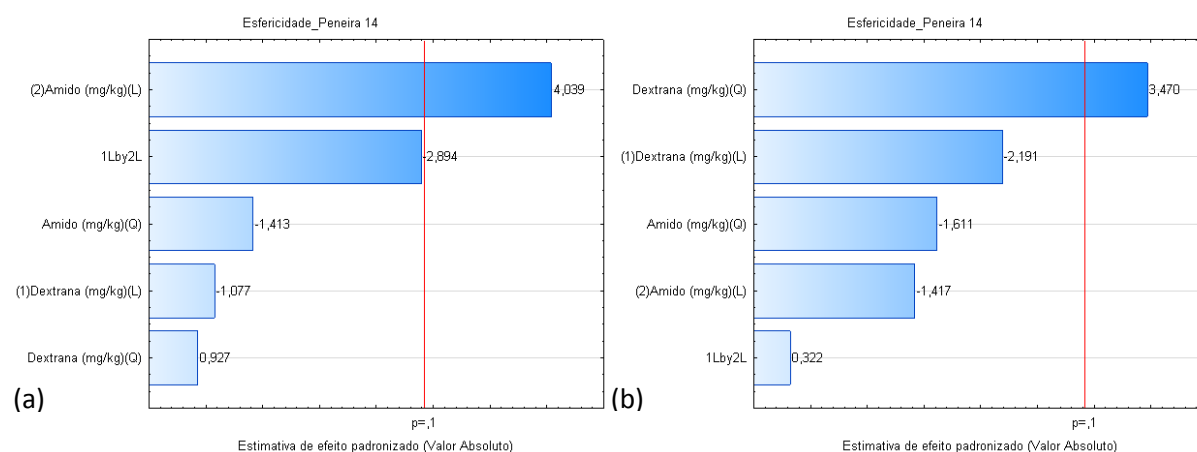


Figura 5. 15 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 14 e Figura 5. 15) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que os efeitos significativos são diferentes para cada técnica de cristalização. Na cristalização por resfriamento os efeitos significativos são: o amido linear positivo (L), e o efeito da ação conjunta negativo (1L by 2L), por estar muito próximo da significância. Na cristalização por evaporação a vácuo o efeito significativo é a dextrana quadrática positiva (Q).

O efeito positivo do amido linear, na cristalização por resfriamento, sugere que o aumento do amido em solução favorece o aumento da esfericidade, ou seja, resultados de esfericidade maiores que 1 (cristais mais alongados). No entanto o efeito da ação conjunta negativo no resfriamento desfavorece o aumento da esfericidade, tornando os cristais mais arredondados.

O efeito positivo da dextrana quadrática, na cristalização por evaporação a vácuo, sugere que em concentrações menores de dextrana a esfericidade diminui, e após um ponto de mínimo a esfericidade passará a aumentar (cristais mais alongados).

Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta Esfericidade_Peneira 14 (Tabela 5. 17, Tabela 5. 18, Tabela 5. 19 e Tabela 5. 20).

Tabela 5. 17 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Esfericidade_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	7,168E-02	2	3,584E-02	5,515	3,113
Resíduos	5,199E-02	8	6,499E-03		
Falta de ajuste	4,620E-02	6	7,701E-03	2,659	9,326
Erro puro	5,791E-03	2	2,896E-03		
TOTAL	1,237E-01	10			
R ²	0,5796				
% máxima explicável	57,96				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 18 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Esfericidade_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	7,143E-02	2	3,572E-02	5,469	3,113
Resíduos	5,224E-02	8	6,530E-03		
Falta de ajuste	4,645E-02	6	7,742E-03	2,674	9,326
Erro puro	5,791E-03	2	2,896E-03		
TOTAL	1,237E-01	10			
R ²	0,5776				
% máxima explicável	57,76				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 17, Tabela 5. 18, Tabela 5. 19 e Tabela 5. 20) observa-se que as correlações estão muito baixas para se considerar o modelo da resposta “Esfericidade_Peneira 14” significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na

análise da matriz real (correlações em torno de 55%). Portanto o que se poderá analisar, nas curvas de contorno e superfície são as tendências, ou seja, apenas análises qualitativas.

Tabela 5. 19 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,181E-02	1	3,181E-02	6,099	3,360
Resíduos	4,693E-02	9	5,215E-03		
Falta de ajuste	4,357E-02	7	6,224E-03	3,700	9,349
Erro puro	3,364E-03	2	1,682E-03		
TOTAL	7,874E-02	10			
R ²	0,4039				
% máxima explicável	40,39				

Tabela 5. 20 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,437E-02	1	2,437E-02	4,033	3,360
Resíduos	5,438E-02	9	6,042E-03		
Falta de ajuste	5,101E-02	7	7,287E-03	4,332	9,349
Erro puro	3,364E-03	2	1,682E-03		
TOTAL	7,874E-02	10			
R ²	0,3094				
% máxima explicável	30,94				

Observa-se nas tabelas (Tabela 5. 19 e Tabela 5. 20) que as correlações estão muito baixas para considerar o modelo da resposta “Esfericidade_peneira 14” significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real (correlações em torno de 40 e 30%). Portanto o que se poderá analisar, nas curvas de contorno e superfície são as tendências, ou seja, apenas análises qualitativas.

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta “Esfericidade_peneira 14” (Figura 5. 16 e Figura 5. 17).

Figura 5. 16 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.

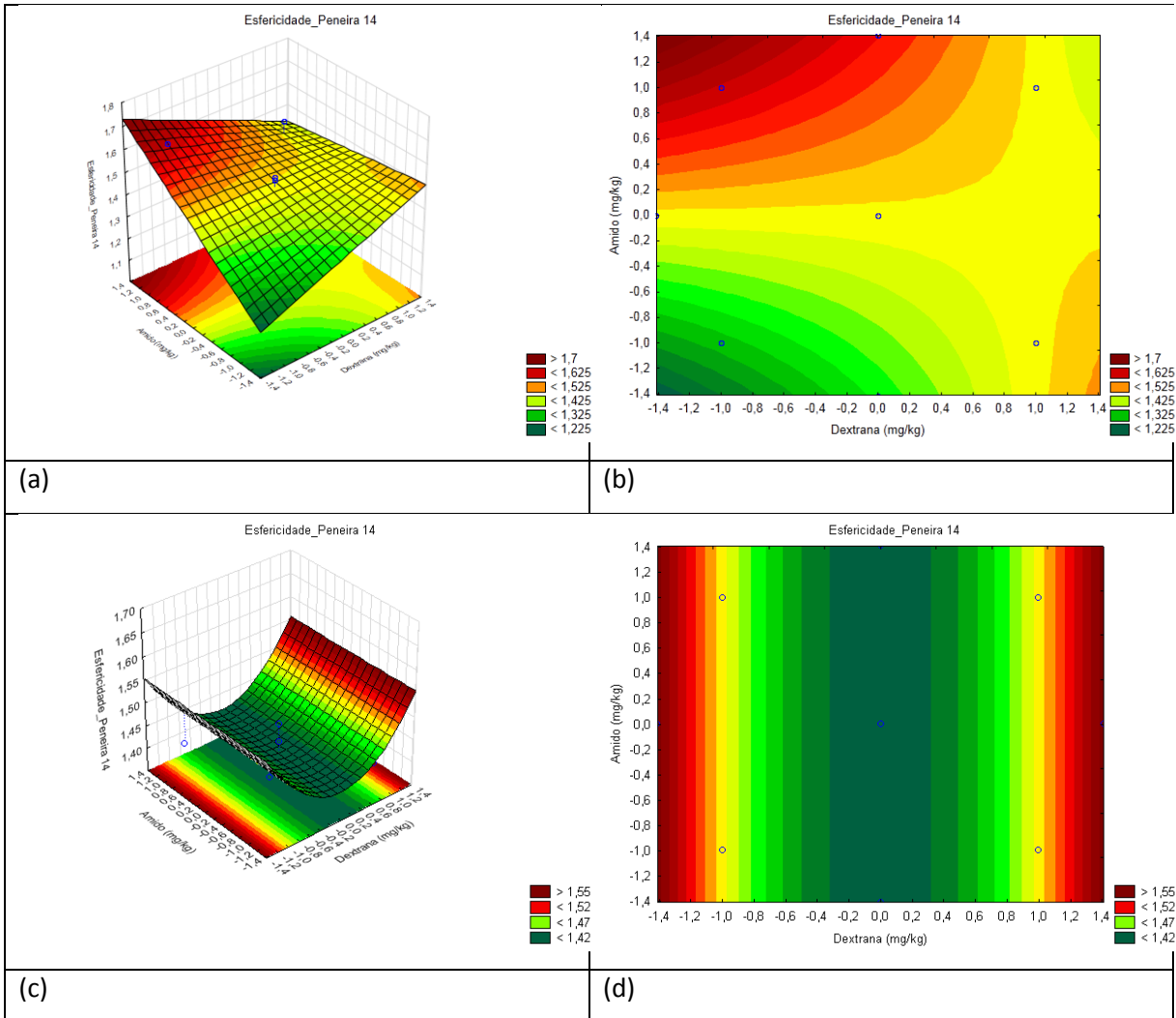
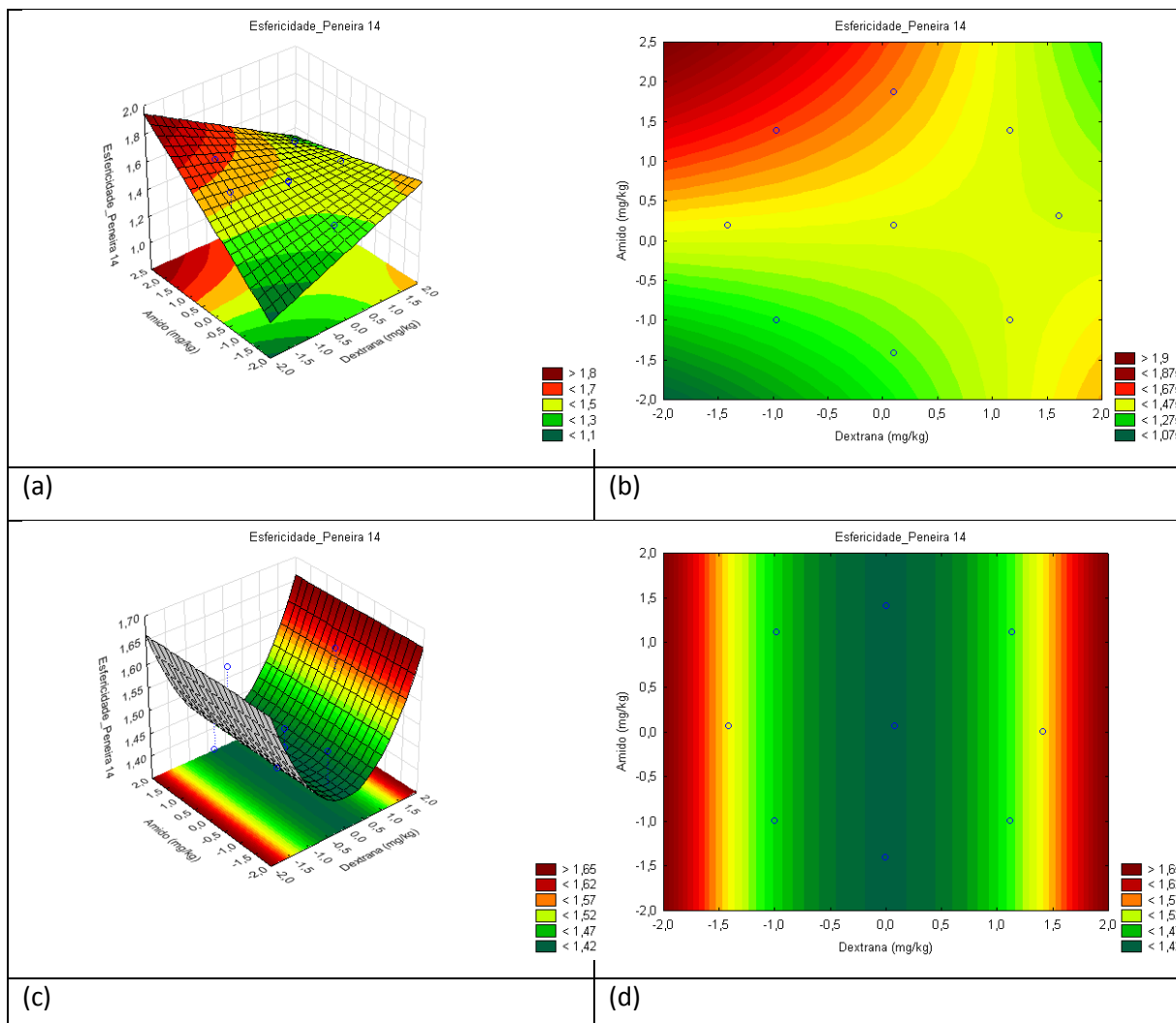


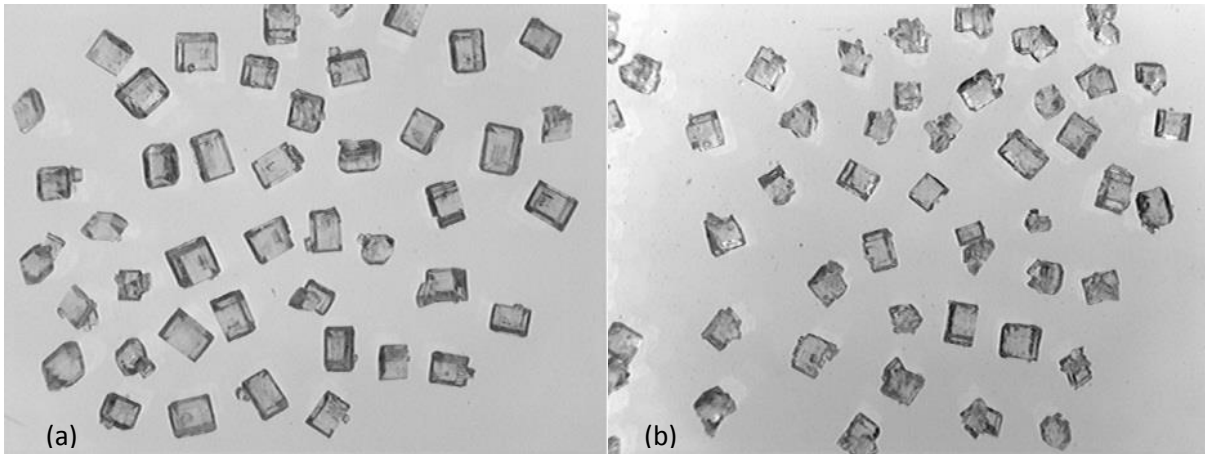
Figura 5. 17 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 14, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.



As Figuras (Figura 5. 16 e Figura 5. 17) apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real, dentro das mesmas técnicas. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto.

5.2.2.2. Peneira 18

Figura 5. 18 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 18, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 18, observam-se cristais com as mesmas características analisadas na Figura 5. 13, onde cristais aglomerados aparecem em maior quantidade na cristalização por evaporação a vácuo.

Seguem os diagramas de pareto da resposta esfericidade_peneira 18 para que os efeitos dos contaminantes dextrana e amido possam ser identificados.

Figura 5. 19 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

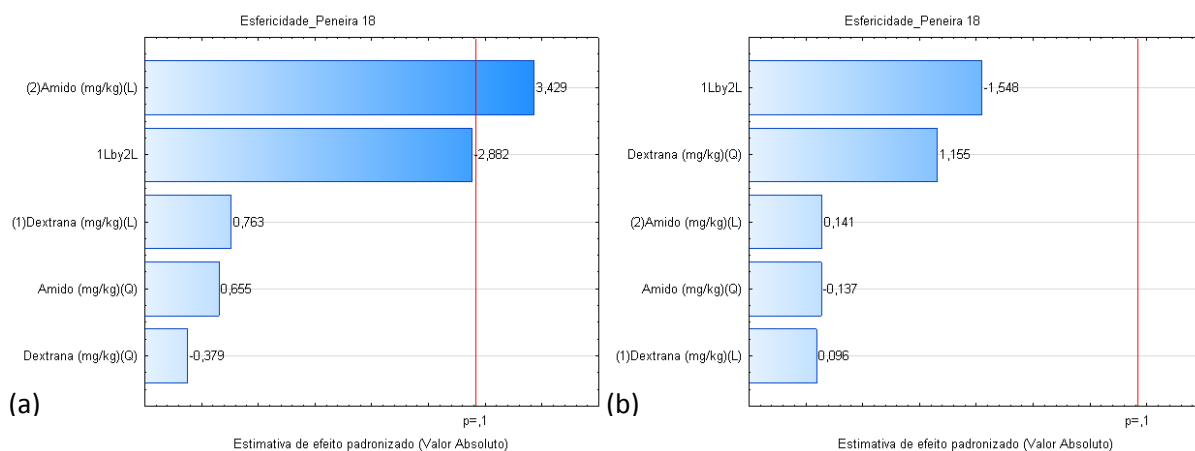
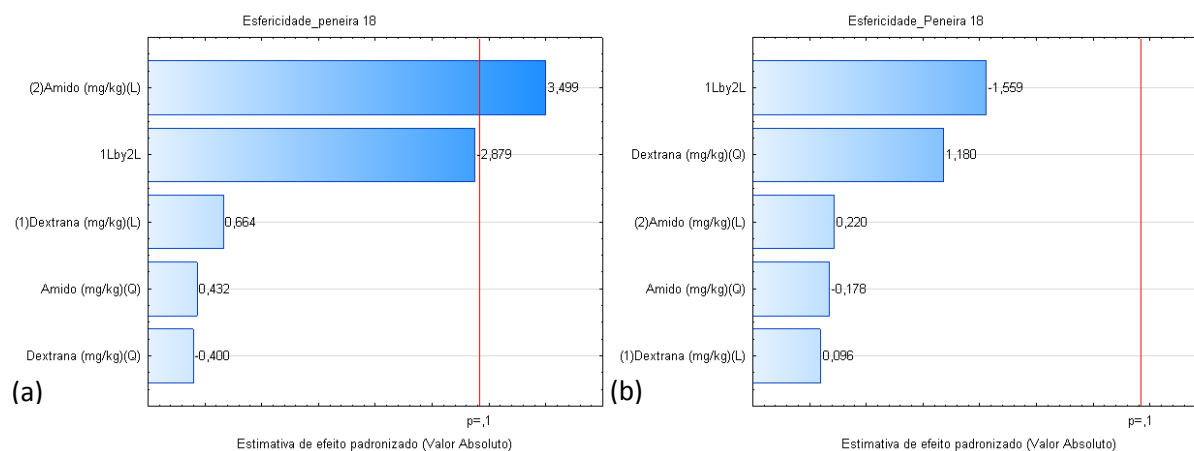


Figura 5. 20 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 19 e Figura 5. 20) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que apenas existem efeitos significativos para a técnica de cristalização por resfriamento.

Na cristalização por resfriamento o efeito significativo é o amido linear positivo (L), entretanto, como o efeito da ação conjunta (1L by 2L) está muito próximo da significância, considerou-se esse efeito como significativo também. O efeito positivo do amido linear, na cristalização por resfriamento, sugere que o aumento do amido em solução favorece o aumento da esfericidade, ou seja, resultados de esfericidade maiores que 1 (cristais mais alongados). No entanto o efeito da ação conjunta negativo no resfriamento desfavorece o aumento da esfericidade. Não foram encontrados efeitos dos contaminantes na cristalização por evaporação a vácuo para essa resposta.

Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta “Esfericidade_Peneira 18” (Tabela 5. 21, Tabela 5. 22, Tabela 5. 23 e Tabela 5. 24).

Tabela 5. 21 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,896E-02	2	9,480E-03	4,832	3,113
Resíduos	1,569E-02	8	1,962E-03		
Falta de ajuste	1,381E-02	6	2,301E-03	2,435	9,326
Erro puro	1,890E-03	2	9,448E-04		
TOTAL	3,465E-02	10			
R ²	0,5471				
% máxima explicável	54,71				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 22 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,954E-02	2	9,771E-03	5,173	3,113
Resíduos	1,511E-02	8	1,889E-03		
Falta de ajuste	1,322E-02	6	2,204E-03	2,332	9,326
Erro puro	1,890E-03	2	9,448E-04		
TOTAL	3,465E-02	10			
R ²	0,5639				
% máxima explicável	56,39				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 21 e Tabela 5. 22) observa-se que as correlações estão muito baixas para considerar o modelo da resposta tamanho médio significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real (correlações em torno de 55%). Portanto o que se poderá analisar, nas curvas de contorno e superfície são as tendências, ou seja, apenas análises qualitativas.

Tabela 5. 23 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,145E-02	5	4,290E-03	1,216	3,453
Resíduos	1,764E-02	5	3,528E-03		
Falta de ajuste	6,939E-03	3	2,313E-03	0,432	9,162
Erro puro	1,070E-02	2	5,352E-03		
TOTAL	3,909E-02	10			
R ²	0,5487				
% máxima explicável	54,87				

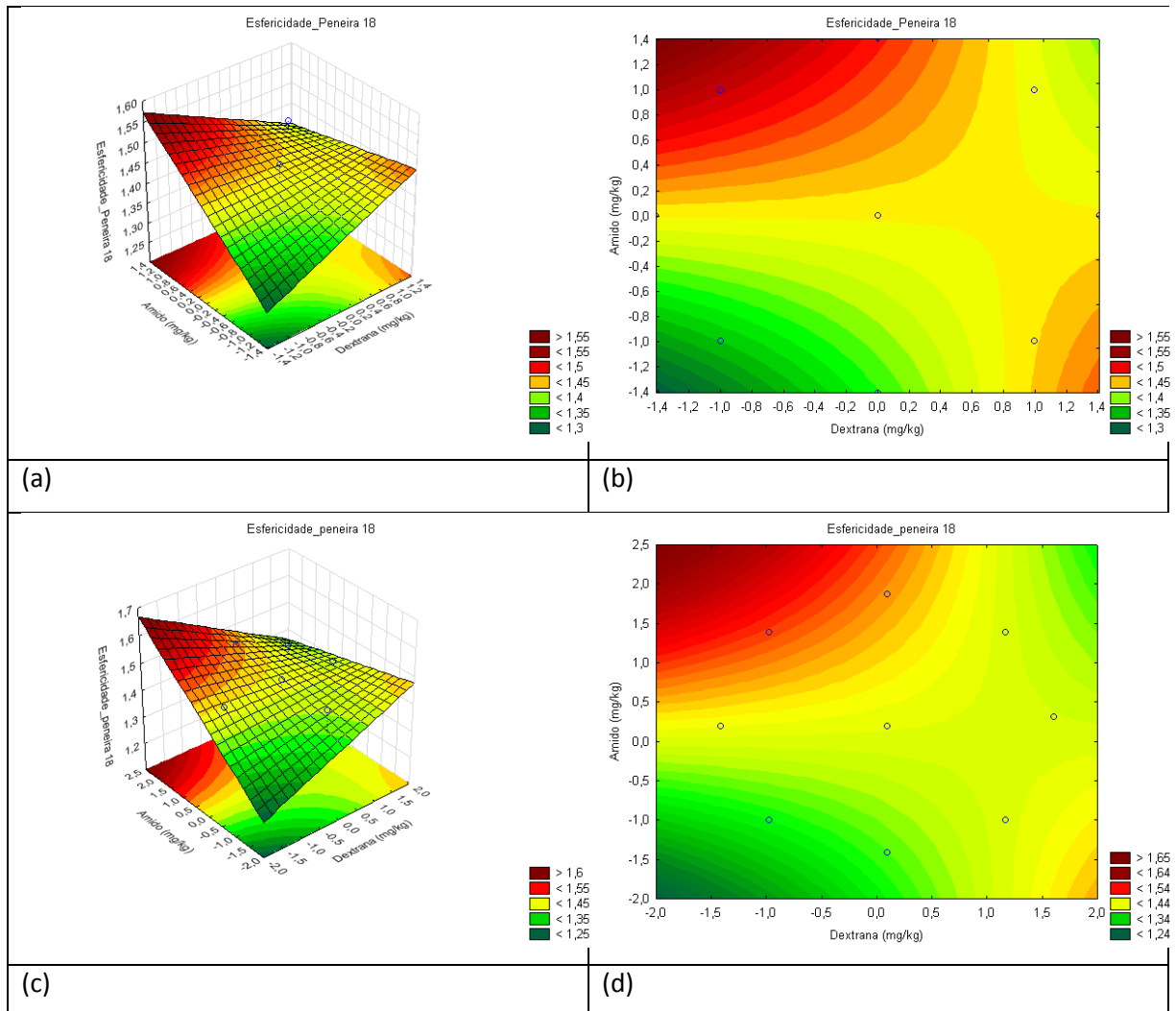
Tabela 5. 24 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,189E-02	5	4,377E-03	1,272	3,453
Resíduos	1,721E-02	5	3,441E-03		
Falta de ajuste	6,502E-03	3	2,167E-03	0,405	9,162
Erro puro	1,070E-02	2	5,352E-03		
TOTAL	3,909E-02	10			
R ²	0,5599				
% máxima explicável	55,99				

Segundo as tabelas (Tabela 5. 23 e Tabela 5. 24) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 50%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta “Esfericidade_Peneira 18” da técnica de cristalização por resfriamento (Figura 5. 21).

