

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**SOLUBILIDADE DE AÇÚCARES EM ETANOL E SUA
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA AÇUCAREIRA**

Serra

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Eduardo Ramirez Asquieri e aprovada pela Comissão Julgadora em 17.02.95