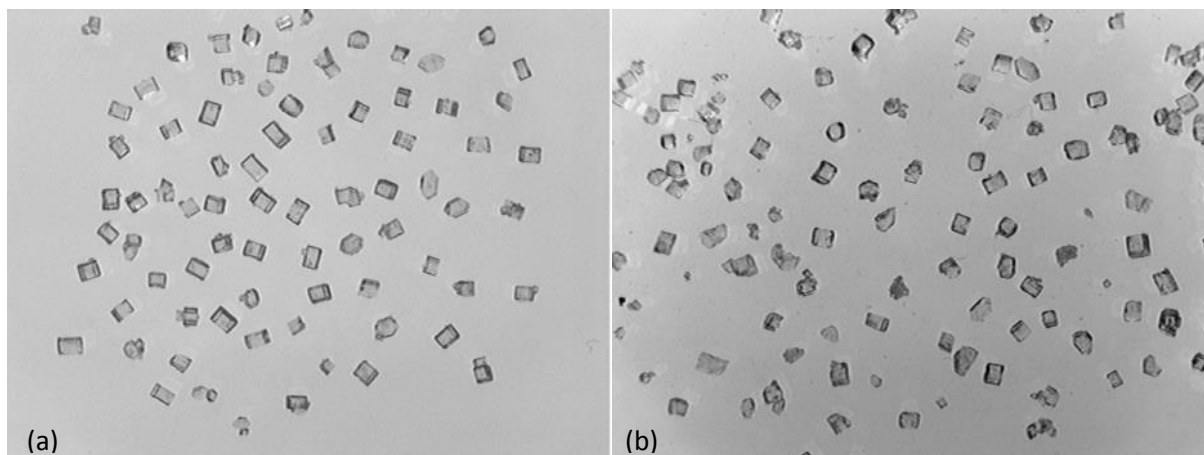
Figura 5. 21 - Superfície e curva de contorno da resposta Esfericidade_Peneira 18, com $\alpha=0,1$, cristalização por resfriamento, (a) e (b) matriz do planejamento, e (c) e (d) matriz real.



Na Figura 5. 21 as superfícies e curvas de contorno apresentaram as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real. Também pode ser observado, que o aumento do amido favorece o aumento da esfericidade (cristais mais alongados), e a ação conjunta (amido e dextrana) diminui esse efeito tornando os cristais com formas mais arredadas, conforme descrito na análise dos diagramas de pareto.

5.2.2.3. Peneira 35

Figura 5. 22 - Fotos dos cristais do ensaio 1 (Aproximadamente 309 ppm de amido e 309 ppm de dextrana), peneira 35, (a) cristalização por resfriamento e (b) cristalização por evaporação a vácuo.



Pela Figura 5. 22, observam-se poucas diferenças entre os cristais da cristalização por resfriamento em relação aos da cristalização por evaporação a vácuo na peneira 35. Cristais aglomerados continuam a ser mais observados na cristalização por evaporação a vácuo. Seguem os diagramas de Pareto da resposta esfericidade_peneira 35, para que os efeitos das contaminações de dextrana e amido possam ser identificados nessa resposta.

Figura 5. 23 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

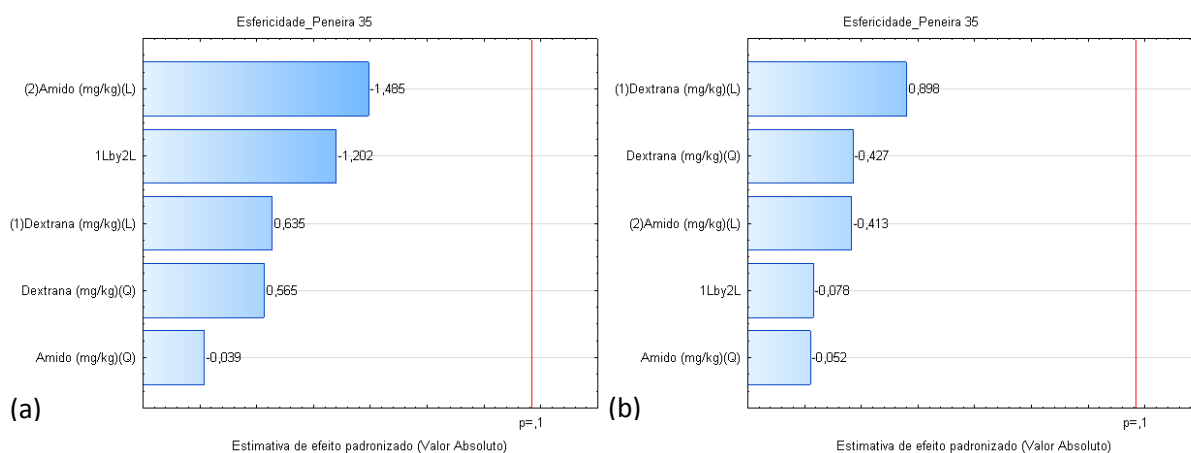
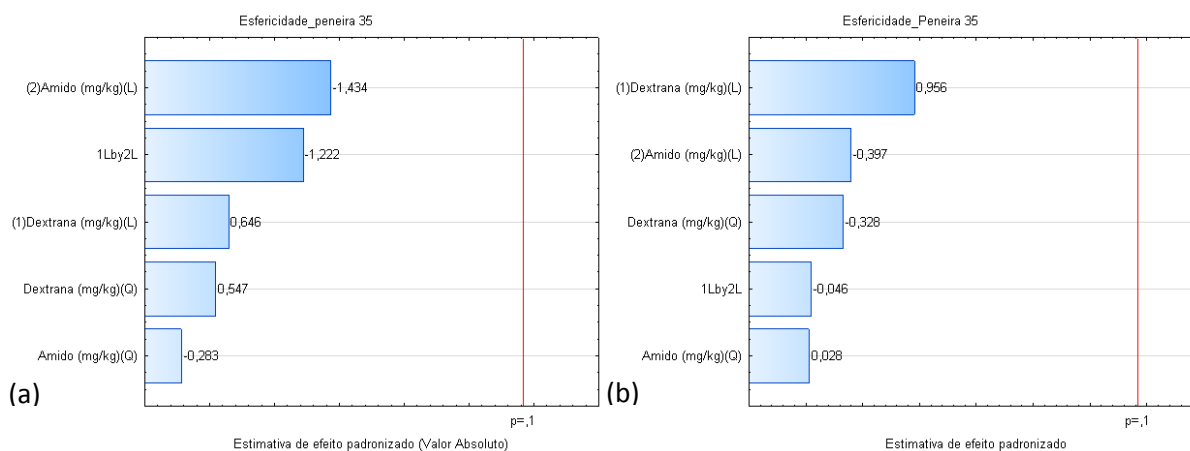


Figura 5. 24 - Diagrama de Pareto para a resposta Esfericidade_Peneira 35, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 5. 23 e Figura 5. 24) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que não há efeitos significativos em relação a resposta esfericidade_peneira 35 para as duas técnicas de cristalização. Seguem as análises de variância (Tabela 5. 25, Tabela 5. 26, Tabela 5. 27 e Tabela 5. 28).

Tabela 5. 25 - ANOVA para a resposta esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Esfericidade_peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,130E-03	5	8,259E-04	0,159	3,453
Resíduos	2,597E-02	5	5,195E-03		
Falta de ajuste	2,410E-02	3	8,035E-03	8,599	9,162
Erro puro	1,869E-03	2	9,344E-04		
TOTAL	3,010E-02	10			
R ²	0,1372				
% máxima explicável	13,72				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 5. 26 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, matriz real.

Esfericidade_peneira 35					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,069E-03	5	8,139E-04	0,156	3,453
Resíduos	2,603E-02	5	5,207E-03		
Falta de ajuste	2,416E-02	3	8,055E-03	8,620	9,162
Erro puro	1,869E-03	2	9,344E-04		
TOTAL	3,010E-02	10			
R ²	0,1352				
% máxima explicável	13,52				

Tabela 5. 27 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Esfericidade_peneira 35					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,796E-02	5	5,592E-03	0,438	3,453
Resíduos	6,378E-02	5	1,276E-02		
Falta de ajuste	1,605E-02	3	5,351E-03	0,224	9,162
Erro puro	4,773E-02	2	2,386E-02		
TOTAL	9,174E-02	10			
R ²	0,3048				
% máxima explicável	30,48				

Tabela 5. 28 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Esfericidade_peneira 35					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,752E-02	5	5,505E-03	0,429	3,453
Resíduos	6,422E-02	5	1,284E-02		
Falta de ajuste	1,649E-02	3	5,498E-03	0,230	9,162
Erro puro	4,773E-02	2	2,386E-02		
TOTAL	9,174E-02	10			
R ²	0,3000				
% máxima explicável	30,00				

Segundo as tabelas acima (Tabela 5. 25, Tabela 5. 26, Tabela 5. 27 e Tabela 5. 28) os modelos não são considerados significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, e as correlações muito baixas, em torno de 13% para o resfriamento e 30% para o cozimento. Portanto, não foram traçadas as curvas de contorno e as superfícies para a resposta esfericidade_peneira 35.

Pelas análises realizadas nos cristais das peneiras 14, 18 e 35, observou-se que os efeitos dos contaminantes na esfericidade foram mais significativos quando os cristais apresentaram tamanhos maiores (peneira 14 – 1,400 mm).

Os principais efeitos detectados no resfriamento foram amido linear positivo e ação conjunta linear negativa, que resultaram no aumento da resposta esfericidade, apesar da ação conjunta contribuir no arredondamento dos cristais. No cozimento, o efeito positivo da dextrana linear, também resultou no aumento da resposta da esfericidade (cristais mais alongados). No entanto, não foram observados cristais tipo “agulha” em nenhuma amostra dos ensaios de cristalização.

Pode-se notar também nas análises de microscopia óptica, pelas fotos dos cristais das peneiras 14 e 18, ensaio 1 (309 ppm de contaminações) e ensaio 6 (1100 ppm de contaminações), a existência de uma relação entre a quantidade de contaminantes, e o aparecimento dos cristais aglomerados. Faria et al (2003) também identificou essa relação, em soluções contaminadas com dextrana.

Na sequência, serão apresentados no capítulo 6, as relações de crescimento e nucleação com as contaminações de dextrana e amido.

CAPÍTULO 6: Resultados e discussões - Análises granulométricas do açúcar

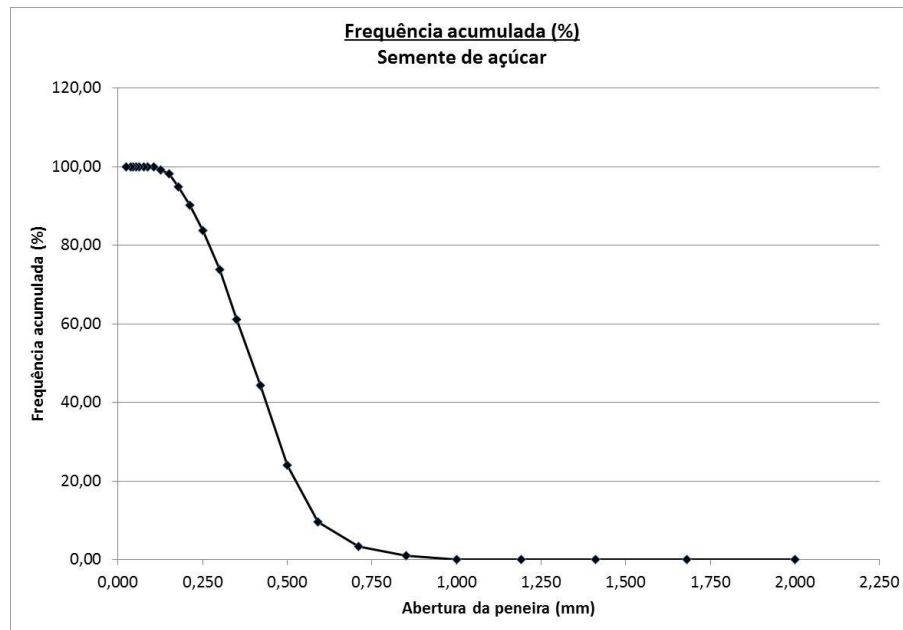
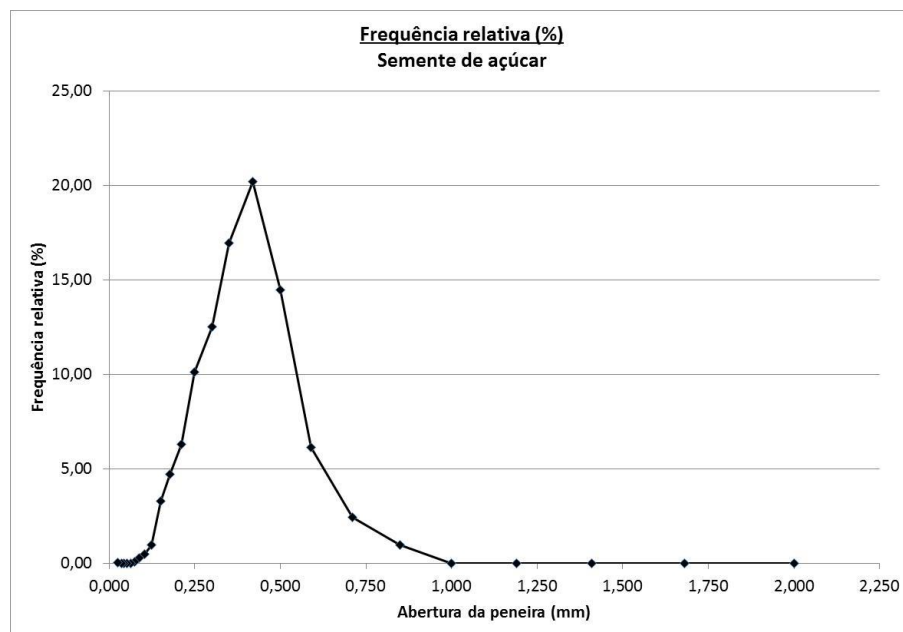
Uma amostra da semente de açúcar utilizada nos ensaios de cristalização e aproximadamente $\frac{1}{4}$ do açúcar produzido de cada ensaio de cristalização foram separadas para a realização da análise granulométrica por peneiramento.

Os resultados das análises granulométricas foram: tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose. Com os resultados dos tamanhos médios foram calculadas as massas de cristais por volumes de solução (C_S), as velocidades de crescimento aparente dos cristais (G), de nucleação média (dN/dt) e da deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G).

6.1. Curvas de distribuição granulométrica, tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose

Cada amostra foi colocada em um conjunto de 25 peneiras, encaixadas em um equipamento vibratório, para viabilizar a peneiração das partículas, conforme descrito no Capítulo 3.

Após o peneiramento, as peneiras foram pesadas e anotadas as massas das partículas distribuídas. As massas obtidas por peneira, em cada ensaio de cristalização estão disponíveis no ANEXO II. Com esses resultados foram traçadas as curvas de distribuição, calculadas as médias ponderadas, os coeficientes de variação e curtose. Seguem as curvas de distribuição para a semente de açúcar e para os açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo (Figura 6. 1, Figura 6. 2, Figura 6. 3, Figura 6. 4, Figura 6. 5 e Figura 6. 6).

Figura 6. 1 - Curva de frequência acumulada (%) da semente de açúcar utilizada nos testes de cristalização.**Figura 6. 2** - Curva de frequência relativa (%) da semente de açúcar utilizada nos testes de cristalização.

Podem ser observadas nas figuras (Figura 6. 1 e Figura 6. 2) que as curvas de frequências acumuladas e relativas da semente de açúcar utilizada denotam uma distribuição uniforme, com tamanho médio da amostra em torno de 0,40 mm.

Figura 6. 3 - Curvas de frequência acumulada (%) dos ensaios de cristalização por resfriamento.

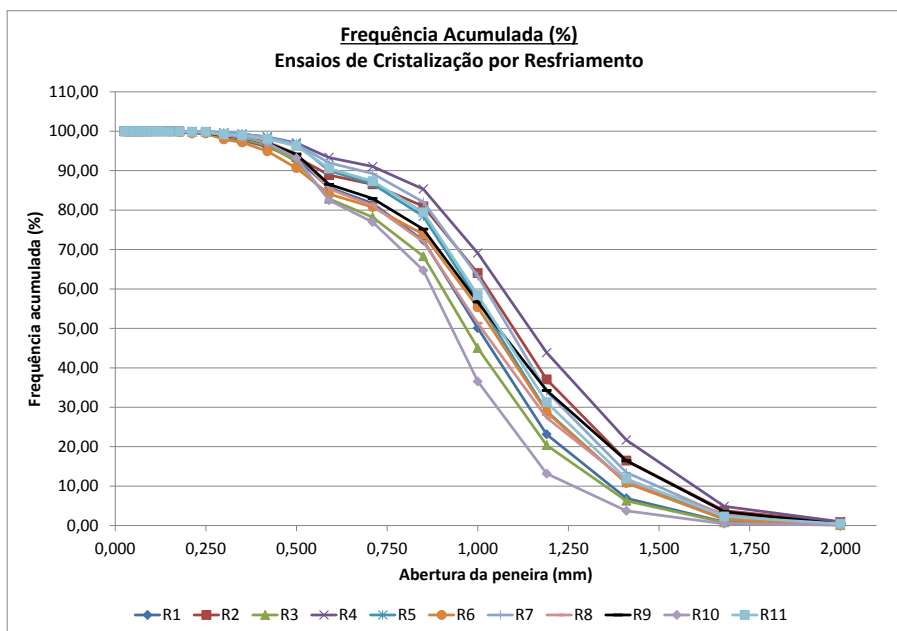
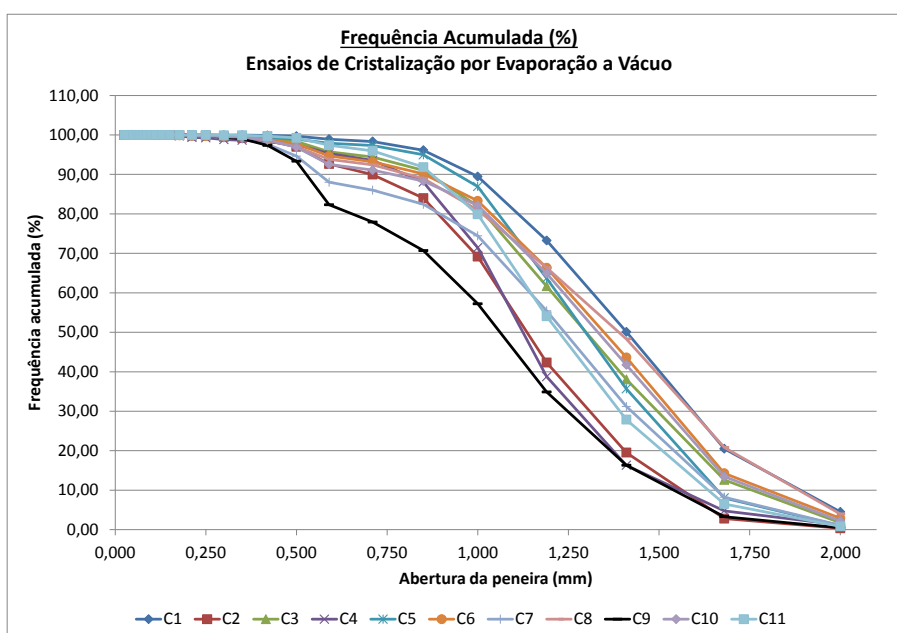
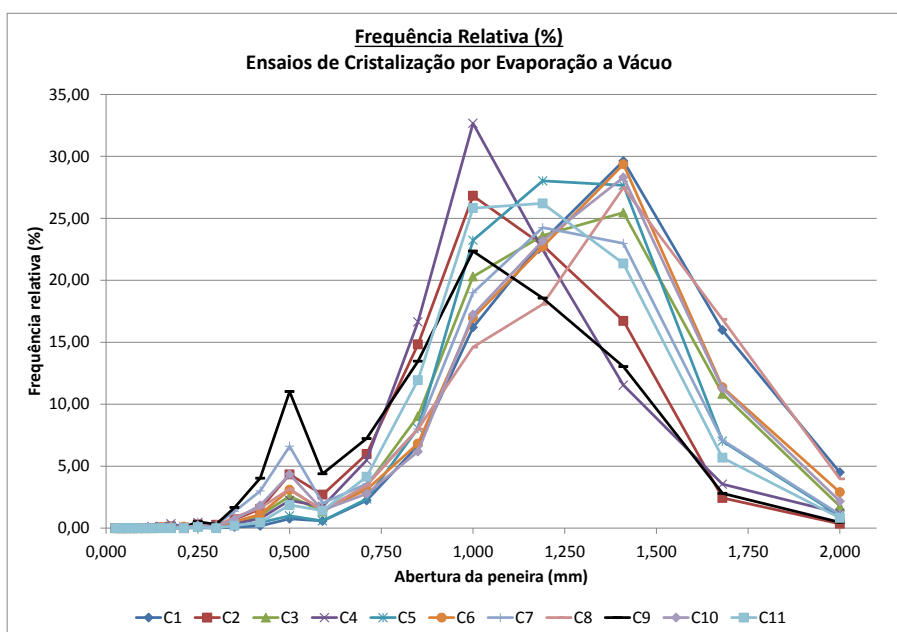


Figura 6. 4 - Curvas de frequência acumulada (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.



Nas figuras acima (Figura 6. 3 e Figura 6. 4), pode-se observar que ocorreu um acúmulo de cristais menores retidos na peneira de abertura 0,5 mm, para todos os ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo. No entanto, as figuras também apresentaram diferenças na distribuição, onde as curvas da cristalização por evaporação a

Figura 6. 6 - Curvas de frequência relativa (%) dos ensaios de cristalização por evaporação a vácuo.



Pelas figuras acima (Figura 6. 5 e Figura 6. 6) pode-se notar o achatamento da curva de frequência e o acúmulo de cristais menores na abertura de 0,5 mm, conforme o aumento de dextrana, sendo estes fatos também observados por Faria et al (2003). No entanto, eles observaram esse comportamento em contaminações de dextrana de 1 e 0,5%, e o presente trabalho em 0,2%.

Determinadas as curvas de frequências acumuladas e relativas, os tamanhos médios foram calculados pela Equação (2. 41) e os coeficientes de variação e curtose pelas equações (2. 45) e (2. 49). Para a amostra de semente de açúcar foram obtidas as seguintes respostas: 0,40 mm de tamanho médio, 33,98% de coeficiente de variação e 3,12 de coeficiente de curtose.

Seguem as Tabelas (Tabela 6. 1 e Tabela 6. 2) com os tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose dos açúcares obtidos nos experimentos de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo.

Tabela 6. 1 - Tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose dos experimentos de cristalização por resfriamento.

Teste	Lm (mm)	C.V. (%)	Coefficiente de Curtose	Curva de curtose
R1	1,00	32,26	3,18	leptocúrtica
R2	1,10	29,40	3,30	leptocúrtica
R3	0,97	35,07	2,95	platicúrtica
R4	1,14	27,92	3,29	leptocúrtica
R5	1,05	28,26	3,39	leptocúrtica
R6	1,04	36,32	2,82	platicúrtica
R7	1,09	26,27	3,37	leptocúrtica
R8	1,01	35,43	3,18	leptocúrtica
R9	1,06	35,25	2,79	platicúrtica
R10	0,93	31,75	3,35	leptocúrtica
R11	1,06	28,05	3,45	leptocúrtica

Tabela 6. 2 - Tamanhos médios, coeficientes de variação e curtose dos experimentos de cristalização por evaporação a vácuo.

Teste	Lm (mm)	C.V. (%)	Coefficiente de Curtose	Curva de curtose
C1	1,41	25,00	2,90	platicúrtica
C2	1,14	27,17	3,10	leptocúrtica
C3	1,30	26,08	3,02	leptocúrtica
C4	1,12	23,57	4,35	leptocúrtica
C5	1,30	22,28	3,76	leptocúrtica
C6	1,35	25,20	3,17	leptocúrtica
C7	1,24	32,26	2,75	platicúrtica
C8	1,39	29,82	2,74	platicúrtica
C9	1,06	39,58	2,51	platicúrtica
C10	1,33	26,31	3,06	leptocúrtica
C11	1,22	24,98	3,25	leptocúrtica

Pelas tabelas (Tabela 6. 1 e Tabela 6. 2) se pode observar que os coeficientes de variação para as amostras da cristalização por evaporação a vácuo foram menores que os da cristalização por resfriamento (Médias dos ensaios: 27,48_{evaporação a vácuo} < 31,45_{resfriamento}). Também se pode observar que, os tamanhos médios das amostras dos cozimento foram maiores que os encontrados no resfriamento (Médias dos ensaios: 1,26_{evaporação a vácuo} > 1,04_{resfriamento}). No entanto, isso pode ter ocorrido devido a maior presença de cristais aglomerados no cozimento, visto pelas análises de microscopia e das curvas de frequência.

6.2. Velocidades de crescimento aparente do cristal (G), a massa de cristais por volume de solução (C_s), taxa de nucleação média (dN/dt) e a velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G)

As velocidades de crescimento aparente do cristal (G), de nucleação média (dN/dt), de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G) e a massa de cristais por volume de solução (C_s) foram calculadas pelas equações (2. 84), (2. 96), (2. 36) e (2. 94) respectivamente, com os valores experimentais de L_m e L_n e $\alpha = 0,75$, $\rho_C = 1587$ (kg/m³) e $\beta = 5,02$ (BUBNÍK; KADLEK, 1992).

Seguem as tabelas (Tabela 6. 3 e Tabela 6. 4) com os valores calculados para as velocidades e a massa de cristais por volume de solução.

Tabela 6. 3 - Velocidades de crescimento aparente do cristal (G), de nucleação média (dN/dt), de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), e a massa de cristais por volume de solução (C_s), na cristalização por resfriamento.

Teste	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ .s)	R _G (kg/m ² . s)	C _s (kg/m ³)
R1	2,78E-08	9,67E+05	1,98E-05	455,55
R2	3,23E-08	5,90E+05	2,30E-05	432,41
R3	2,63E-08	1,07E+06	1,87E-05	428,14
R4	3,44E-08	5,59E+05	2,45E-05	492,14
R5	3,00E-08	8,56E+05	2,13E-05	502,96
R6	2,95E-08	7,81E+05	2,10E-05	439,68
R7	3,18E-08	6,75E+05	2,26E-05	469,58
R8	2,83E-08	9,19E+05	2,01E-05	453,92
R9	3,04E-08	7,63E+05	2,16E-05	466,11
R10	2,45E-08	1,38E+06	1,74E-05	447,89
R11	3,05E-08	8,22E+05	2,17E-05	507,34

Tabela 6. 4 - Velocidades de crescimento aparente do cristal (G), de nucleação média (dN/dt), de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), e a massa de cristais por volume de solução (C_s), na cristalização por evaporação a vácuo.

Teste	G (m/s)	dN/dt (#/m ³ .s)	R_G (kg/m ² . s)	C_s (kg/m ³)
C1	4,68E-08	2,45E+05	3,33E-05	530,75
C2	3,41E-08	6,23E+05	2,42E-05	531,45
C3	4,16E-08	3,25E+05	2,96E-05	497,95
C4	3,35E-08	3,16E+05	2,39E-05	257,68
C5	4,16E-08	2,89E+05	2,96E-05	441,29
C6	4,39E-08	3,06E+05	3,12E-05	548,32
C7	3,89E-08	3,36E+05	2,76E-05	421,65
C8	4,58E-08	2,53E+05	3,26E-05	513,47
C9	3,06E-08	9,01E+05	2,18E-05	562,89
C10	4,31E-08	3,28E+05	3,07E-05	558,70
C11	3,82E-08	4,02E+05	2,71E-05	477,50

Pode-se observar pelas tabelas (Tabela 6. 3 e Tabela 6. 4) que as velocidades de crescimento aparente dos cristais e as de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área, na cristalização por evaporação a vácuo, foram maiores que as da cristalização por resfriamento (Média dos ensaios: $G = 3,98 \cdot 10^{-8}$ evaporação a vácuo $>$ $2,96 \cdot 10^{-8}$ resfriamento; $R_G = 2,83 \cdot 10^{-5}$ evaporação a vácuo $>$ $2,11 \cdot 10^{-5}$ resfriamento), no entanto as taxas de nucleação médias foram maiores na cristalização por resfriamento (Média dos ensaios: $dN/dt = 8,53 \cdot 10^{+5}$ resfriamento $>$ $3,93 \cdot 10^{+5}$ evaporação a vácuo). A massa de cristais por volume de solução também foram maiores na cristalização por evaporação a vácuo (Média dos ensaios: $C_s = 485,60$ evaporação a vácuo $>$ $463,25$ resfriamento).

Doherty & Wright (2001) estudaram a velocidade de crescimento do cristal em função das contaminações de dextrana, amido, potássio, entre outros, para contaminações de 500 ppm. Os resultados obtidos foram $4,14 \cdot 10^{-8}$ m/s para contaminações de amido e potássio, $3,5 \cdot 10^{-8}$ m/s para contaminações de dextrana e potássio e $3,44 \cdot 10^{-8}$ m/s para contaminações de dextrana, amido e potássio, em um evaporador rotativo. Nesse sentido, pode-se observar que os resultados dos testes de cristalização por evaporação a vácuo do presente trabalho de doutorado, se inserem no observado na literatura.

Os efeitos das contaminações na resposta “velocidade de crescimento” estão descritos no item 6.3.1.

6.3. Análise das respostas da granulometria em relação ao planejamento experimental

Os resultados das análises granulométricas dos açúcares obtidos nos ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo (L_m , Coeficiente de variação, Coeficiente de curtose, dN/dt e C_s) foram analisados no STATISTICA 10 Trial, no intervalo de 90% de confiança (10% de significância), com análises de variância (ANOVA) dos modelos gerados.

Os resultados das velocidades de crescimento aparente (G) e das de deposição da sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), foram analisados no STATISTICA 10 Trial também, mas como apresentaram os mesmos efeitos obtidos para os tamanhos médios (L_m), não serão apresentados separadamente.

6.3.1. Tamanho médio (L_m)

Os L_m foram determinados pela média ponderada (Capítulo 3), as velocidades aparentes dos cristais (G) e as de deposição da sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G) pelas equações (2. 84) e (2. 36), respectivamente. Por serem dependentes da resposta L_m , as velocidades G e R_G estão diretamente relacionadas, e portanto, os efeitos das contaminações de dextrana e amido, obtidos no tratamento de dados no STATISTICA 10 Trial, serão os mesmos.

Dessa forma, seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, somente de uma das respostas, no caso L_m .

Figura 6. 7 - Diagrama de Pareto para a resposta Tamanho médio (Lm), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

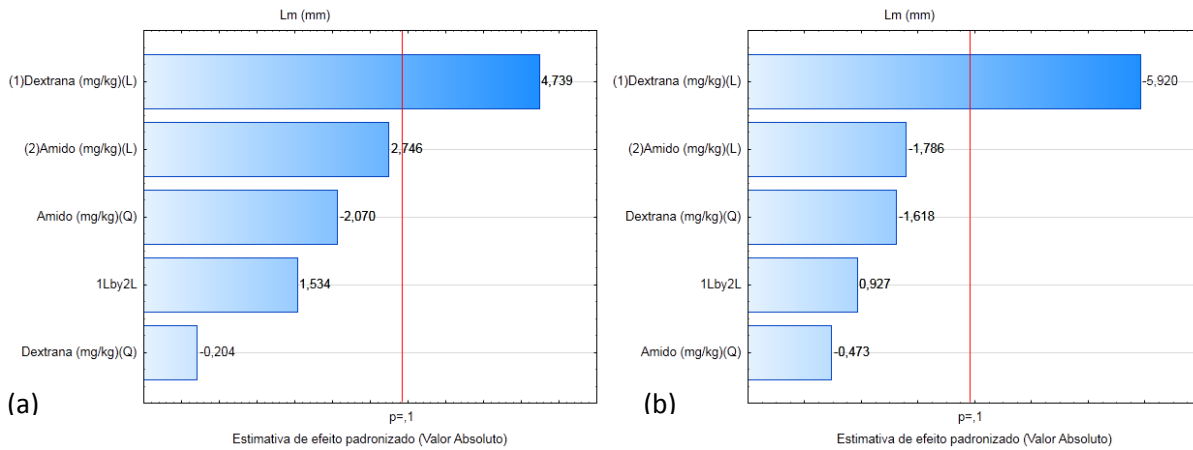
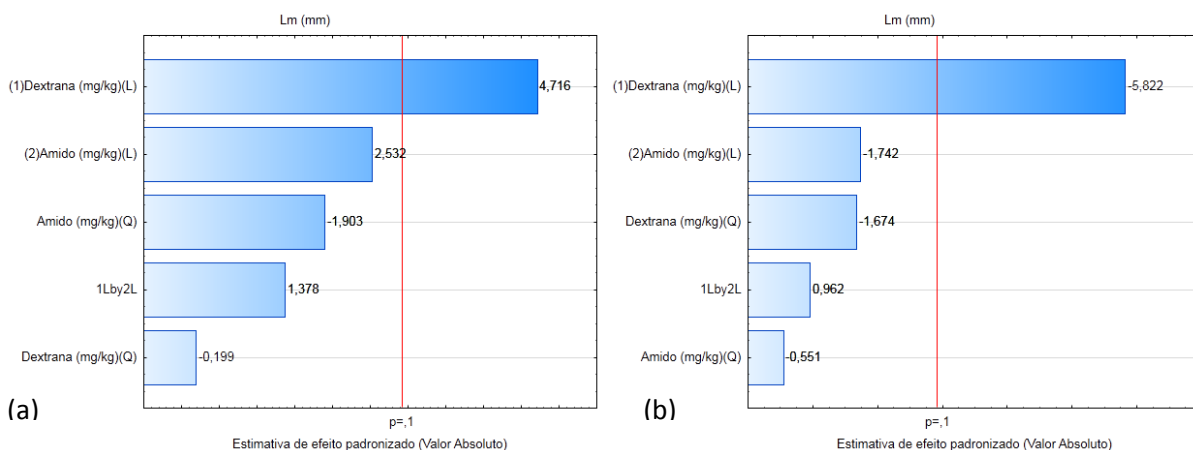


Figura 6. 8 - Diagrama de Pareto para a resposta Tamanho médio (Lm), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 6. 7 e Figura 6. 8) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que o efeito significativo dextrana linear, para a resposta tamanho médio, é o mesmo para os dois tipos de cristalização (resfriamento e evaporação à vácuo), no entanto, é positivo para a cristalização por resfriamento e negativo para a cristalização por evaporação a vácuo.

O efeito positivo sugere que o aumento da dextrana em solução favorece o aumento do tamanho médio, e portanto da velocidade de crescimento, e o efeito negativo

sugere que o aumento de dextrana favorece a diminuição do tamanho médio, e da velocidade de crescimento. O efeito negativo da dextrana no crescimento também foi observado por KITCHEN (1988), Doherty & Wright (2001), Martins et al (2009) e KHADDOUR et al (2012).

Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta tamanho médio (ou velocidade de crescimento aparente_G) (Tabela 6. 5, Tabela 6. 6, Tabela 6. 7 e Tabela 6. 8).

Tabela 6. 5 - ANOVA para a resposta tamanho médio, técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,441E-02	1	1,441E-02	5,706	3,360
Resíduos	2,273E-02	9	2,525E-03		
Falta de ajuste	2,145E-02	7	3,064E-03	4,774	9,349
Erro puro	1,283E-03	2	6,417E-04		
TOTAL	3,714E-02	10			
R ²	0,3880				
% máxima explicável	38,80				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 6. 6 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,443E-02	1	1,443E-02	5,719	3,360
Resíduos	2,271E-02	9	2,523E-03		
Falta de ajuste	2,143E-02	7	3,061E-03	4,770	9,349
Erro puro	1,283E-03	2	6,417E-04		
TOTAL	3,714E-02	10			
R ²	0,3886				
% máxima explicável	38,86				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 5 e Tabela 6. 6) observa-se que as correlações estão muito baixas para se considerar o modelo da resposta tamanho médio significativo, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real (correlações em torno de 40%).

Tabela 6. 7 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,042E-01	1	1,042E-01	35,996	3,360
Resíduos	2,605E-02	9	2,895E-03		
Falta de ajuste	2,011E-02	7	2,873E-03	0,966	9,349
Erro puro	5,946E-03	2	2,973E-03		
TOTAL	1,303E-01	10			
R ²	0,8000				
% máxima explicável	80,00				

Tabela 6. 8 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,035E-01	1	1,035E-01	34,812	3,360
Resíduos	2,676E-02	9	2,973E-03		
Falta de ajuste	2,081E-02	7	2,973E-03	1,000	9,349
Erro puro	5,946E-03	2	2,973E-03		
TOTAL	1,303E-01	10			
R ²	0,7946				
% máxima explicável	79,46				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 7 e Tabela 6. 8) os modelos são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são maiores que os F tabelados, além de que, os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são menores que os F tabelados. Também se pode observar que o coeficiente de determinação do modelo (R²) foi semelhante entre a matriz do planejamento e a matriz real (em torno de 80 %).

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta tamanho médio (Figura 6. 9 e Figura 6. 10).

Figura 6. 9 - Superfície e curva de contorno da resposta Tamanho médio, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz do planejamento.

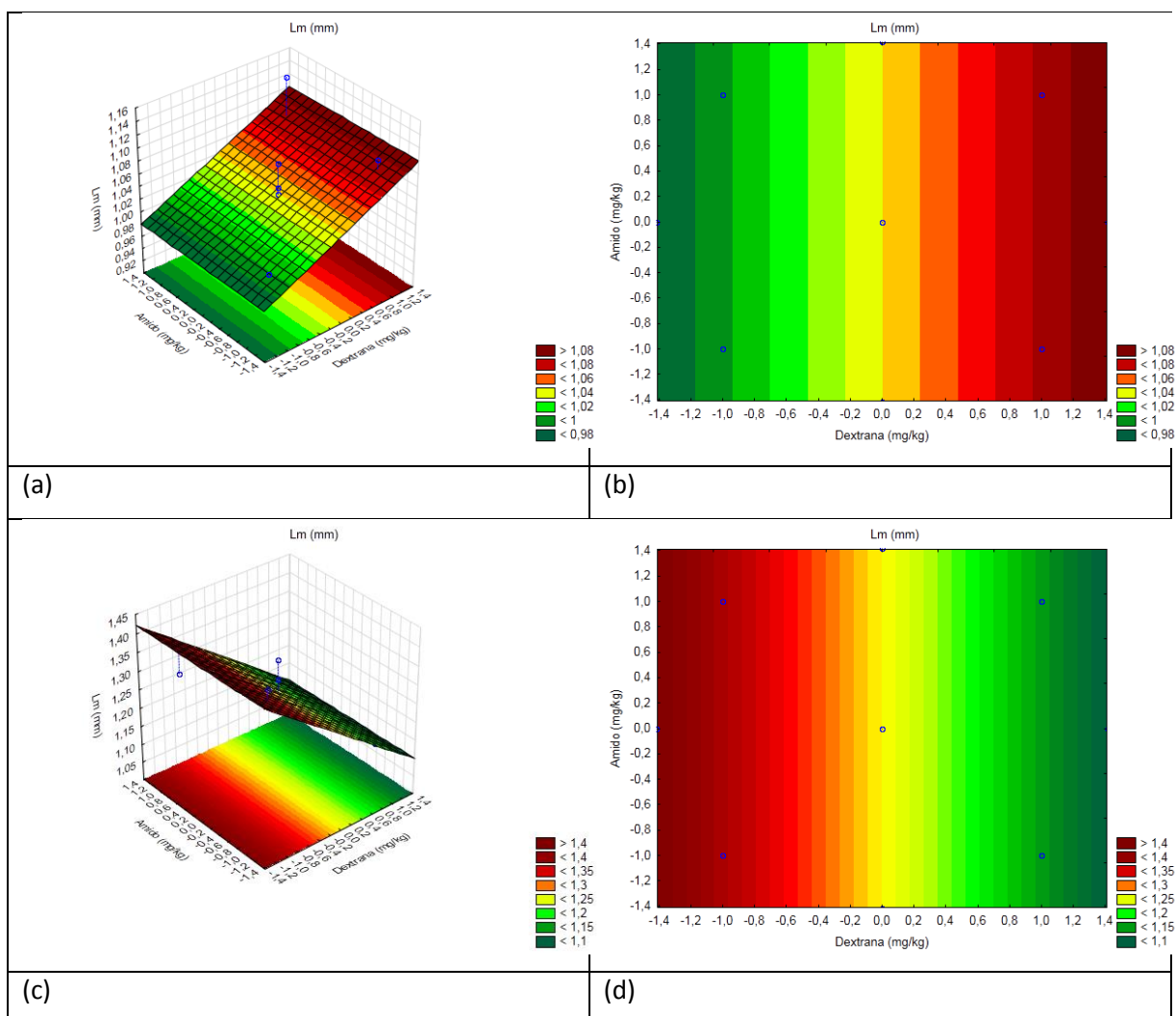
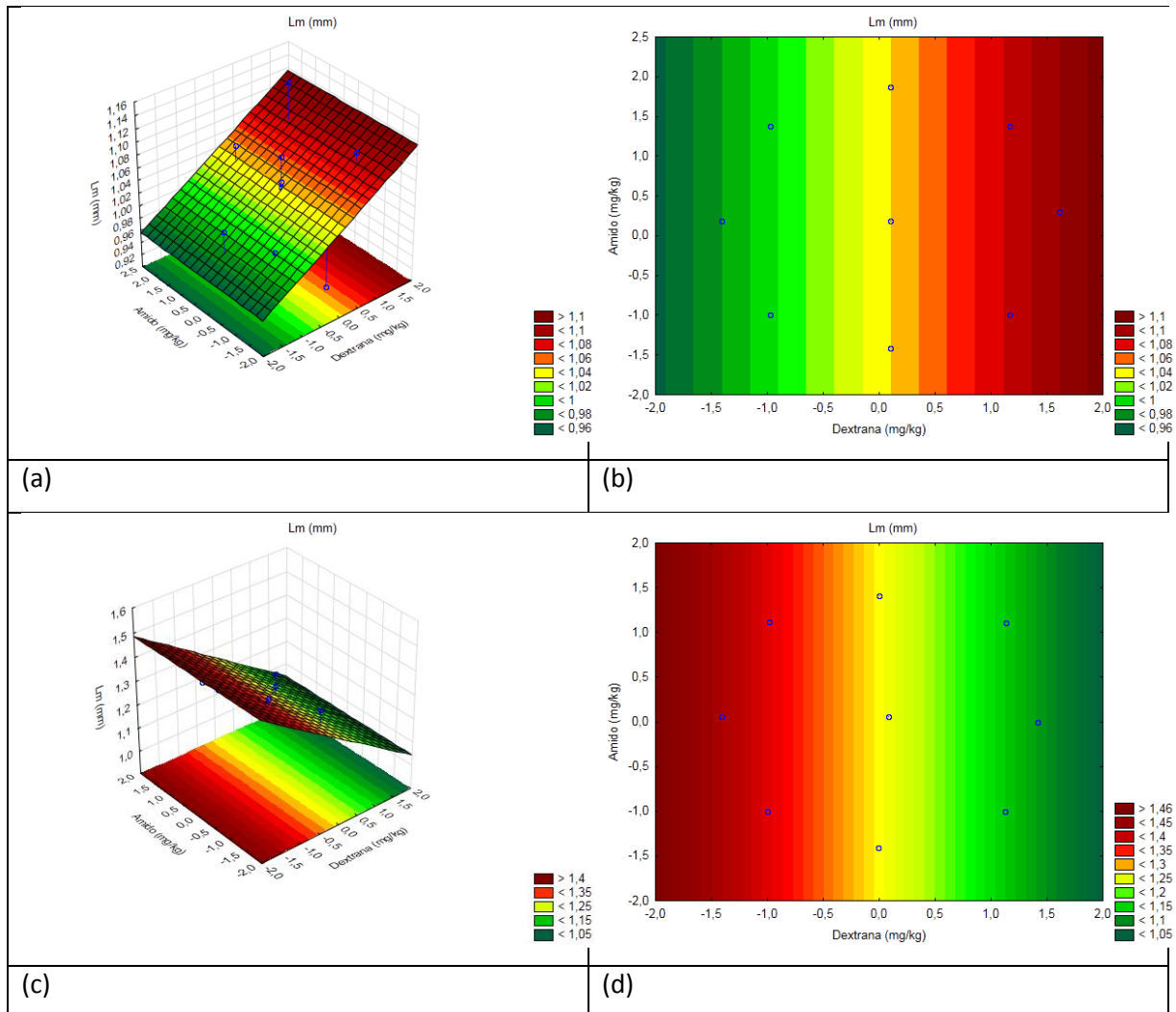


Figura 6. 10 - Superfície e curva de contorno da resposta Tamanho médio, com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.



As Figuras (Figura 6. 9 e Figura 6. 10) apresentaram as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real, dentro das mesmas técnicas. As superfícies e as curvas de contorno dos ensaios de cristalização por resfriamento e por evaporação a vácuo denotam o que foi verificado nos diagramas de pareto, que o aumento de dextrana favorece o aumento do tamanho médio no resfriamento e favorece a diminuição do tamanho médio na evaporação a vácuo.

Os modelos codificados, onde x_1 é a dextrana e x_2 é o amido, podem ser encontrados nas Equações (6. 1) e (6. 2), considerando os efeitos significativos na cristalização por evaporação a vácuo.

Cristalização por Evaporação a Vácuo

Matriz do planejamento:

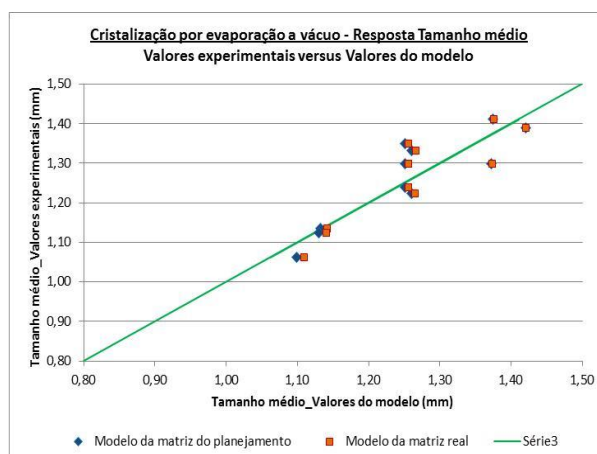
$$\text{Tamanho médio (mm)} = 1,26 - 0,114 \cdot x_1 \quad (6.1)$$

Matriz real:

$$\text{Tamanho médio (mm)} = 1,27 - 0,110 \cdot x_1 \quad (6.2)$$

Segue a Figura 6. 11 com os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real, versus os valores experimentais da resposta tamanho médio, na cristalização por evaporação a vácuo.

Figura 6. 11 - Valores experimentais versus valores dos modelos (matriz do planejamento e matriz real), para a resposta tamanho médio, na cristalização por evaporação a vácuo.



Observa-se pela Figura 6. 11, que o modelo gerado pelos efeitos das contaminações de dextrana e amido não ajustou-se à curva do modelo ideal, sendo necessário um estudo mais aprofundado nesse assunto.

6.3.2. Coeficiente de variação (C.V.)

O coeficiente de variação (C.V.) foi calculado pela equação (2. 45). Seguem os diagramas de pareto e as análises de variância (ANOVA), dos modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 6. 12 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de variação (C.V.), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

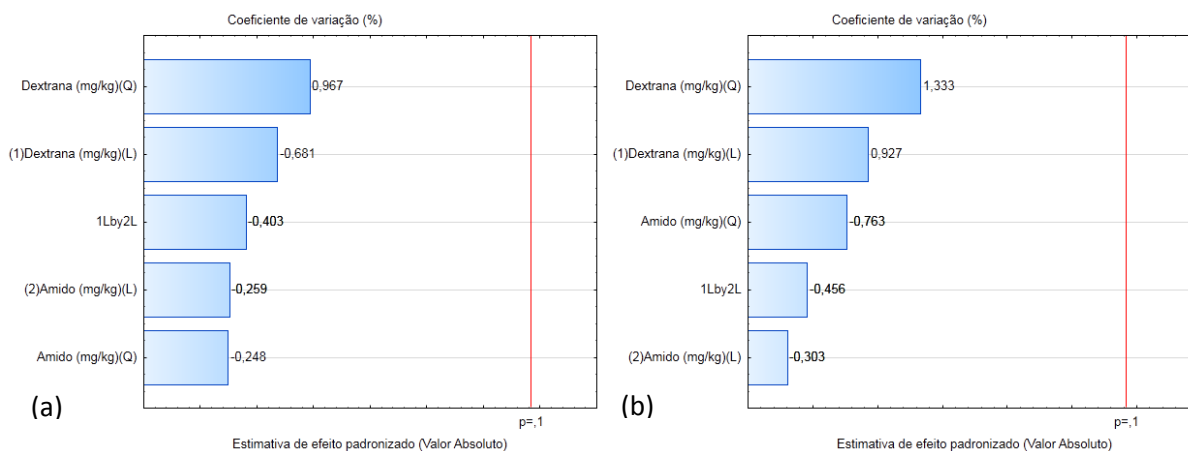
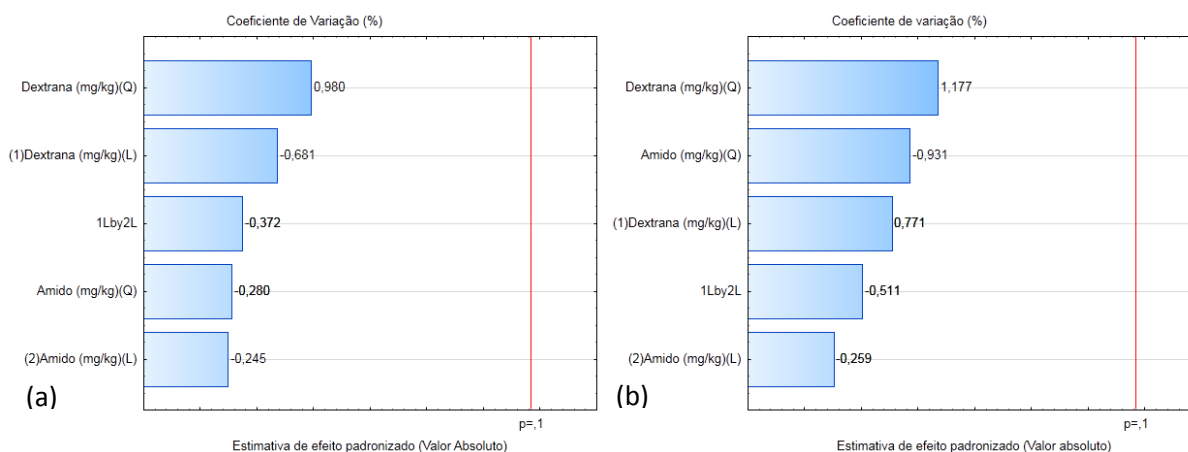


Figura 6. 13 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de variação (C.V.), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 6. 12 e Figura 6. 13) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que não há efeitos significativos da contaminação de dextrana e amido em relação a resposta coeficiente de variação.

Seguem as análises de variância da resposta coeficiente de variação (Tabela 6. 9, Tabela 6. 10, Tabela 6. 11 e Tabela 6. 12).

Tabela 6. 9 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	54,92	5	10,98	0,703	3,453
Resíduos	78,16	5	15,63		
Falta de ajuste	21,49	3	7,16	0,253	9,162
Erro puro	56,67	2	28,33		
TOTAL	133,08	10			
R ²	0,4127				
% máxima explicável	41,27				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 6. 10 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	54,31	5	10,86	0,689	3,453
Resíduos	78,77	5	15,75		
Falta de ajuste	22,10	3	7,37	0,260	9,162
Erro puro	56,67	2	28,33		
TOTAL	133,08	10			
R ²	0,4081				
% máxima explicável	40,81				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 9 e Tabela 6. 10,) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 40%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

Tabela 6. 11 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	115,83	5	23,17	0,947	3,453
Resíduos	122,33	5	24,47		
Falta de ajuste	69,64	3	23,21	0,881	9,162
Erro puro	52,69	2	26,35		
TOTAL	238,17	10			
R ²	0,4863				
% máxima explicável	48,63				

Tabela 6. 12 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	106,14	5	21,23	0,804	3,453
Resíduos	132,03	5	26,41		
Falta de ajuste	79,34	3	26,45	1,004	9,162
Erro puro	52,69	2	26,35		
TOTAL	238,16	10			
R ²	0,4456				
% máxima explicável	44,56				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 11 e Tabela 6. 12) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 50%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

6.3.3. Coeficiente de curtose

O coeficiente de curtose foi calculado pela equação (2. 49). Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

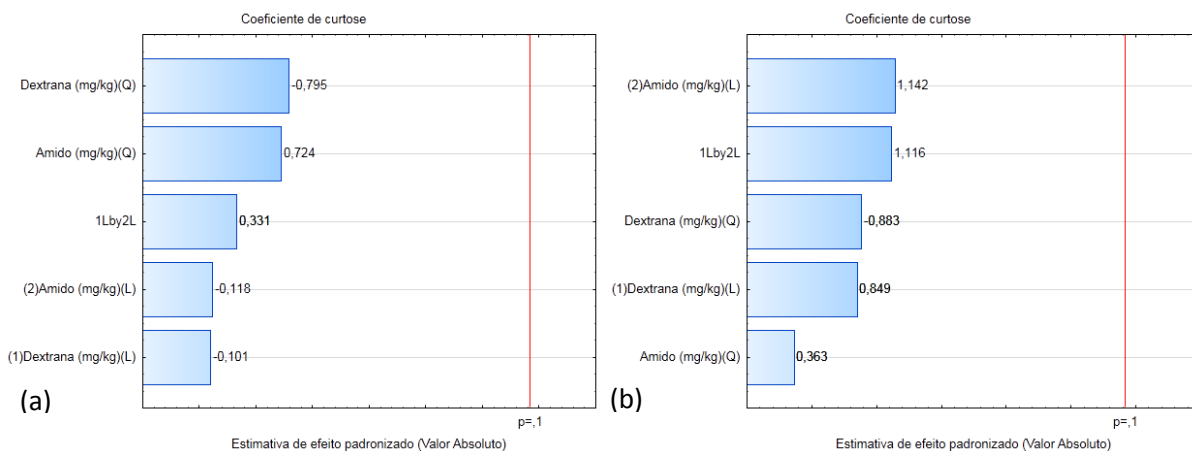
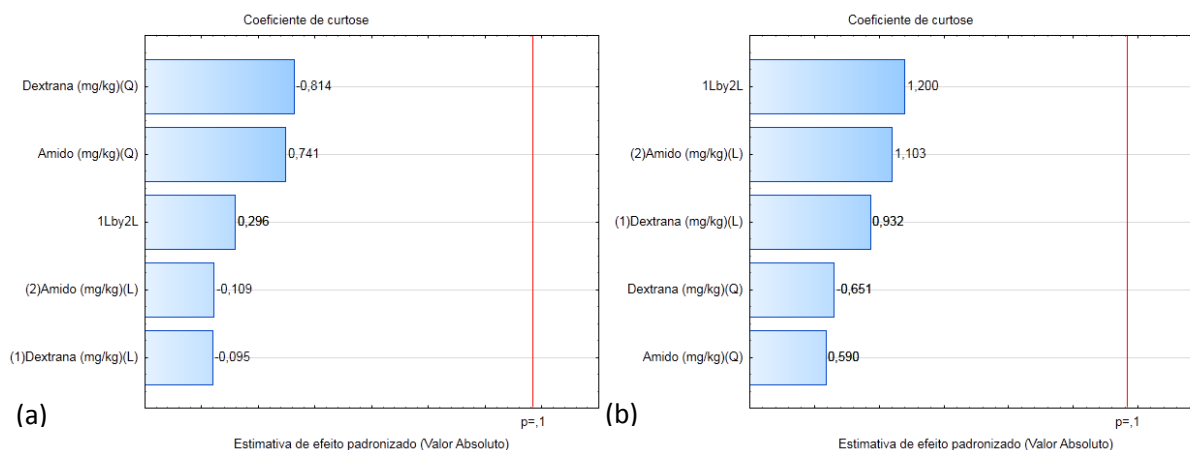
Figura 6. 14 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de curtose, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

Figura 6. 15 - Diagrama de Pareto para a resposta coeficiente de curtose, com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 6. 14 e Figura 6. 15) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que não há efeitos significativos em relação a resposta coeficiente de variação.

Seguem as análises de variância da resposta coeficiente de curtose (Tabela 6. 13, Tabela 6. 14, Tabela 6. 15 e Tabela 6. 16).

Tabela 6. 13 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Curtose				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	0,19	5	0,04	0,529	3,453
Resíduos	0,35	5	0,07		
Falta de ajuste	0,14	3	0,05	0,449	9,162
Erro puro	0,21	2	0,10		
TOTAL	0,54	10			
R ²	0,3460				
% máxima explicável	34,60				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 6. 14 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de Curtose				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	0,19	5	0,04	0,531	3,453
Resíduos	0,35	5	0,07		
Falta de ajuste	0,14	3	0,05	0,447	9,162
Erro puro	0,21	2	0,10		
TOTAL	0,54	10			
R ²	0,3466				
% máxima explicável	34,66				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 13 e Tabela 6. 14,) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 30%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

Tabela 6. 15 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Curtose				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,15	5	0,23	0,766	3,453
Resíduos	1,50	5	0,30		
Falta de ajuste	0,99	3	0,33	1,281	9,162
Erro puro	0,51	2	0,26		
TOTAL	2,65	10			
R ²	0,4337				
% máxima explicável	43,37				

Tabela 6. 16 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de Curtose				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,23	5	0,25	0,8612	3,4530
Resíduos	1,43	5	0,29		
Falta de ajuste	0,91	3	0,30	1,1813	9,1618
Erro puro	0,51	2	0,26		
TOTAL	2,65	10			
R ²	0,46				
% máxima explicável	46,27				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 15 e Tabela 6. 16) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são

menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 40%. Portanto, não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno.

6.3.4. Taxa de nucleação média (dN/dt)

A taxa de nucleação média foi calculada pela equação (2. 96). Seguem os diagramas de pareto, as análises de variância (ANOVA), as superfícies, as curvas de contorno e os modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 6. 16 - Diagrama de Pareto para a resposta taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

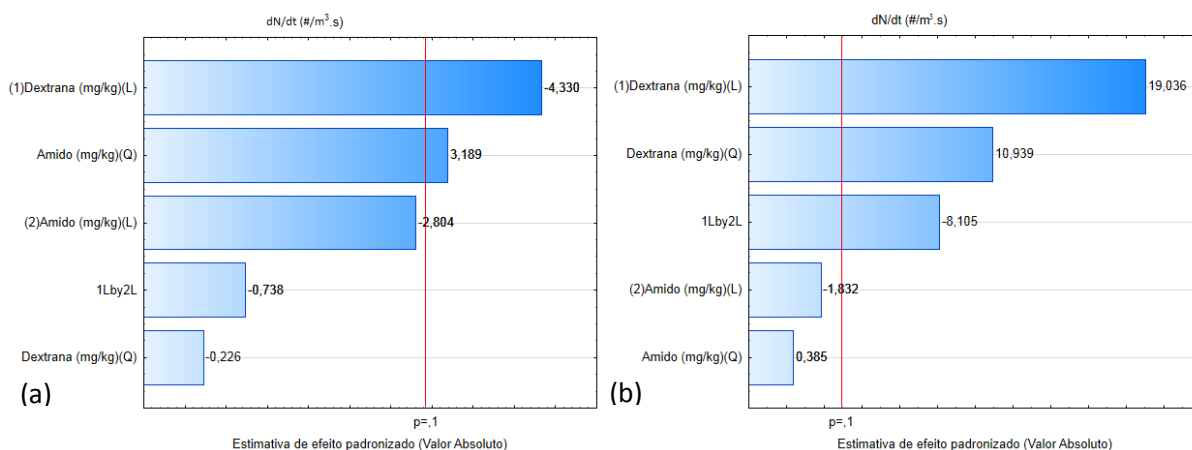
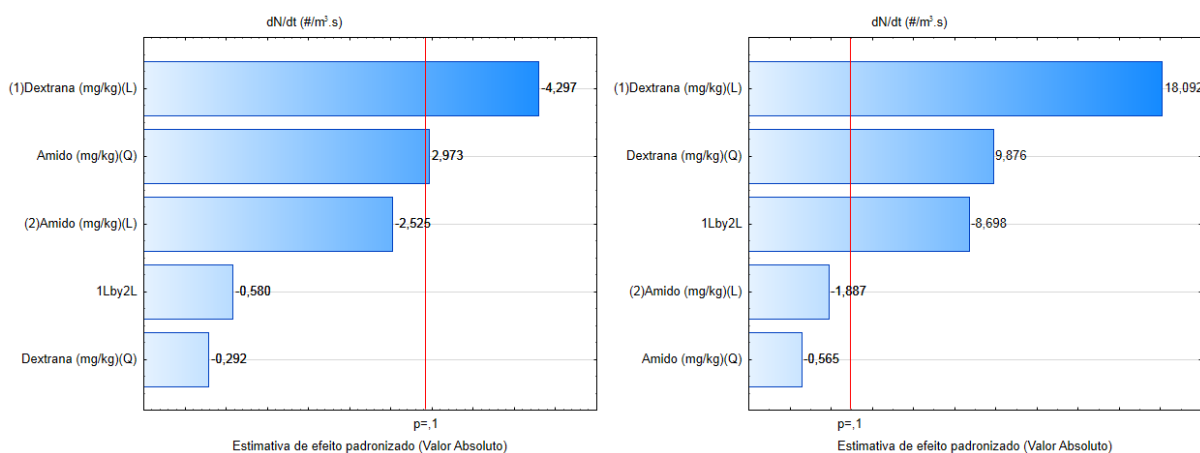


Figura 6. 17 - Diagrama de Pareto para a resposta taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 6. 16 e Figura 6. 17) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente.

Também podem ser observados nas figuras, que os efeitos das contaminações de dextrana e amido são diferentes em cada técnica de cristalização. No resfriamento, os efeitos foram: dextrana linear negativa (L) e amido quadrático positivo (Q). Esses efeitos sugerem que o aumento de dextrana diminui a taxa de nucleação, ao contrário do amido, que após um mínimo de contaminação, a taxa de nucleação passará a aumentar com o aumento do contaminante.

Na evaporação a vácuo os efeitos foram: dextrana linear positivo (L), amido linear negativo (L), dextrana quadrática positiva (Q) e a ação conjunta dos contaminantes dextrana negativa (1L by 2L). Esses efeitos sugerem que o aumento de dextrana, após um mínimo de contaminação, aumenta a taxa de nucleação, no entanto, o aumento do amido e da ação conjunta dos contaminantes diminuem a taxa de nucleação.

Seguem as análises de variância (ANOVA) para a resposta taxa de nucleação média (Tabela 6. 17, Tabela 6. 18, Tabela 6. 19 e Tabela 6. 20).

Tabela 6. 17 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), técnica de cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,492E+11	2	1,246E+11	3,370	3,113
Resíduos	2,958E+11	8	3,698E+10		
Falta de ajuste	2,794E+11	6	4,657E+10	5,672	9,326
Erro puro	1,642E+10	2	8,211E+09		
TOTAL	5,451E+11	10			
R ²	0,4572				
% máxima explicável	45,72				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 6. 18 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,432E+11	2	1,216E+11	3,223	3,113
Resíduos	3,018E+11	8	3,773E+10		
Falta de ajuste	2,854E+11	6	4,757E+10	5,793	9,326
Erro puro	1,642E+10	2	8,211E+09		
TOTAL	5,451E+11	10			
R ²	0,4462				
% máxima explicável	44,62				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 17 e Tabela 6. 18) observa-se que as correlações estão muito baixas para se considerar significativo o modelo da resposta taxa de nucleação média, tanto na análise da matriz do planejamento quanto na análise da matriz real (correlações em torno de 45%). Portanto o que se poderá analisar, nas curvas de contorno e superfície são as tendências, ou seja, apenas análises qualitativas.

Tabela 6. 19 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,168E+11	3	1,056E+11	10,280	3,074
Resíduos	7,190E+10	7	1,027E+10		
Falta de ajuste	7,076E+10	5	1,415E+10	24,856	9,293
Erro puro	1,139E+09	2	5,694E+08		
TOTAL	3,887E+11	10			
R ²	0,8150				
% máxima explicável	81,50				

Tabela 6. 20 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando os efeitos significativos, matriz real.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,909E+11	3	9,697E+10	7,479	3,074
Resíduos	9,076E+10	7	1,297E+10		
Falta de ajuste	8,962E+10	5	1,792E+10	31,482	9,293
Erro puro	1,139E+09	2	5,694E+08		
TOTAL	3,817E+11	10			
R ²	0,7622				
% máxima explicável	76,22				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 19 e Tabela 6. 20) os modelos não podem ser considerados significativos, pois os F calculados (médias quadráticas das faltas de ajuste pelos erros puros) são maiores que os F tabelados.

Seguem as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta velocidade de crescimento aparente do cristal (Figura 6. 18 e Figura 6. 19)

Figura 6. 18 - Superfície e curva de contorno da resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

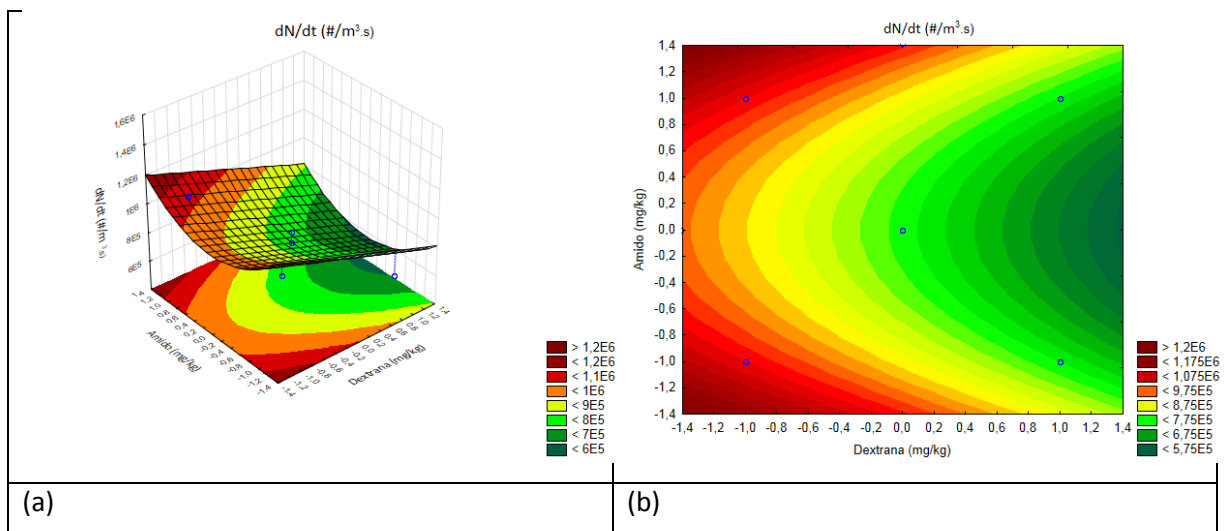
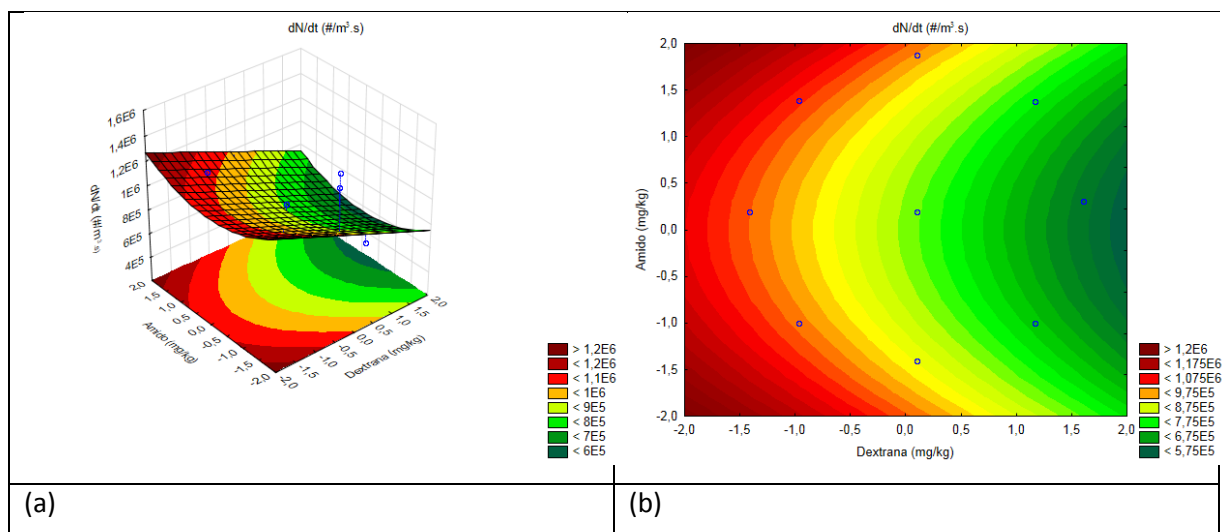


Figura 6. 19 - Superfície e curva de contorno da resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), com $\alpha=0,1$ (a) e (b) cristalização por resfriamento, (c) e (d) cristalização por evaporação a vácuo, efeitos significativos, matriz real.



As Figuras (Figura 6. 18 e Figura 6. 19) apresentam as mesmas tendências, comparando os dados das matrizes do planejamento e a real, em técnicas iguais.

Também pode-se observar que na cristalização por resfriamento, o aumento da dextrana, diminui a taxa de nucleação média, e o efeito do amido quadrático positivo, denota que o amido nas concentrações máximas e mínimas, resulta no aumento no aumento da taxa de nucleação média. Também observa-se que na cristalização por evaporação a vácuo, o aumento de dextrana a partir de 1800 ppm tende a aumentar a taxa de nucleação média, além de ser observado que o amido tem efeito negativo até 1800 ppm aproximadamente, após esse ponto, a taxa de nucleação média tende a aumentar, se não houver dextrana ou valores muito baixos em torno de 100 ppm de dextrana, também há o efeito negativo da ação conjunta de dextrana com amido, que tendem a diminuir a taxa de nucleação média.

6.3.5. Massa de cristais por volume de solução (C_s)

A massa de cristais por volume de solução foi calculada pela equação (2. 94). Seguem os diagramas de pareto e as análises de variância (ANOVA), dos modelos gerados pela matriz do planejamento e pela matriz real.

Figura 6. 20 - Diagrama de Pareto para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz do planejamento.

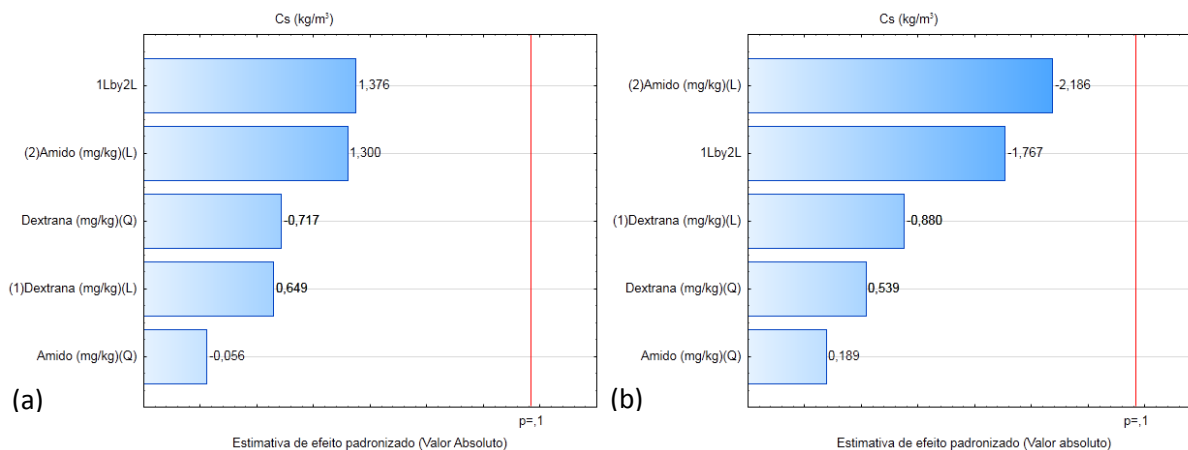
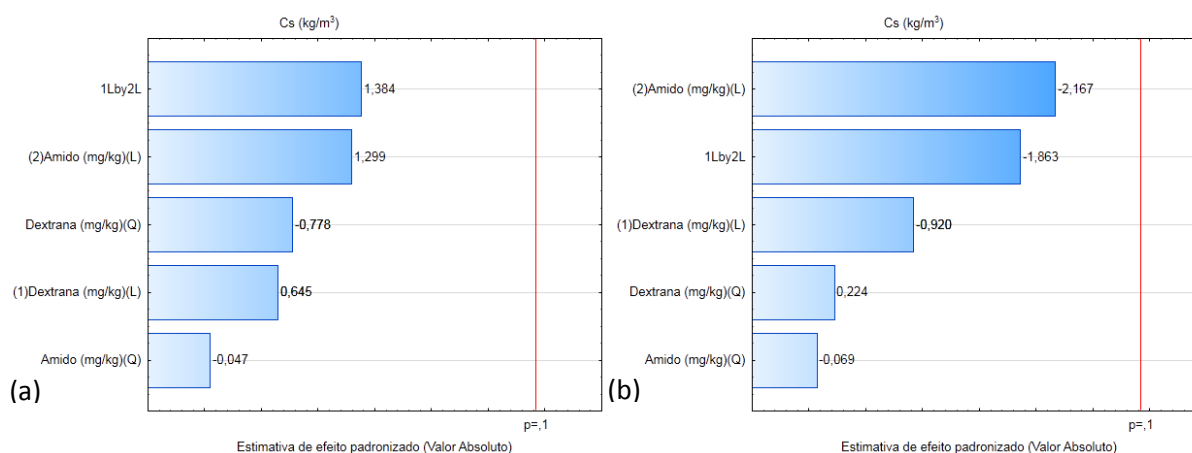


Figura 6. 21 - Diagrama de Pareto para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), com $\alpha=0,1$ (a) cristalização por resfriamento; (b) cristalização por evaporação a vácuo, considerando a matriz real.



Pelas Figuras (Figura 6. 20 e Figura 6. 21) pode-se observar, quando comparadas as mesmas técnicas, que os efeitos calculados com a matriz do planejamento e os calculados com a matriz real, pouco diferem em grandeza e em representatividade, o que sugere que a matriz real se insere no planejamento realizado inicialmente. Também se observa que não há efeitos significativos dos contaminantes em relação a resposta “massa de cristais por volume de solução”. Esse fato sugere que o tempo de cristalização pode ter sido suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio, levando a supersaturação a níveis muito baixos, não influenciando portanto, na massa de cristais obtida por volume de solução.

Martins et al (2009), nos estudos das contaminações de dextrana e amido em soluções de açúcar, verificaram que a solubilidade da solução diminui conforme aumenta-se a quantidade de dextrana. No entanto, esse fato foi observado em contaminações acima de 2000 ppm. Nesse sentido, no presente trabalho, se poderia considerar a não diminuição da solubilidade, o que também justificaria a não influência dos contaminantes na massa de cristais obtida por volume de solução. Seguem as análises de variância (Tabela 6. 21, Tabela 6. 22, Tabela 6. 23 e Tabela 6. 24).

Tabela 6. 21 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C_s)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,56E+03	5	9,11E+02	1,533	3,453
Resíduos	2,97E+03	5	5,94E+02		
Falta de ajuste	9,66E+02	3	3,22E+02	0,321	9,162
Erro puro	2,00E+03	2	1,00E+03		
TOTAL	7,53E+03	10			
R ²	0,6053				
% máxima explicável	60,53				

Onde, SQ = soma quadrática, GL = graus de liberdade, QM = média quadrática.

Tabela 6. 22 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C_s)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,59E+03	5	9,17E+02	1,560	3,453
Resíduos	2,94E+03	5	5,88E+02		
Falta de ajuste	9,35E+02	3	3,12E+02	0,311	9,162
Erro puro	2,00E+03	2	1,00E+03		
TOTAL	7,53E+03	10			
R ²	0,6094				
% máxima explicável	60,94				

Tabela 6. 23 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C_s)				
	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	4,17E+04	5	8,33E+03	1,135	3,453
Resíduos	3,67E+04	5	7,34E+03		
Falta de ajuste	2,74E+04	3	9,14E+03	1,967	9,162
Erro puro	9,29E+03	2	4,65E+03		
TOTAL	7,84E+04	10			
R^2	0,5316				
% máxima explicável	53,16				

Tabela 6. 24 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C_s)				
	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	4,48E+04	5	8,95E+03	1,331	3,453
Resíduos	3,36E+04	5	6,72E+03		
Falta de ajuste	2,43E+04	3	8,11E+03	1,745	9,162
Erro puro	9,29E+03	2	4,65E+03		
TOTAL	7,84E+04	10			
R^2	0,5711				
% máxima explicável	57,11				

Segundo as tabelas (Tabela 6. 21, Tabela 6. 22, Tabela 6. 23 e Tabela 6. 24) observa-se que os modelos não são significativos, pois os F calculados (médias quadráticas da regressão pelos resíduos) são menores que os F tabelados, além de que, as correlações estão muito baixas em torno de 60%. Portanto não foram traçadas as curvas e as superfícies de contorno da resposta “massa de cristais por volume de solução”.

CAPÍTULO 7: Conclusões e sugestões

Foram realizados 22 experimentos de cristalização, sendo 11 de resfriamento controlado e 11 de evaporação a vácuo. Os açúcares obtidos foram submetidos às análises físico-químicas, de microscopia ópticas e granulométricas. Os resultados dessas análises foram tratados no STATISTICA 10 Trial, e discutidos nos capítulos 4, 5 e 6.

Em relação às análises físico-químicas do açúcar, as contaminações de dextrana e amido interferiram diretamente nas respostas: amido, dextrana, cor, floco alcoólico e turbidez, nas duas técnicas de cristalização, no entanto, o resfriamento controlado, nas mesmas condições de contaminação (0 a 2000 ppm), apresentou açúcares com os menores índices, o que manteve o produto nas especificações do mercado. As respostas: cinzas condutimétricas, polarização e resíduo insolúvel não apresentaram significativas variações, para que os efeitos das contaminações pudessem ser identificados na faixa trabalhada de 0 a 2000 ppm.

Os testes de afinação dos açúcares produzidos nas cristalizações, realizados para identificar o posicionamento do amido e da dextrana nos cristais (superfície ou interno), sugerem que os contaminantes encontram-se em maior quantidade (70 a 90%) na parte interna do cristal em relação à superfície. Foram também identificadas diferenças na quantidade de dextrana e amido na superfície dos cristais. A dextrana apresentou-se em maior quantidade em relação ao amido, principalmente nos cristais obtidos na cristalização por evaporação a vácuo (30% na superfície).

Os resultados de aspecto e esfericidade, obtidos nas análises de microscopia óptica, foram avaliados e discutidos no capítulo 5. Em relação a resposta aspecto, a análise estatística do planejamento experimental identificou efeitos significativos dos contaminantes, apenas nos açúcares obtidos nos testes de cristalização por resfriamento. Os efeitos foram do amido e da dextrana em cristais menores (de 1 a 0,5 mm), no entanto, o alongamento dos cristais para o formato “agulha” não foi observado. Para a resposta esfericidade foram observados efeitos mais significativos dos contaminantes, quando os cristais apresentaram tamanhos maiores (peneira 14 – 1,400 mm). No resfriamento, o aumento do amido contribuiu para o aumento da resposta esfericidade, e a ação conjunta para a sua diminuição, resultando “visualmente” em cristais mais arredondados. No cozimento, o aumento da dextrana resultou no aumento da resposta da esfericidade (cristais mais alongados). Outro ponto observado,

nas análises de microscopia óptica, foi a existência de uma relação entre a quantidade de contaminantes, e o aparecimento dos cristais aglomerados.

Os resultados das análises granulométricas demonstraram curvas de frequências relativas, com acúmulo de cristais menores na abertura de 0,5 mm, conforme o aumento de dextrana nos testes. A dextrana apresentou efeitos opostos no crescimento dos cristais do cozimento e do resfriamento. No cozimento, o aumento da dextrana contribuiu na diminuição do tamanho médio e da velocidade de crescimento, ao contrário do observado no resfriamento, onde o aumento de dextrana contribuiu no aumento do tamanho médio e da velocidade de crescimento. No entanto, as maiores velocidades de crescimento foram as observadas no cozimento (média dos ensaios: $G = 3,98 \cdot 10^{-8}$ evaporação a vácuo $> 2,96 \cdot 10^{-8}$ resfriamento). Não foram identificados efeitos significativos dos contaminantes em relação a resposta “massa de cristais por volume de solução”, o que sugere que o tempo de cristalização pode ter sido suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio, levando a supersaturação a níveis muito baixos, não influenciando portanto, na massa de cristais obtida por volume de solução.

O planejamento experimental adotado colaborou na identificação dos agentes amido e dextrana, no aumento ou na diminuição das respostas analisadas, além de sugerir a colaboração do efeito combinado desses na qualidade do açúcar. Em termos de qualidade do produto, a aplicação da técnica de cristalização por resfriamento controlado mostrou-se mais indicada na redução dos contaminantes no açúcar, principalmente em soluções com 2000 ppm de dextrana e amido.

Os modelos das contaminações gerados pelas análises do planejamento, ainda precisam ser melhor desenvolvidos e estudados, para auxiliar no entendimento das contaminações.

Tendo em vista a colheita de cana crua nos próximos anos, e que as contaminações de dextrana e amido poderão ser superiores às encontradas nos xaropes dos processos industriais hoje, o presente trabalho pode contribuir no ajuste do processo industrial em relação a etapa de cristalização, no conhecimento dos contaminantes e de suas ações combinadas, e no entendimento das diferenças na qualidade do produto.

Sugestões

- Realizar os testes de cristalização com as contaminações de amido extraído da cana-de-açúcar, para que os modelos do planejamento possam ser comparados;
- Estudar a modelagem molecular das impurezas no cristal de sacarose;
- Utilizar uma amostra de dextrana com peso molecular maior ou menor que a utilizada, para verificar a interferência dessa nova amostra nas respostas e modelos do planejamento;
- Utilizar o xarope de cana crua nos testes de cristalização, para identificar o perfil de resposta aos contaminantes dextrana e amido.

CAPÍTULO 8: Referências Bibliográficas

ABDEL-RAHMAN, E. A.; SMEJKAL, Q.; SCHICK, R.; EL-SYIAD, S.; KURZ, T. Influence of dextran concentrations and molecular fractions on the rate of sucrose crystallization in pure sucrose solutions. *Journal of food Engineering*, 84, 501-508, 2008.

ALLEN, A. T.; WOOD, R. M.; MC DONALD, M. P. Molecular association in the sucrose-water system. *Sugar Technology Review*, V. 2, p. 165-180, 1974.

AMARAL, G. Relatório de treinamento em Processos Industriais. Documento de circulação interna do Centro de Tecnologia Canavieira. Depositado na Gestão do conhecimento do CTC em 2006.

AQUILANO, D.; FRANCHINI-ANGELA, M.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. *Journal Crystal Growth*. 61; p.369-376, 1983. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. *Sugar technology: beet and cane sugar manufacture*. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 655-659; 1998.

AQUILANO, D.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; SGUALDINO, G. In: MYERSON, A. S.; TOYOKURA, K. (Eds). *Crystallization as a separation process*. American Chemical Society. Washington D. C. p. 72-84, 1990.

AQUINO, F. W. B. Dextranas em açúcares e em aguardentes de cana. Tese apresentada ao instituto de química de São Carlos-USP. 2009.

AQUINO, F. W. B.; FRANCO, D. W. Molecular mass distribution of dextran in Brazilian sugar and insoluble deposits of cachaça. *Food Chemistry*, 114, 1391 – 1395, 2009.

AQUINO, F. W. B.; FRANCO, D. W. DEXTRANAS EM AÇÚCARES DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 1034-1037, 2008.

BEMILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. *Food Chemistry*, edited Owen R. Fenema, 3th ed., p.158-221, 1996.

BENNET, M.C.; FENTIMAN, Y.L. Growth rate of sucrose crystal related to krypton surface area of seed. *Int. Sugar Journal*, V. 71; p. 198-202; 1969.

BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Apostila da disciplina IM-317 do programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica – Unicamp, 2012.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C.C. - *Cane Sugar Handbook*, 12 th Ed, John Wiley & Sons, 1993.

CLARKE, M.A. Dextran in Sugar Factories. Causes and Control II, STAB- Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, Sao Paulo, 48-53. 2000

CLUGSTON, M.J. The new penguin dictionary of science. Penguin Books, London, 1998.

COLE, M.; EGGLESTON, G.; GILBERT, A.; ROSE, I.; ANDRZEJEWSKI, B.; CYR, E. S.; STEWART, D. The presence and implication of soluble, swollen, and insoluble starch at the sugarcane factory and refinery. *International Sugar Journal*; 844 – 851; dezembro de 2013.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2012 – Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: Conab 2012.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Séries Históricas de Área Plantada, Produtividade e Produção, Relativas às Safras 1976/77 a 2014/15 de Grãos, 2001 a 2014 de Café, 2005/06 a 2014/15 de Cana-de-Açúcar. Acesso em 21/10/2014. <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos>, 2014.

COPERSUCAR. Boletim Técnico: Sulfitação - teoria e prática. 2-5. Piracicaba. 1979.

COPERSUCAR. Caderno COPERSUCAR. Trabalho elaborado pela divisão do Centro de Tecnologia COPERSUCAR; Produção DEAC – junho/1984.

COPERSUCAR. Especificações para açúcar e etanol – safra 10/11. São Paulo, 2010.

COSTA, A. K. B. Impacto dos componentes da cana-de-açúcar colhida crua na utilização industrial de açúcar. Trabalho de graduação apresentado ao departamento de Engenharia de Alimentos – Unicamp. 2012.

COSTA NEGRO, M.R.de G. Caracterização da "canjica" - polímero coletado em usinas de açúcar e álcool - e estudo de fatores relacionados a sua formação a partir de gomas produzidas por *Lactobacillus* isolados de caldo de cana-de-açúcar. 115 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira. Acesso em 18/01/2013. <<http://www.ctcanavieira.com.br/nossahistoria.html>>, 2013.

CUDDIHY, J. A. PORRO, M.E.; RAIH, J.S. The presence of total polysaccharides in sugar production and methods of reducing their negative effects. *Journal American Society of Sugarcane Technologists*, Vol. 21, 73-91. 2001.

CUDDIHY, J. A.; PORRO, M.E.; RAUH, J.S.- The presence of total polysaccharides in sugar production and methods for reducing their negative effects. www.midlandresearchlabsinc.com, 2006.

CULTIVAR. Impactos ambientais das queimadas de cana-de-açúcar. Acesso em 05/02/2013. <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/artigos/artigos.php?id=983>>. 2013.

DEDINI, Indústrias de base. Sistema de extração de caldo: Moenda ou Difusor. Apresentação realizada no SIMTEC – Simpósio Internacional e Mostra de Tecnologia e Energia Canavieira. Acesso em 12/02/2013. <<http://www.simtec.com.br/Web/port/palestras/2011/16.06/Jos%C3%A9%20Luiz%20Oliv%C3%A9rio.pdf>>. 2011.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência rural*, v 39, n 3, mai – jun de 2009.

DERENZO, S. Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório. Dissertação de Mestrado; PPG – EQ/USP, São Paulo, 1994.

DIAS, J. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve Faro, 2004.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. Cana-de-açúcar. Instituto Agrônomo de Campinas, 2008.

DOHERTY, W. O. S.; WRIGHT, P. G. Laboratory studies of the partitioning of impurities in sugar crystals. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, 23: 330-336, 2001.

Edye, L. A. (2004). Sugar quality in soft drink manufacture: The acid beverage flock problem. In F. Shahidi, A. M. Spanier, Chi-Tang Ho, & T. Braggins (Eds.), *Quality of fresh and processed foods. Advances in experimental medicine and biology* (Vol. 542, pp. 317–326). New York: Kluwer Academic/Plenium Publishers.

EGGLESTON, G; MONGE, A.; PEPPERMAN, A. Preheating and Incubation of Cane Juice Prior to Liming: A Comparison of Intermediate and Cold Lime Clarification. *J. Agric. Food Chem*, 50, 484-490. Louisiana, 2002.

FARIA, N.; PONS, M. N.; AZEVEDO, S. A.; ROCHA, F. A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. *Powder Technology*, 133, 54-67, 2003.

FIGUEIRA, J. A. Determinação e caracterização de amido em cana-de-açúcar e adequação de metodologia para determinação de a-amilase em açúcar bruto. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Ciências dos Alimentos – Unicamp. 2009.

FILHO, M.G.R.; NETO, A.F.L; WENDEL, F.; AQUINO, F; PLEPIS, A.M.G. Quantificação de dextranas em açúcares e em cachaças. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1115-1118, 2007.

GARCIA, W. T. Curso gerencial de tecnologia sucroenergética – Controle de Qualidade. 2012.

GODSHALL, M. A.; VERCELLOTTI, J. R.; TRICHE, R. Effect of macromolecules on sugar processing: comparison of cane and beet sugar. Sugar Processing Research Institute, 2002.

GRIMSEY, I. M.; HARRINGTON, T. M. The information of inclusions in sucrose crystal. *International Sugar Journal*; V. 96 (1152), 504-514; 1994.

GUIMARÃES, L.; SUSANA, S.; BENTO, L. S. M.; ROCHA, F. Investigation of crystal growth in laboratory fluidized bed. *International Sugar Journal*. V. 97 (1157); p. 199-204, 1994.

HAMERSKI, F. Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, 148 f, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.

HISTÓRIA BRASILEIRA. Ciclo da cana-de-açúcar. Acesso em 05/02/2013. <<http://www.historiabrasileira.com/brasil-colonia/ciclo-da-cana-de-acucar/>>. 2013.

HONIG, P. Principle of sugar technology, vol.1, vol.2, vol.3; Elsevier Publishing Company. New York, 1963.

HOOK, V.W. A. In HONIG, P. Principle of sugar technology. vol. 2; Elsevier Amsterdam, 176, 1959.

HUGOT, E. Manual da engenharia açucareira. Mestre Jou, vol I e II, 1969.

IMRIE, F. K. E., & TILBURY, H. R. Polysaccharides in sugar cane and its products. *Sugar Technology Review*, 1, 291–361. (1972).

JESUS, C. D. F.; Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em usinas industriais, Doutorado, PPG-EQ, junho 2004.

KHADDOUR, I.; FERREIRA, A.; BENTO, L.; ROCHA, F. Sucrose crystal growth in the presence of dextran of different molecular weights. *Journal of Crystal Growth*, 355, 17-25, 2012.

KITCHEN, R.A. Polysaccharides of sugarcane and their effects on sugar manufacture. In: *Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane*. 208-235. Elsevier Science Publishers. Amsterdam, 1988.

KRAUS, J.; NÝVLT, J. Crystallization of anhydrous glucose III: Shape factors and growth rate of crystal. *Zuckerind*; V. 119(4), p. 298-303, 1994.

LIONNET, G. R. E. An interfacial model for the transfer of impurities into the sucrose crystal. *Institution of Chemical Engineers*, vol 76, part A, October 1998.

MACEDO, R. M. P. R. Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas. Tese submetida a Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2007.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Acesso em 21/10/2014. <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>; 2014.

MANTELATTO, P.E. Estudo da cinética da cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; ACCORSI, C. A.; AQUILANO, D.; RUBBO, M. *Journal Crystal Growth*. V. 62; p. 602-695; 1983.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; AQUILANO, D.; RUBBO, M. Investigation on industrial factors decreasing sugar crystal colour. *Zuckerindustry*. V. 111, nº7, p. 643-648, 1986.

MANTOVANI, G.; VACCARI, G. Cooling crystallization of thick and raw juices, University of Ferrara, ISSCT Congress 21. Proceedings Bangkok, mar.5-14, 1992

MAURANDI, V.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. Sucrose crystal growth activation energies. *Zuckerind*. V. 109(8), p. 734-739, 1984.

MARTINS, P. M.; ROCHA, F. A.; REIN, P. The influence of impurities on the crystal growth kinetics according to a competitive adsorption model. *Crystal Growth & Design*, vol. 6, no. 12, 2814-2821, 2006.

MARTINS, P. M.; FERREIRA, A.; POLANCO, S.; ROCHA, F.; DAMAS, A. M.; REIN, P. Unsteady-state transfer of impurities during crystal growth of sucrose in sugarcane solutions. *Journal of crystal growth*, 311, 3841-3848, 2009.

MATHLOUTHI, M.; KASPRZY, P. Sugar technology, Review; 11, 209-287, 1984. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. Sugar technology: beet and cane sugar manufacture. Dr. Albert Bartens; Berlin, p. 649-650, 1998.

MERHEB, G. A. Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

MERHEB, G. A.; OLIVEIRA, N.; COSTA, A. K. B.; SHINTAKU, A.; SOUZA, P. F.; GARCIA, W. Impacto da cana crua na produção de açúcar. Relatório técnico depositado na Gestão do conhecimento do CTC. Circulação restrita. 2011.

MERHEB, G. A. Produção de Açúcar. Minicurso apresentado na XVI Semana da Química da UNIMEP (Campus Piracicaba), 2011.

MONTGOMERY, D.C., "Design and Analysis of Experiments", 3ª edição, John Wiley and Sons, 1.991.

MOREL DU BOIL, P.G. Refined sugar and floc formation. A survey of the literature. Int. Sugar Journal, 99, 310-312, 314. 1997.

MULLIN, J. W. Crystallization. 3ª ed. Butterworth; London, 1972 a.

MULLIN, J. W.; ibid, p.10;1972 b.

MULLIN, J. W.; ibid, p.161; 1972 c.

MULLIN, J. W.; NÝVLT, J. Chem. Eng. Sci. V. 26 (3); 369; 1971.

MYERSON, A. S. Handbook of industrial crystallization. 2ª edição, Butterworth Heinemann, 2002.

NEELY, W. B. Dextran: structure and synthesis. Adv. Carbohyd. Chem., 15, 341-369, 1960.

NEELY, W. B.; NOTT, J. Dextranucrase, an induced enzyme from *Leuconostoc Mesenteroides*. Biochem., 1, 1136-1140, 1962.

NETO, P. L. O. C. Estatística. Editora Edgard Blucher Ltda. 2ª edição. 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Editora Unicamp. 2002.

NEVES, J. L. M. Avaliação de perdas invisíveis em colhedoras de cana-de-açúcar picada e alternativas para sua redução. Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp, 2003.

NÝVLT, J., SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. The kinetics of industrial crystallization. Academia Prague, 1985.

NÝVLT, J. Design of crystallizers. CRC Press, Inc. 1992.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. *Cristalização*. Edufscar, São Carlos, 2001.

OLIVEIRA, A.; RINALDI, D. A.; TAMANINI, C; VOLL, C. E.; HAULY, M. C. O. Fatores que interferem na produção de dextrana por microorganismos contaminantes da cana-de-açúcar. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológica*, v. 23, n. 1, p. 99-104, dez. 2002.

OLIVEIRA, D. T.; ESQUIAVETO M. M. M.; SILVA JÚNIOR, J. F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 27,99-102. Campinas, 2007.

PAES, L. A. D. Impurezas e Qualidade de cana-de-açúcar. Acesso em 20/11/2014. <<http://stab.org.br/impurezas/Luiz.pdf>>. 2011.

PARK, Y. K.; MARTENS, I.S.H.; SATO, H.H. Enzymatic removal of starch from sugarcane juice during sugarcane processing. *Process Biochemistry*, 57-59. 1985

PARK, Y.K.; SATO, H.H. - Fungal invertase as an aid for fermentation of cane molasses into ethanol, *Appl. Environ Microbiol*, v.44, p.988-989, 1982.

Paulino, O. F. T. Apresentação sobre Produção de Açúcar. Curso de Pós-graduação. Gestão do Setor sucroalcooleiro. Centro de ciências agrárias, UFSCAR. 2003.

PECEGE. Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no brasil: fechamento da safra 2010/2011. *Pecege/Esalq/USP*, setembro de 2011.

POEL, P. W. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. *Sugar technology: beet and cane sugar manufacture*. Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. *Cristalização*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC). Disponível em: <http://vega.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=42&Itemid=159>. Acesso em 07 de março de 2009.

PROMRAKSA, A.; FLOOD, A. E.; SCHNEIDER, P. A. Measurement and analysis of dextran partition coefficient in sucrose crystallization. *Journal of crystal growth*, 311, 3667-3673, 2009.

QUEIROZ, J. H. Contribuição ao estudo da Produção de Dextrana-Sacarase por *Leuconostoc Mesenteroides*. Tese de doutorado apresentada ao departamento da FEAA-Unicamp. 1987.

RAVNO, A. B.; PURCHASE, B. S. Dealing with dextran in the south African sugar industry. *Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.*, 79, 28-47, 2005.

RODITI, I. *Dicionário Houaiss de Física*. 1ª ed., Editora Objetiva, Rio de Janeiro; 2005.

Rodrigues-Filho, M. G., Leite Neto, A. F., Aquino, F. W. B., Plepis, A. M. G., Rodrigues Filho, U. P., & Franco, D. W. (2007). Quantificação de Dextranas em Açúcares e em Cachaças. *Química Nova*, 30(5), 1115–1118.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. Planejamento de experimentos & Otimização de Processos. Editora Cárita. FEA/UNICAMP. 2009.

SANGWAL, K. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 36, 163, 1998^a.

SANGWAL, K. *Journal of Crystal Growth*, 192, 200, 1998^b.

SANGWAL, K. *Additives and Crystallization Process*. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.

SANTOS, F.; BORÉM, A. *Cana-de-açúcar – do plantio à colheita*. Editora Viçosa, MG:2013.

SCHOONEES, B.M. – Starch hydrolysis using a-amilase: A laboratory evaluation using response surface methodology, *International Sugar Journal*, v. 57, nº1286, 2006.

SGUALDINO, G.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G. The CCC System of Continuous Cooling Crystallization. *Int. Sugar J.*, V. 90, nº 1079, 1988.

SISTEMA GALILEU DE EDUCAÇÃO ESTATÍSTICA. Tópico: Função Gama. Acesso em 29/08/2014. <http://www.galileu.esalq.usp.br/mostra_topico.php?cod=313>, 2014.

SCHMIDT, L. A repartição de benefícios decorrentes do acesso a diversidade biológica e ao conhecimento tradicional associado no âmbito da Convenção sobre Diversidade Biológica – CDB, da Organização Mundial de Propriedade Intelectual – OMPI e da Organização Mundial de Comércio – OMC. Tese de doutorado. Universidade de Brasília. 2009.

SMYTHE, B. M. *Sugar Technology Rev.* 1; 191-231, 1971. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. *Sugar technology: beet and cane sugar manufacture*, Dr. Albert Bartens; Berlim, 1998.

SOUZA, Karina A. F.D; NEVES, Valdir A.: *Reação com iodo*. Disponível em: http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm. Acesso em 08 de janeiro de 2014.

STRANSKI, I. N.; KAISCHEW, R. Z. *Phys. Chem. (B)* 26, 81; 114-312; 1934. *Sugar Technology Review*, 6; p. 117-129; 1978/1979. In: POEL, P. H. V. D.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. *Sugar technology: beet and cane sugar manufacture*. Dr. Albert Bartens; Berlim, p. 652-653, 1998.

TSANG, W.S.C.; CLARKE, M.A. *Chemistry of sugar in food processing*. Chapter 18. In: *Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane*. 208-235. Elsevier Science Publishers. Amsterdam, 1988.

UDOP. A História da Cana-de-açúcar - Da Antiguidade aos Dias Atuais. Acesso em 05/02/2013. <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=993#nc>>. 2013

UNICA. Mapa da produção. Acesso em 11/11/2014. <http://www.unica.com.br/mapa-da-producao/>.2014

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. Cooling crystallization of raw juice: Results of the second year's pilot plant experimentation. *Int. Sugar J.* V. 95, nº1138, p. 381-390, 1993^a.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. Cooling crystallization of raw juice: Determination of sucrose solubility. *Zuckerind.* V. 118, nº10, p. 780-784, 1993^b.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F. A pilot plant for continuous crystallization from raw juice. *Int. Sugar J.*, V. 97, nº1157, p. 209-218, 1995.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G.; SGUALDINO, G.; ANDREOLI, F.; VALLINI, G. Continuous counter-current concentration and cooling crystallization of raw juice. *Zuckerind.* V. 121, nº10, 802 – 806, 1996.

VACCARI, G.; SGUALDINO, G.; TAMBURINI, E.; PEZZI, G.; CITTERIO, P.; VERARDI, P.; URBANIEC, K. New eco-friendly proposal for the crystallization of beet raw juice. *Journal of Cleaner Production*, V. 13, p. 1447-1460, 2005.

VANE, W.G. Los problemas que seguem con La presencia del dextran en los productos azucareros. *Saugar y Azucar*, p.134, 1981.

VAN ROSMALEN, G. M.; VAN DER HEIJDEN, A. E. *Science and Technology of Crystal Growth*. Van der Eerden, J.P. and Bruinsma, O.S. L.; Eds. Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, 1995.

VIGNES, E.C. - Notes on Cane Starch and its Determinations. *Proc 15 th Congress of ISSCT*, v. 3, p.1288-1295, 1974.

WALLY, A. P; PESTANA, V. R.; PIGNOL, M.; LEITÃO, A. Balas de goma com diferentes agentes emulsificantes. XV Congresso de Iniciação Científica e VII Encontro de Pós-Graduação. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2006.

WRIGHT, P. G. Modelling the incorporation of impurities into sugar crystals. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, vol.24, 2002.

GLOSSÁRIO

Açúcar

Sólido cristalino, orgânico, constituído basicamente por cristais de sacarose, envolvidos, ou não, por película de mel de alta pureza.

Açúcares redutores

Substâncias redutoras da cana-de-açúcar e seus produtos, constituídas principalmente por glicose e frutose, que têm a propriedade de reduzir o cobre em solução cúprica (Licor de Fehling) e calculadas como açúcar invertido.

Bagaço

Resíduo da cana após a moagem em um terno ou em um conjunto de ternos. Os bagaços são chamados sucessivamente por bagaço do 1º terno, 2º terno, etc. O bagaço do último terno também é chamado de bagaço final ou simplesmente bagaço.

Brix

Porcentagem em massa de sólidos solúveis contida em uma solução de sacarose quimicamente pura.

Brix refratométrico

Unidade da escala de um refratômetro que, através do índice de refração da luz, expressa a porcentagem em massa dos sólidos dissolvidos em uma solução açucarada a 20°C.

Caldo misto

Caldo obtido no processo de extração e enviado para a fabricação.

Caldo sulfitado

Caldo que contém certa quantidade de anidrido sulfuroso integrado ao caldo misto, após passagem pela coluna de sulfitação.

Caldo clarificado

Caldo de cana-de-açúcar resultante do processo de clarificação.

Caldo filtrado

Caldo obtido nos filtros como resultado da filtração do lodo.

Cinzas condutimétricas

Teor de sais solúveis ionizados presentes em uma solução açucarada, medido através de condutividade elétrica.

Embebição

Processo no qual a água ou caldo é aplicado ao bagaço em benefício da extração.

Lodo

Fração pesada obtida da decantação do caldo, constituída de material insolúvel sedimentado.

Magma

Mistura de açúcar com xarope, caldo clarificado, água ou mel, para ser usada como pé de cozimento.

Massa cozida

Produto resultante da concentração de xarope ou mel constituído de cristais de açúcar envoltos no mel-mãe.

Mel

Solução resultante da centrifugação da massa cozida.

Mel final ou melaço

Mel obtido da massa cozida final e do qual não se retira mais açúcar.

Pol

Porcentagem em massa de sacarose aparente, contida em uma solução açucarada de peso normal, determinada pelo desvio provocado pela solução no plano de vibração da luz polarizada.

Pureza

Relação entre a porcentagem em massa de sacarose e a de sólidos solúveis contidos em uma solução açucarada.

Pureza aparente refratométrica

Relação entre a pol e o Brix refratométrico, expressa em porcentagem.

Pureza real

Relação entre a sacarose e os sólidos totais, expressa em porcentagem.

Sacarose

Dissacarídeo da família doscarboidratos, dextrógiro, não redutor, de forma cristalina definida, oticamente ativo, com rotação específica $[\alpha]_D^{20} = +66,53^\circ$ e fórmula geral $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Semente para granagem

Suspensão em álcool de partículas de açúcar moído, utilizada para granagem.

Sólidos insolúveis

Porcentagem em peso de sólidos não dissolvidos contidos em uma solução e removíveis por processos químicos ou físicos.

Sólidos totais (ou matéria seca)

Material remanescente após secagem do produto examinado até massa constante sob condições tais que não haja alterações químicas, expresso em porcentagem.

Torta

Resíduo obtido da filtração do lodo dos decantadores.

Xarope

Material resultante da evaporação parcial do caldo de cana clarificado de concentração aproximada de 65 °Brix.

ANEXO I – ANOVAS das respostas dos experimentos de cristalização

A. Análises Físico-Químicas

A. 1. Amido residual

Tabela anexo I_1 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	277167,04	5	55433,41	63,578	3,453
Resíduos	4359,50	5	871,90		
Falta de ajuste	3066,83	3	1022,28	1,582	9,162
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	281526,55	10			
R ²	0,9845				
% máxima explicável	98,45				

Tabela anexo I_2 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	278626,41	5	55725,28	96,074	3,453
Resíduos	2900,13	5	580,03		
Falta de ajuste	1607,47	3	535,82	0,829	9,162
Erro puro	1292,67	2	646,33		
TOTAL	281526,55	10			
R ²	0,9897				
% máxima explicável	98,97				

Tabela anexo I_3 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	977139,00	5	195427,80	31,801	3,453
Resíduos	30727,00	5	6145,40		
Falta de ajuste	19625,00	3	6541,67	1,178	9,162
Erro puro	11102,00	2	5551,00		
TOTAL	1007866,00	10			
R ²	0,9695				
% máxima explicável	96,95				

Tabela anexo I_4 - ANOVA para a resposta amido residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Amido residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	984271,42	5	196854,28	41,7157	3,4530
Resíduos	23594,76	5	4718,95		
Falta de ajuste	12492,76	3	4164,25	0,7502	9,1618
Erro puro	11102,00	2	5551,00		
TOTAL	1007866,18	10			
R ²	0,9766				
% máxima explicável	97,66				

A. 2. Dextrana residual

Tabela anexo I_5 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	19590,37	5	3918,07	16,142	3,453
Resíduos	1213,63	5	242,73		
Falta de ajuste	479,63	3	159,88	0,436	9,162
Erro puro	734,00	2	367,00		
TOTAL	20804,00	10			
R ²	0,9417				
% máxima explicável	94,17				

Tabela anexo I_6 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	19575,20	5	3915,04	15,930	3,453
Resíduos	1228,80	5	245,76		
Falta de ajuste	494,80	3	164,93	0,449	9,162
Erro puro	734,00	2	367,00		
TOTAL	20804,00	10			
R ²	0,9409				
% máxima explicável	94,09				

Tabela anexo I_7 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	306899,01	5	61379,80	10,677	3,453
Resíduos	28742,99	5	5748,60		
Falta de ajuste	25278,32	3	8426,11	4,864	9,162
Erro puro	3464,67	2	1732,33		
TOTAL	335642,00	10			
R ²	0,9144				
% máxima explicável	91,44				

Tabela anexo I_8 - ANOVA para a resposta dextrana residual, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Dextrana residual				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	317912,80	5	63582,56	17,932	3,453
Resíduos	17729,20	5	3545,84		
Falta de ajuste	14264,53	3	4754,84	2,745	9,162
Erro puro	3464,67	2	1732,33		
TOTAL	335642,00	10			
R ²	0,9472				
% máxima explicável	94,72				

A. 3. Cinzas condutimétricas

Tabela anexo I_9 - ANOVA para as cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,00E-06	5	2,00E-07	0,333	3,453
Resíduos	3,00E-06	5	6,00E-07		
Falta de ajuste	2,00E-06	3	6,67E-07	1,333	9,162
Erro puro	1,00E-06	2	5,00E-07		
TOTAL	4,00E-06	10			
R ²	0,25				
% máxima explicável	25,00				

Tabela anexo I_ 10 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	9,04E-07	5	1,81E-07	0,331	3,453
Resíduos	2,73E-06	5	5,47E-07		
Falta de ajuste	2,07E-06	3	6,89E-07	2,066	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	3,64E-06	10			
R ²	0,25				
% máxima explicável	24,85				

Tabela anexo I_ 11 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,56E-06	5	3,12E-07	1,338	3,453
Resíduos	1,17E-06	5	2,33E-07		
Falta de ajuste	5,00E-07	3	1,67E-07	0,500	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	2,73E-06	10			
R ²	0,5722				
% máxima explicável	57,22				

Tabela anexo I_ 12 - ANOVA para cinzas condutimétricas, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Cinzas condutimétricas				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,51E-06	5	3,03E-07	1,247	3,453
Resíduos	1,21E-06	5	2,43E-07		
Falta de ajuste	5,47E-07	3	1,82E-07	0,547	9,162
Erro puro	6,67E-07	2	3,33E-07		
TOTAL	2,73E-06	10			
R ²	0,55				
% máxima explicável	55,50				

A. 4. Cor

Tabela anexo I_13 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,82	5	1,76	0,195	3,453
Resíduos	45,18	5	9,04		
Falta de ajuste	37,18	3	12,39	3,099	9,162
Erro puro	8,00	2	4,00		
TOTAL	54,00	10			
R ²	0,1633				
% máxima explicável	16,33				

Tabela anexo I_14 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,12	5	1,62	0,177	3,453
Resíduos	45,88	5	9,18		
Falta de ajuste	37,88	3	12,63	3,156	9,162
Erro puro	8,00	2	4,00		
TOTAL	54,00	10			
R ²	0,15				
% máxima explicável	15,04				

Tabela anexo I_15 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	359,59	5	71,92	2,712	3,453
Resíduos	132,60	5	26,52		
Falta de ajuste	83,93	3	27,98	1,150	9,162
Erro puro	48,67	2	24,33		
TOTAL	492,18	10			
R ²	0,7306				
% máxima explicável	73,06				

Tabela anexo I_16 - ANOVA para a resposta cor, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Cor				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	354,40	5	70,88	2,572	3,453
Resíduos	137,78	5	27,56		
Falta de ajuste	89,11	3	29,70	1,221	9,162
Erro puro	48,67	2	24,33		
TOTAL	492,18	10			
R ²	0,7201				
% máxima explicável	72,01				

A. 5. Floco Alcoólico

Tabela anexo I_17 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,89E-04	5	3,78E-05	3,734	3,453
Resíduos	5,06E-05	5	1,01E-05		
Falta de ajuste	2,60E-05	3	8,65E-06	0,701	9,162
Erro puro	2,47E-05	2	1,23E-05		
TOTAL	2,40E-04	10			
R ²	0,7888				
% máxima explicável	78,88				

Tabela anexo I_18 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,89E-04	5	3,77E-05	3,698	3,453
Resíduos	5,10E-05	5	1,02E-05		
Falta de ajuste	2,63E-05	3	8,78E-06	0,712	9,162
Erro puro	2,47E-05	2	1,23E-05		
TOTAL	2,40E-04	10			
R ²	0,7871				
% máxima explicável	78,71				

Tabela anexo I_19 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Floco Alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	6,93E-03	5	1,39E-03	4,062	3,453
Resíduos	1,71E-03	5	3,41E-04		
Falta de ajuste	1,66E-03	3	5,52E-04	21,787	9,162
Erro puro	5,07E-05	2	2,53E-05		
TOTAL	8,64E-03	10			
R ²	0,8025				
% máxima explicável	80,25				

Tabela anexo I_20 - ANOVA para a resposta floco alcoólico, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Floco alcoólico				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	7,44E-03	5	1,49E-03	6,217	3,453
Resíduos	1,20E-03	5	2,39E-04		
Falta de ajuste	1,15E-03	3	3,82E-04	15,084	9,162
Erro puro	5,07E-05	2	2,53E-05		
TOTAL	8,64E-03	10			
R ²	0,8614				
% máxima explicável	86,14				

A. 6. Polarização

Tabela anexo I_21 - ANOVA para a resposta polarização, técnica de cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,168E-03	5	2,336E-04	1,700	3,453
Resíduos	6,870E-04	5	1,374E-04		
Falta de ajuste	4,870E-04	3	1,623E-04	1,623	9,162
Erro puro	2,000E-04	2	1,000E-04		
TOTAL	1,855E-03	10			
R ²	0,6296				
% máxima explicável	62,96				

Tabela anexo I_ 22 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,19E-03	5	2,38E-04	1,795	3,453
Resíduos	6,63E-04	5	1,33E-04		
Falta de ajuste	4,63E-04	3	1,54E-04	1,545	9,162
Erro puro	2,00E-04	2	1,00E-04		
TOTAL	1,85E-03	10			
R ²	0,6423				
% máxima explicável	64,23				

Tabela anexo I_ 23 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,10E-03	5	4,19E-04	0,832	3,453
Resíduos	2,52E-03	5	5,04E-04		
Falta de ajuste	2,25E-03	3	7,52E-04	5,637	9,162
Erro puro	2,67E-04	2	1,33E-04		
TOTAL	4,62E-03	10			
R ²	0,4540				
% máxima explicável	45,40				

Tabela anexo I_ 24 - ANOVA para a resposta polarização, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Polarização				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,14E-03	5	4,29E-04	0,866	3,453
Resíduos	2,48E-03	5	4,95E-04		
Falta de ajuste	2,21E-03	3	7,36E-04	5,521	9,162
Erro puro	2,67E-04	2	1,33E-04		
TOTAL	4,62E-03	10			
R ²	0,4640				
% máxima explicável	46,40				

A. 7. Resíduo Insolúvel

Tabela anexo I_ 25 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Resíduo Insolúvel				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,03	5	0,21	0,674	3,453
Resíduos	1,52	5	0,30		
Falta de ajuste	0,85	3	0,28	0,854	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,55	10			
R ²	0,4028				
% máxima explicável	40,28				

Tabela anexo I_ 26 - ANOVA para a resposta resíduo insolúvel, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Resíduo Insolúvel				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,01	5	0,20	0,659	3,453
Resíduos	1,53	5	0,31		
Falta de ajuste	0,87	3	0,29	0,867	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,55	10			
R ²	0,3973				
% máxima explicável	39,73				

A. 8. Turbidez

Tabela anexo I_ 27 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,37	5	0,27	1,683	3,453
Resíduos	0,81	5	0,16		
Falta de ajuste	0,15	3	0,05	0,146	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,18	10			
R ²	0,6273				
% máxima explicável	62,73				

Tabela anexo I_ 28 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,36	5	0,27	1,646	3,453
Resíduos	0,82	5	0,16		
Falta de ajuste	0,16	3	0,05	0,158	9,162
Erro puro	0,67	2	0,33		
TOTAL	2,18	10			
R ²	0,6220				
% máxima explicável	62,20				

Tabela anexo I_ 29 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	228,15	5	45,63	10,991	3,453
Resíduos	20,76	5	4,15		
Falta de ajuste	18,76	3	6,25	6,253	9,162
Erro puro	2,00	2	1,00		
TOTAL	248,91	10			
R ²	0,9166				
% máxima explicável	91,66				

Tabela anexo I_ 30 - ANOVA para a resposta turbidez, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Turbidez				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	233,76	5	46,75	15,427	3,453
Resíduos	15,15	5	3,03		
Falta de ajuste	13,15	3	4,38	4,384	9,162
Erro puro	2,00	2	1,00		
TOTAL	248,91	10			
R ²	0,9391				
% máxima explicável	93,91				

B. Análises Granulométricas

B. 1. Tamanho médio (Lm)

Tabela anexo I_ 31 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,36E-02	5	4,73E-03	1,748	3,453
Resíduos	1,35E-02	5	2,70E-03		
Falta de ajuste	1,22E-02	3	4,08E-03	6,353	9,162
Erro puro	1,28E-03	2	6,42E-04		
TOTAL	3,71E-02	10			
R ²	0,6361				
% máxima explicável	63,61				

Tabela anexo I_ 32 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,25E-02	5	4,50E-03	1,533	3,453
Resíduos	1,47E-02	5	2,93E-03		
Falta de ajuste	1,34E-02	3	4,46E-03	6,951	9,162
Erro puro	1,28E-03	2	6,42E-04		
TOTAL	3,71E-02	10			
R ²	0,6052				
% máxima explicável	60,52				

Tabela anexo I_ 33 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,24E-01	5	2,48E-02	19,882	3,453
Resíduos	6,24E-03	5	1,25E-03		
Falta de ajuste	2,92E-04	3	9,73E-05	0,033	9,162
Erro puro	5,95E-03	2	2,97E-03		
TOTAL	1,30E-01	10			
R ²	0,9521				
% máxima explicável	95,21				

Tabela anexo I_34 - ANOVA para a resposta tamanho médio, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Tamanho médio				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,24E-01	5	2,47E-02	18,521	3,453
Resíduos	6,67E-03	5	1,33E-03		
Falta de ajuste	7,27E-04	3	2,42E-04	0,081	9,162
Erro puro	5,95E-03	2	2,97E-03		
TOTAL	1,30E-01	10			
R ²	0,9488				
% máxima explicável	94,88				

B. 2. Coeficiente de variação (C.V.)

Tabela anexo I_35 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	54,92	5	10,98	0,703	3,453
Resíduos	78,16	5	15,63		
Falta de ajuste	21,49	3	7,16	0,253	9,162
Erro puro	56,67	2	28,33		
TOTAL	133,08	10			
R ²	0,4127				
% máxima explicável	41,27				

Tabela anexo I_36 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por resfriamento, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	54,31	5	10,86	0,689	3,453
Resíduos	78,77	5	15,75		
Falta de ajuste	22,10	3	7,37	0,260	9,162
Erro puro	56,67	2	28,33		
TOTAL	133,08	10			
R ²	0,4081				
% máxima explicável	40,81				

Tabela anexo I_ 37 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	115,83	5	23,17	0,947	3,453
Resíduos	122,33	5	24,47		
Falta de ajuste	69,64	3	23,21	0,881	9,162
Erro puro	52,69	2	26,35		
TOTAL	238,17	10			
R ²	0,4863				
% máxima explicável	48,63				

Tabela anexo I_ 38 - ANOVA para a resposta coeficiente de variação, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Fonte de variação	Coeficiente de Variação				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	106,14	5	21,23	0,804	3,453
Resíduos	132,03	5	26,41		
Falta de ajuste	79,34	3	26,45	1,004	9,162
Erro puro	52,69	2	26,35		
TOTAL	238,16	10			
R ²	0,4456				
% máxima explicável	44,56				

B. 3. Coeficiente de curtose

Tabela anexo I_ 39 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Coeficiente de Curtose				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	0,19	5	0,04	0,529	3,453
Resíduos	0,35	5	0,07		
Falta de ajuste	0,14	3	0,05	0,449	9,162
Erro puro	0,21	2	0,10		
TOTAL	0,54	10			
R ²	0,3460				
% máxima explicável	34,60				

Tabela anexo I_40 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por resfriamento, matriz real.

Coeficiente de Curtose					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	0,19	5	0,04	0,531	3,453
Resíduos	0,35	5	0,07		
Falta de ajuste	0,14	3	0,05	0,447	9,162
Erro puro	0,21	2	0,10		
TOTAL	0,54	10			
R ²	0,3466				
% máxima explicável	34,66				

Tabela anexo I_41 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz do planejamento.

Coeficiente de Curtose					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,15	5	0,23	0,766	3,453
Resíduos	1,50	5	0,30		
Falta de ajuste	0,99	3	0,33	1,281	9,162
Erro puro	0,51	2	0,26		
TOTAL	2,65	10			
R ²	0,4337				
% máxima explicável	43,37				

Tabela anexo I_42 - ANOVA para a resposta coeficiente de curtose, cristalização por evaporação a vácuo, matriz real.

Coeficiente de Curtose					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,23	5	0,25	0,861	3,453
Resíduos	1,43	5	0,29		
Falta de ajuste	0,91	3	0,30	1,181	9,162
Erro puro	0,51	2	0,26		
TOTAL	2,65	10			
R ²	0,46				
% máxima explicável	46,27				

B. 4. Velocidade de aparente crescimento dos cristais (G)

Tabela anexo I_ 43 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Velocidade de crescimento aparente do cristal (G)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	5,06E-17	5	1,01E-17	1,748	3,453
Resíduos	2,90E-17	5	5,79E-18		
Falta de ajuste	2,62E-17	3	8,74E-18	6,353	9,162
Erro puro	2,75E-18	2	1,38E-18		
TOTAL	7,96E-17	10			
R ²	0,6361				
% máxima explicável	63,61				

Tabela anexo I_ 44 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Velocidade de crescimento aparente do cristal (G)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,82E-17	5	9,63E-18	1,533	3,453
Resíduos	3,14E-17	5	6,29E-18		
Falta de ajuste	2,87E-17	3	9,56E-18	6,951	9,162
Erro puro	2,75E-18	2	1,38E-18		
TOTAL	7,96E-17	10			
R ²	0,6052				
% máxima explicável	60,52				

Tabela anexo I_ 45 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Velocidade de crescimento aparente do cristal (G)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,66E-16	5	5,32E-17	19,882	3,453
Resíduos	1,34E-17	5	2,67E-18		
Falta de ajuste	6,26E-19	3	2,09E-19	0,033	9,162
Erro puro	1,27E-17	2	6,37E-18		
TOTAL	2,79E-16	10			
R ²	0,9521				
% máxima explicável	95,21				

Tabela anexo I_46 - ANOVA para a resposta Velocidade de Crescimento aparente do cristal (G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Velocidade de crescimento aparente do cristal (G)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,65E-16	5	5,30E-17	18,521	3,453
Resíduos	1,43E-17	5	2,86E-18		
Falta de ajuste	1,56E-18	3	5,19E-19	0,081	9,162
Erro puro	1,27E-17	2	6,37E-18		
TOTAL	2,79E-16	10			
R ²	0,9488				
% máxima explicável	94,88				

B. 5. Taxa de nucleação média (dN/dt)

Tabela anexo I_47 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,19E+11	5	6,37E+10	1,408	3,453
Resíduos	2,26E+11	5	4,53E+10		
Falta de ajuste	2,10E+11	3	7,00E+10	8,524	9,162
Erro puro	1,64E+10	2	8,21E+09		
TOTAL	5,45E+11	10			
R ²	0,5847				
% máxima explicável	58,47				

Tabela anexo I_48 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,99E+11	5	5,98E+10	1,216	3,453
Resíduos	2,46E+11	5	4,92E+10		
Falta de ajuste	2,30E+11	3	7,65E+10	9,318	9,162
Erro puro	1,64E+10	2	8,21E+09		
TOTAL	5,45E+11	10			
R ²	0,5488				
% máxima explicável	54,88				

Tabela anexo I_ 49 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,19E+11	5	6,38E+10	4,560	3,453
Resíduos	6,99E+10	5	1,40E+10		
Falta de ajuste	6,88E+10	3	2,29E+10	40,259	9,162
Erro puro	1,14E+09	2	5,69E+08		
TOTAL	3,89E+11	10			
R ²	0,8201				
% máxima explicável	82,01				

Tabela anexo I_ 50 - ANOVA para a resposta Taxa de nucleação média (dN/dt), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Taxa de nucleação média (dN/dt)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	3,00E+11	5	6,00E+10	3,393	3,453
Resíduos	8,85E+10	5	1,77E+10		
Falta de ajuste	8,73E+10	3	2,91E+10	51,136	9,162
Erro puro	1,14E+09	2	5,69E+08		
TOTAL	3,89E+11	10			
R ²	0,7723				
% máxima explicável	77,23				

B. 6. Velocidade de deposição da sacarose por unidade de tempo e área (R_G)

Tabela anexo I_ 51 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R _G)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,56E-11	5	5,12E-12	1,748	3,453
Resíduos	1,47E-11	5	2,93E-12		
Falta de ajuste	1,33E-11	3	4,42E-12	6,353	9,162
Erro puro	1,39E-12	2	6,96E-13		
TOTAL	4,03E-11	10			
R ²	0,6361				
% máxima explicável	63,61				

Tabela anexo I_ 52 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G)					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	2,44E-11	5	4,87E-12	1,533	3,453
Resíduos	1,59E-11	5	3,18E-12		
Falta de ajuste	1,45E-11	3	4,84E-12	6,951	9,162
Erro puro	1,39E-12	2	6,96E-13		
TOTAL	4,03E-11	10			
R^2	0,6052				
% máxima explicável	60,52				

Tabela anexo I_ 53 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G)					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,34E-10	5	2,69E-11	19,882	3,453
Resíduos	6,76E-12	5	1,35E-12		
Falta de ajuste	3,17E-13	3	1,06E-13	0,033	9,162
Erro puro	6,45E-12	2	3,22E-12		
TOTAL	1,41E-10	10			
R^2	0,9521				
% máxima explicável	95,21				

Tabela anexo I_ 54 - ANOVA para a resposta Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Velocidade de deposição de sacarose no cristal por unidade de tempo e área (R_G)					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,34E-10	5	2,68E-11	18,521	3,453
Resíduos	7,24E-12	5	1,45E-12		
Falta de ajuste	7,88E-13	3	2,63E-13	0,081	9,162
Erro puro	6,45E-12	2	3,22E-12		
TOTAL	1,41E-10	10			
R^2	0,9488				
% máxima explicável	94,88				

B. 7. Massa de cristais por volume de solução (C_s)

Tabela anexo I_ 55 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C _s)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,56E+03	5	9,11E+02	1,533	3,453
Resíduos	2,97E+03	5	5,94E+02		
Falta de ajuste	9,66E+02	3	3,22E+02	0,321	9,162
Erro puro	2,00E+03	2	1,00E+03		
TOTAL	7,53E+03	10			
R ²	0,6053				
% máxima explicável	60,53				

Tabela anexo I_ 56 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C _s)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,59E+03	5	9,17E+02	1,560	3,453
Resíduos	2,94E+03	5	5,88E+02		
Falta de ajuste	9,35E+02	3	3,12E+02	0,311	9,162
Erro puro	2,00E+03	2	1,00E+03		
TOTAL	7,53E+03	10			
R ²	0,6094				
% máxima explicável	60,94				

Tabela anexo I_ 57 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C _s)				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,17E+04	5	8,33E+03	1,135	3,453
Resíduos	3,67E+04	5	7,34E+03		
Falta de ajuste	2,74E+04	3	9,14E+03	1,967	9,162
Erro puro	9,29E+03	2	4,65E+03		
TOTAL	7,84E+04	10			
R ²	0,5316				
% máxima explicável	53,16				

Tabela anexo I_ 58 - ANOVA para a resposta Massa de cristais por volume de solução (C_s), cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Massa de cristais por volume de solução (C_s)				
	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	4,48E+04	5	8,95E+03	1,331	3,453
Resíduos	3,36E+04	5	6,72E+03		
Falta de ajuste	2,43E+04	3	8,11E+03	1,745	9,162
Erro puro	9,29E+03	2	4,65E+03		
TOTAL	7,84E+04	10			
R^2	0,5711				
% máxima explicável	57,11				

C. Análises de microscopia óptica

C. 1. Aspecto

C. 1. 1. Peneira 14

Tabela anexo I_ 59 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	9,24E-03	5	1,85E-03	0,633	3,453
Resíduos	1,46E-02	5	2,92E-03		
Falta de ajuste	1,15E-02	3	3,83E-03	2,477	9,162
Erro puro	3,09E-03	2	1,55E-03		
TOTAL	2,38E-02	10			
R^2	0,3876				
% máxima explicável	38,76				

Tabela anexo I_ 60 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	9,43E-03	5	1,89E-03	0,655	3,453
Resíduos	1,44E-02	5	2,88E-03		
Falta de ajuste	1,13E-02	3	3,77E-03	2,435	9,162
Erro puro	3,09E-03	2	1,55E-03		
TOTAL	2,38E-02	10			
R^2	0,3958				
% máxima explicável	39,58				

Tabela anexo I_ 61 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,75E-03	5	1,75E-03	0,827	3,453
Resíduos	1,06E-02	5	2,12E-03		
Falta de ajuste	3,56E-03	3	1,19E-03	0,338	9,162
Erro puro	7,03E-03	2	3,51E-03		
TOTAL	1,93E-02	10			
R ²	0,4526				
% máxima explicável	45,26				

Tabela anexo I_ 62 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	8,94E-03	5	1,79E-03	0,860	3,453
Resíduos	1,04E-02	5	2,08E-03		
Falta de ajuste	3,37E-03	3	1,12E-03	0,320	9,162
Erro puro	7,03E-03	2	3,51E-03		
TOTAL	1,93E-02	10			
R ²	0,4623				
% máxima explicável	46,23				

C. 1. 2. Peneira 18

Tabela anexo I_ 63 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,63E-02	5	3,26E-03	9,902	3,453
Resíduos	1,65E-03	5	3,30E-04		
Falta de ajuste	1,50E-03	3	4,98E-04	6,528	9,162
Erro puro	1,53E-04	2	7,63E-05		
TOTAL	1,80E-02	10			
R ²	0,9083				
% máxima explicável	90,83				

Tabela anexo I_ 64 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Aspecto_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,63E-02	5	3,27E-03	10,037	3,453
Resíduos	1,63E-03	5	3,26E-04		
Falta de ajuste	1,48E-03	3	4,92E-04	6,440	9,162
Erro puro	1,53E-04	2	7,63E-05		
TOTAL	1,80E-02	10			
R ²	0,9094				
% máxima explicável	90,94				

Tabela anexo I_ 65 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz do planejamento.

Aspecto_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,02E-02	5	2,04E-03	1,701	3,453
Resíduos	6,01E-03	5	1,20E-03		
Falta de ajuste	1,88E-03	3	6,27E-04	0,304	9,162
Erro puro	4,12E-03	2	2,06E-03		
TOTAL	1,62E-02	10			
R ²	0,6298				
% máxima explicável	62,98				

Tabela anexo I_ 66 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz real.

Aspecto_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,04E-02	5	2,09E-03	1,810	3,453
Resíduos	5,77E-03	5	1,15E-03		
Falta de ajuste	1,65E-03	3	5,50E-04	0,267	9,162
Erro puro	4,12E-03	2	2,06E-03		
TOTAL	1,62E-02	10			
R ²	0,6441				
% máxima explicável	64,41				

C. 1. 3. Peneira 35

Tabela anexo I_ 67 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,47E-02	5	2,94E-03	0,971	3,453
Resíduos	1,51E-02	5	3,02E-03		
Falta de ajuste	1,31E-02	3	4,38E-03	4,433	9,162
Erro puro	1,98E-03	2	9,89E-04		
TOTAL	2,98E-02	10			
R ²	0,4926				
% máxima explicável	49,26				

Tabela anexo I_ 68 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,38E-02	5	2,75E-03	0,858	3,453
Resíduos	1,60E-02	5	3,21E-03		
Falta de ajuste	1,41E-02	3	4,69E-03	4,742	9,162
Erro puro	1,98E-03	2	9,89E-04		
TOTAL	2,98E-02	10			
R ²	0,4619				
% máxima explicável	46,19				

Tabela anexo I_ 69 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz do planejamento.

Fonte de variação	Aspecto_Peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	1,92E-02	5	3,85E-03	0,316	3,453
Resíduos	6,09E-02	5	1,22E-02		
Falta de ajuste	2,92E-02	3	9,74E-03	0,615	9,162
Erro puro	3,17E-02	2	1,58E-02		
TOTAL	8,01E-02	10			
R ²	0,2401				
% máxima explicável	24,01				

Tabela anexo I_ 70 - ANOVA para a resposta Aspecto_Peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos matriz real.

Aspecto_Peneira 35					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	1,82E-02	5	3,64E-03	0,294	3,453
Resíduos	6,19E-02	5	1,24E-02		
Falta de ajuste	3,03E-02	3	1,01E-02	0,637	9,162
Erro puro	3,17E-02	2	1,58E-02		
TOTAL	8,01E-02	10			
R ²	0,2269				
% máxima explicável	22,69				

C. 2. Esfericidade

C. 2. 1. Peneira 14

Tabela anexo I_ 71 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Esfericidade_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	8,38E-02	5	1,68E-02	2,102	3,453
Resíduos	3,99E-02	5	7,97E-03		
Falta de ajuste	3,41E-02	3	1,14E-02	3,923	9,162
Erro puro	5,79E-03	2	2,90E-03		
TOTAL	1,24E-01	10			
R ²	0,6777				
% máxima explicável	67,77				

Tabela anexo I_ 72 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Esfericidade_Peneira 14					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	8,61E-02	5	1,72E-02	2,289	3,453
Resíduos	3,76E-02	5	7,52E-03		
Falta de ajuste	3,18E-02	3	1,06E-02	3,662	9,162
Erro puro	5,79E-03	2	2,90E-03		
TOTAL	1,24E-01	10			
R ²	0,6959				
% máxima explicável	69,59				

Tabela anexo I_ 73 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,23E-02	5	8,46E-03	1,160	3,453
Resíduos	3,65E-02	5	7,29E-03		
Falta de ajuste	3,31E-02	3	1,10E-02	6,559	9,162
Erro puro	3,36E-03	2	1,68E-03		
TOTAL	7,87E-02	10			
R ²	0,5369				
% máxima explicável	53,69				

Tabela anexo I_ 74 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 14, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 14				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,06E-02	5	8,12E-03	1,064	3,453
Resíduos	3,82E-02	5	7,63E-03		
Falta de ajuste	3,48E-02	3	1,16E-02	6,894	9,162
Erro puro	3,36E-03	2	1,68E-03		
TOTAL	7,87E-02	10			
R ²	0,5154				
% máxima explicável	51,54				

C. 2. 2. Peneira 18

Tabela anexo I_ 75 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Esfericidade_Peneira 18				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,03E-02	5	4,05E-03	1,406	3,453
Resíduos	1,44E-02	5	2,88E-03		
Falta de ajuste	1,25E-02	3	4,17E-03	4,414	9,162
Erro puro	1,89E-03	2	9,45E-04		
TOTAL	3,47E-02	10			
R ²	0,5844				
% máxima explicável	58,44				

Tabela anexo I_ 76 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,04E-02	5	4,08E-03	1,434	3,453
Resíduos	1,42E-02	5	2,85E-03		
Falta de ajuste	1,24E-02	3	4,12E-03	4,357	9,162
Erro puro	1,89E-03	2	9,45E-04		
TOTAL	3,47E-02	10			
R ²	0,5891				
% máxima explicável	58,91				

Tabela anexo I_ 77 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,145E-02	5	4,290E-03	1,216	3,453
Resíduos	1,764E-02	5	3,528E-03		
Falta de ajuste	6,939E-03	3	2,313E-03	0,432	9,162
Erro puro	1,070E-02	2	5,352E-03		
TOTAL	3,909E-02	10			
R ²	0,5487				
% máxima explicável	54,87				

Tabela anexo I_ 78 - ANOVA para a resposta Esfericidade_Peneira 18, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Esfericidade_Peneira 18					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,189E-02	5	4,377E-03	1,272	3,453
Resíduos	1,721E-02	5	3,441E-03		
Falta de ajuste	6,502E-03	3	2,167E-03	0,405	9,162
Erro puro	1,070E-02	2	5,352E-03		
TOTAL	3,909E-02	10			
R ²	0,5599				
% máxima explicável	55,99				

C. 2. 3. Peneira 35

Tabela anexo I_ 79 - ANOVA para a resposta esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

Fonte de variação	Esfericidade_peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,130E-03	5	8,259E-04	0,159	3,453
Resíduos	2,597E-02	5	5,195E-03		
Falta de ajuste	2,410E-02	3	8,035E-03	8,599	9,162
Erro puro	1,869E-03	2	9,344E-04		
TOTAL	3,010E-02	10			
R ²	0,1372				
% máxima explicável	13,72				

Tabela anexo I_ 80 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por resfriamento, considerando todos os efeitos, matriz real.

Fonte de variação	Esfericidade_peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	4,069E-03	5	8,139E-04	0,156	3,453
Resíduos	2,603E-02	5	5,207E-03		
Falta de ajuste	2,416E-02	3	8,055E-03	8,620	9,162
Erro puro	1,869E-03	2	9,344E-04		
TOTAL	3,010E-02	10			
R ²	0,1352				
% máxima explicável	13,52				

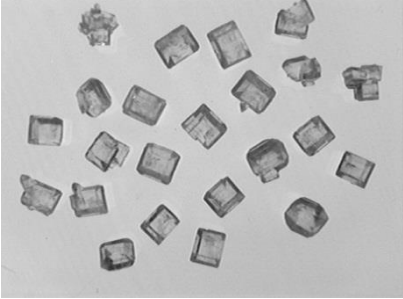
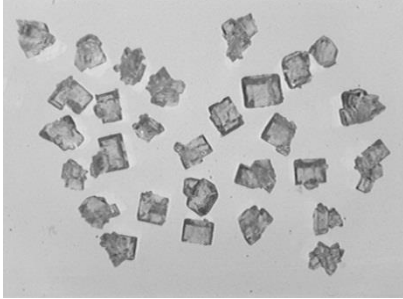
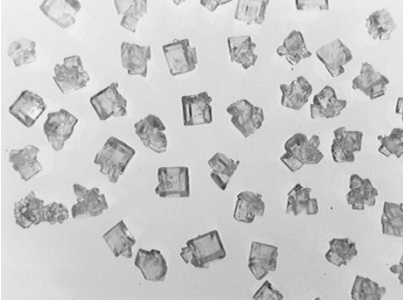
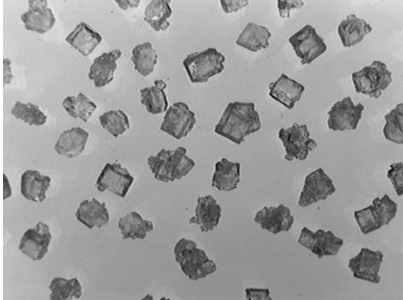
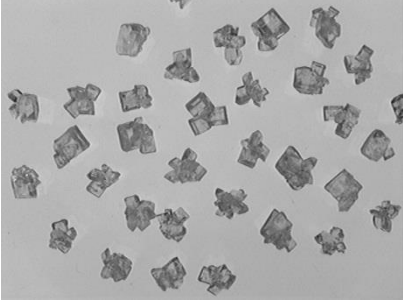
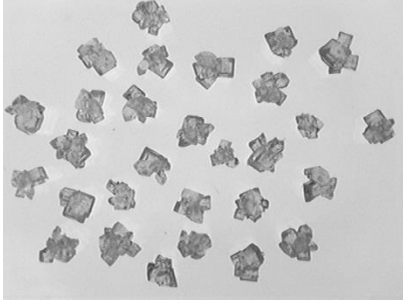
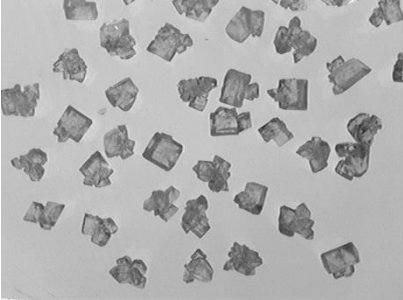
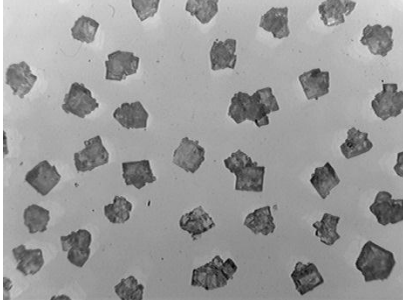
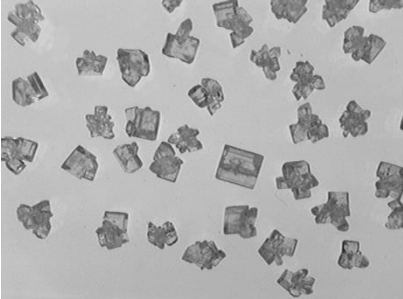
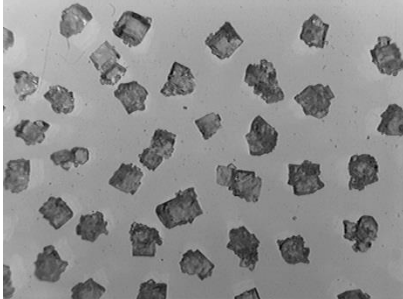
Tabela anexo I_ 81 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz do planejamento.

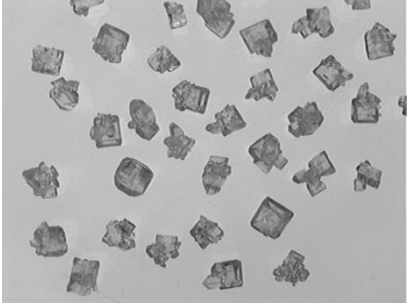
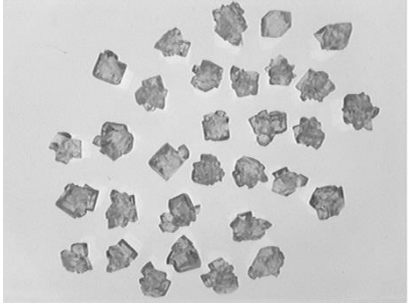
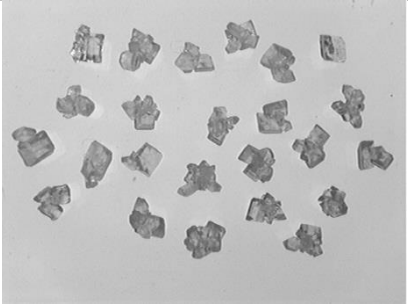
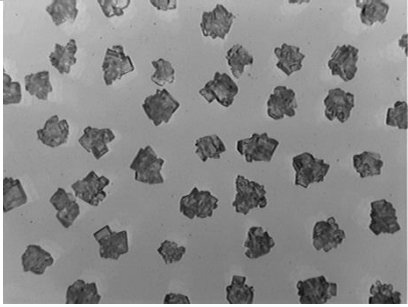
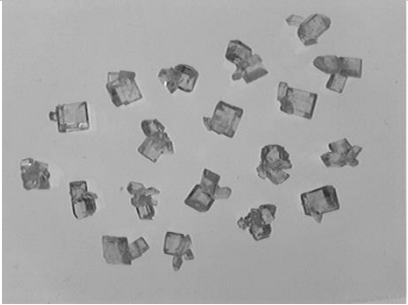
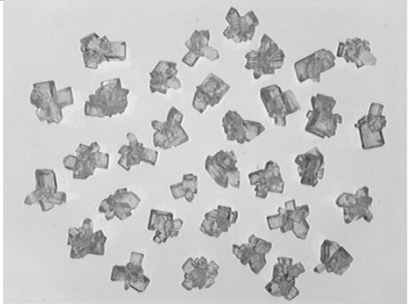
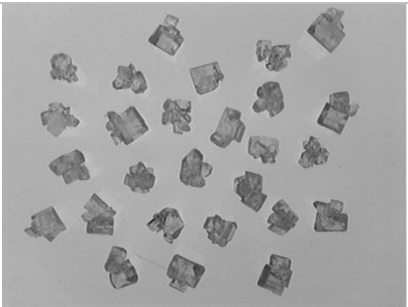
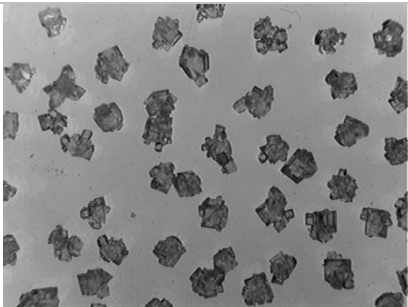
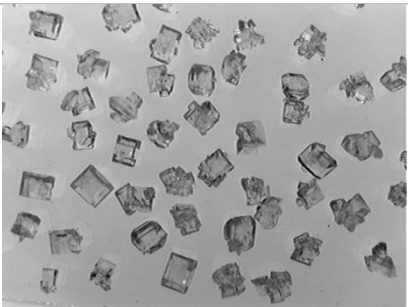
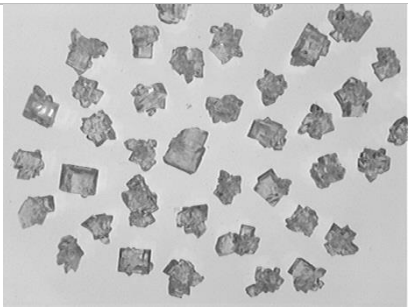
Fonte de variação	Esfericidade_peneira 35				
	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2,796E-02	5	5,592E-03	0,438	3,453
Resíduos	6,378E-02	5	1,276E-02		
Falta de ajuste	1,605E-02	3	5,351E-03	0,224	9,162
Erro puro	4,773E-02	2	2,386E-02		
TOTAL	9,174E-02	10			
R ²	0,3048				
% máxima explicável	30,48				

Tabela anexo I_ 82 - ANOVA para a resposta Esfericidade_peneira 35, cristalização por evaporação a vácuo, considerando todos os efeitos, matriz real.

Esfericidade_peneira 35					
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	2,752E-02	5	5,505E-03	0,429	3,453
Resíduos	6,422E-02	5	1,284E-02		
Falta de ajuste	1,649E-02	3	5,498E-03	0,230	9,162
Erro puro	4,773E-02	2	2,386E-02		
TOTAL	9,174E-02	10			
R ²	0,3000				
% máxima explicável	30,00				

ANEXO III – Fotos das análises de microscopia óptica**Tabela anexo III_1 - Fotos dos cristais da Peneira 14 por ensaio e por tipo de cristalização.**

Ensaio	Resfriamento	Cozimento
1		
2		
3		
4		
5		

6		
7		
8		
9		
10		

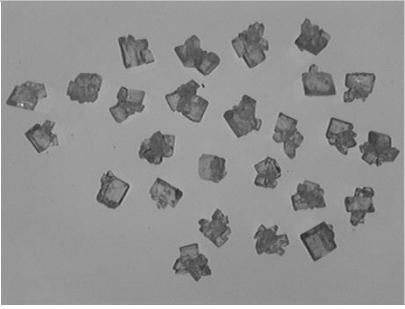
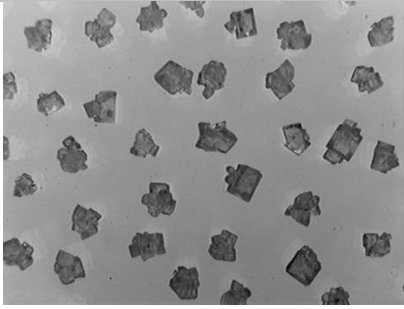
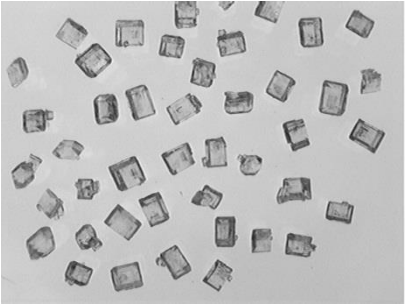
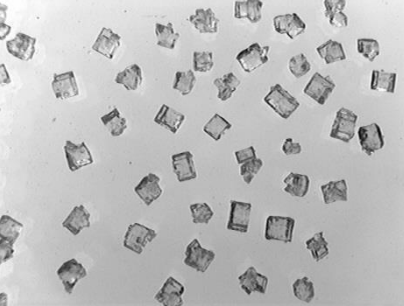
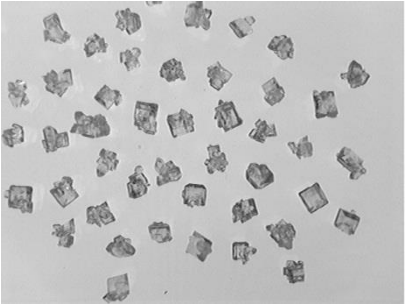
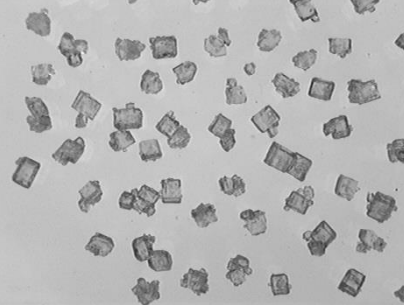
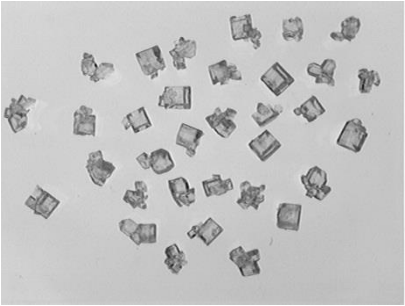
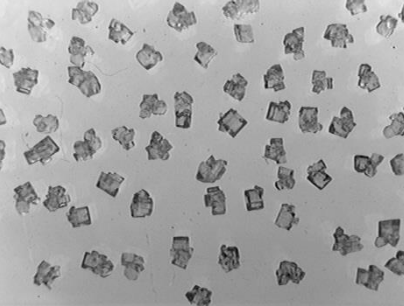
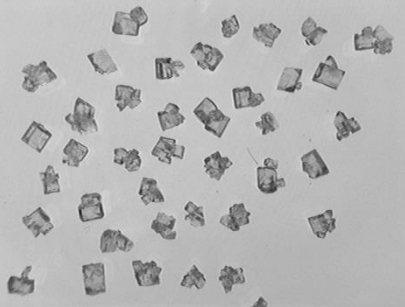
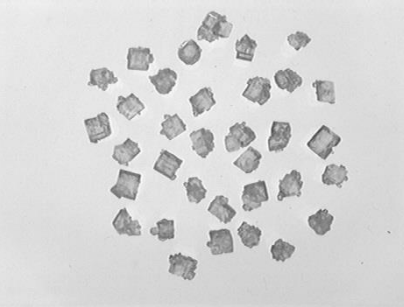
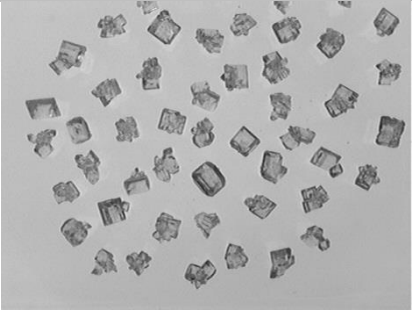
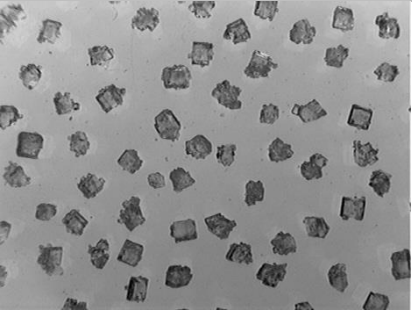
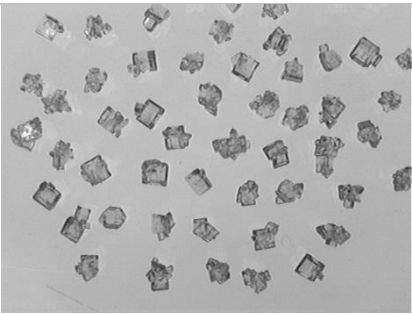
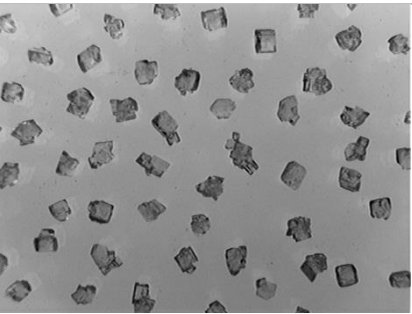
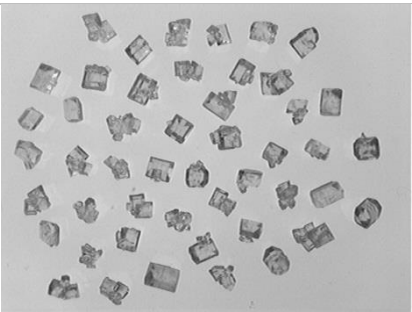
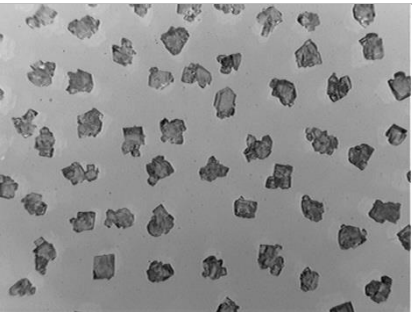
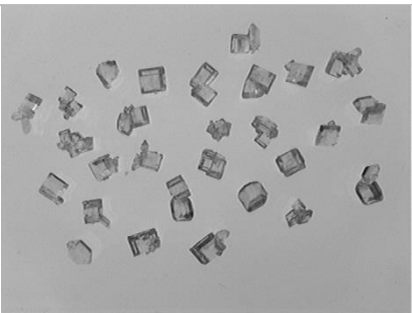
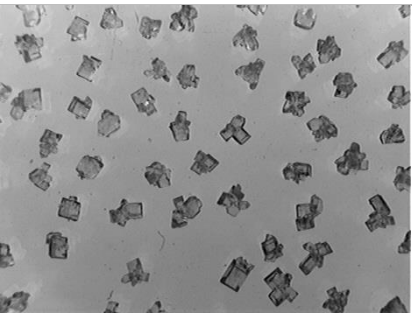
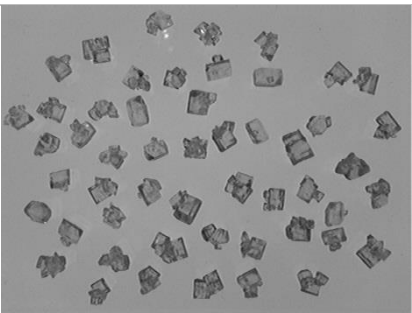
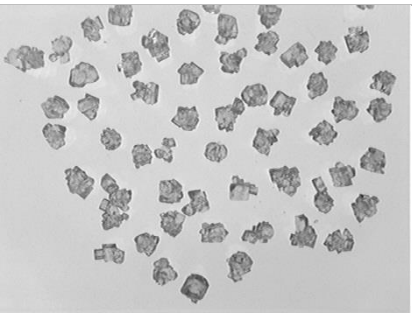
11		
----	---	--

Tabela anexo III_2 - Fotos dos cristais da Peneira 18 por ensaio e por tipo de cristalização.

Ensaio	Resfriamento	Cozimento
1		
2		
3		
4		

5		
6		
7		
8		
9		

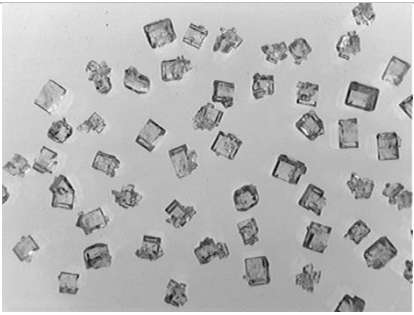
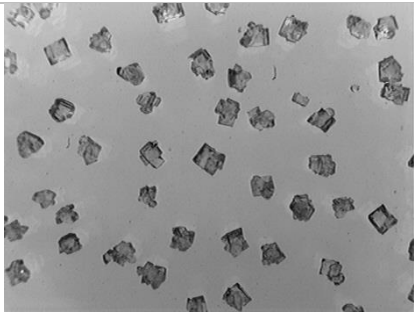
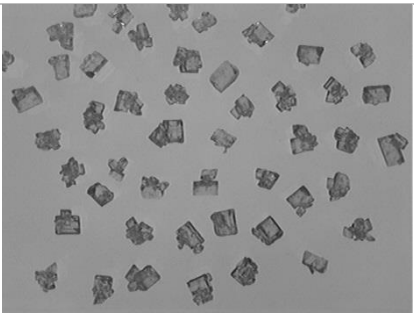
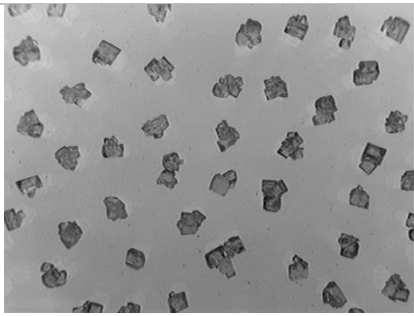
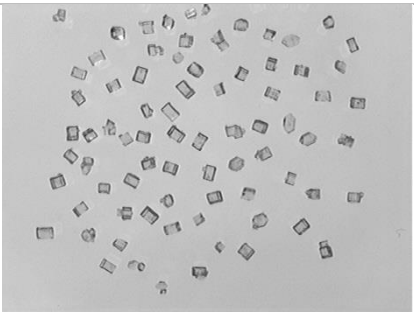
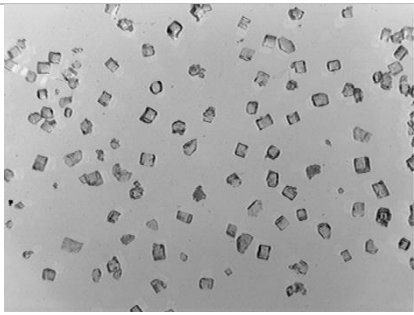
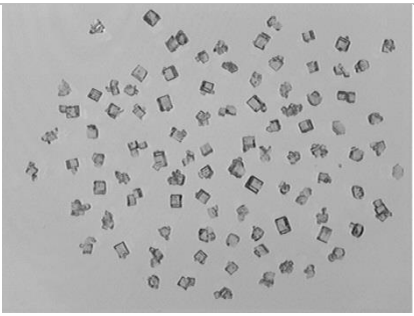
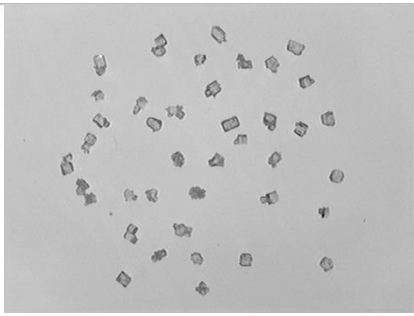
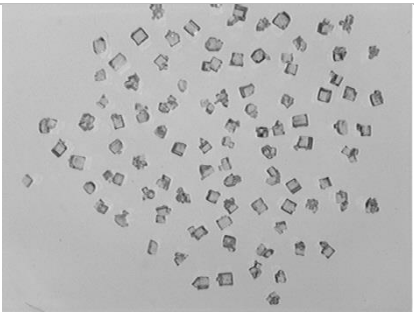
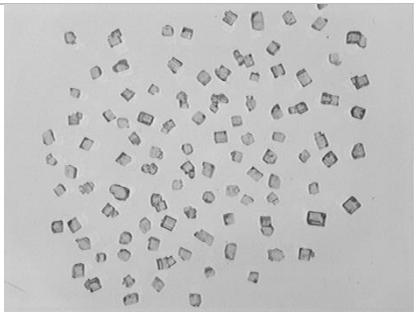
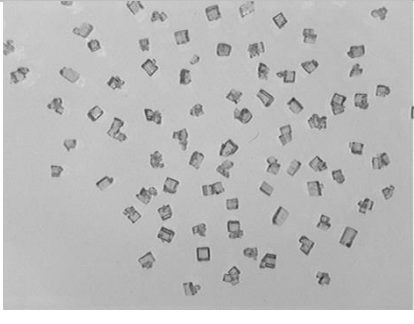
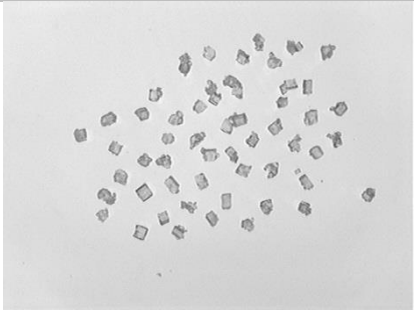
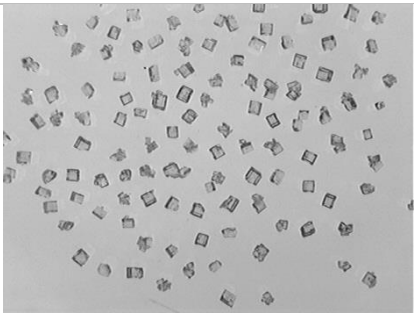
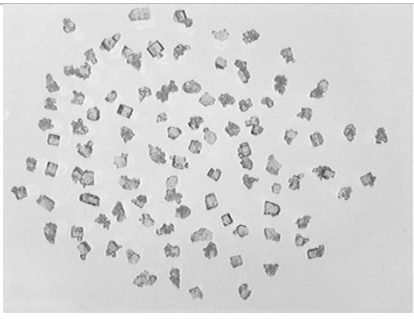
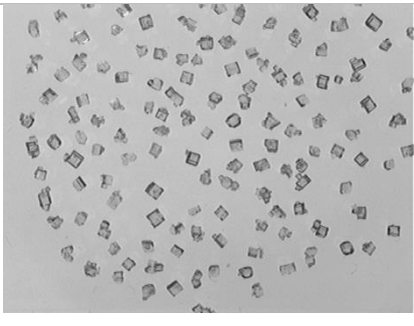
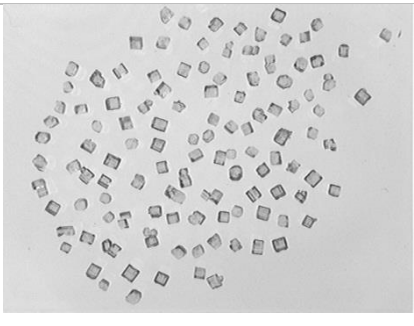
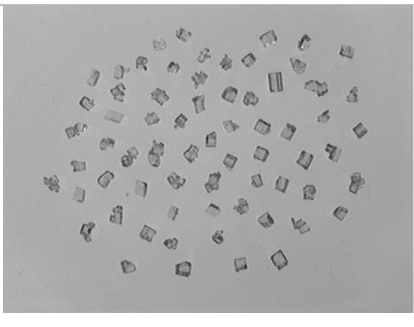
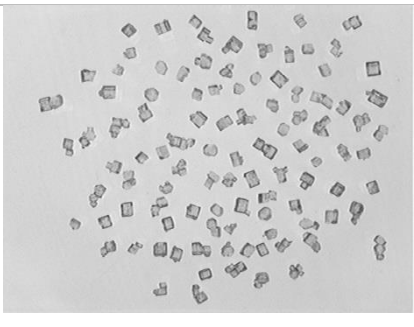
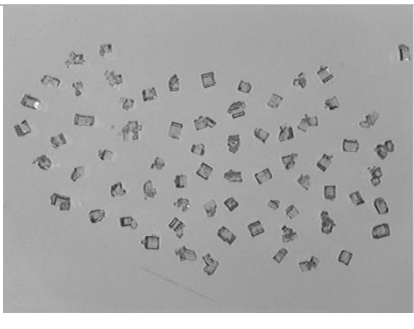
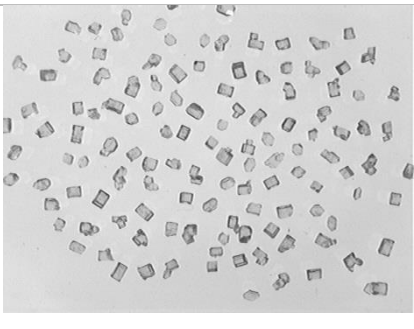
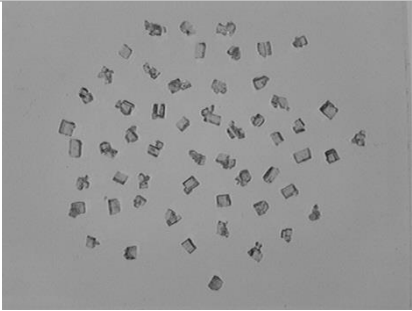
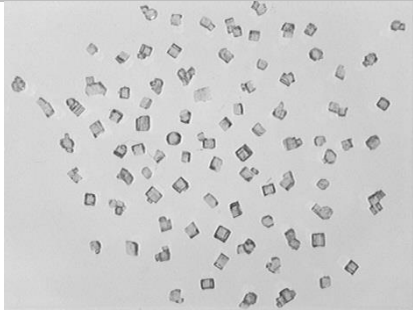
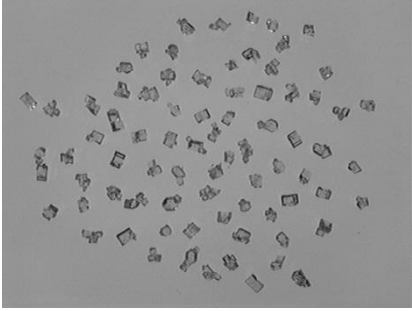
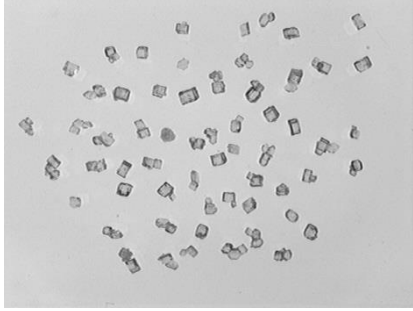
10		
11		

Tabela anexo III_3 - Fotos dos cristais da Peneira 35 por ensaio e por tipo de cristalização.

Ensaio	Resfriamento	Cozimento
1		
2		
3		

4		
5		
6		
7		
8		

9		
10		
11	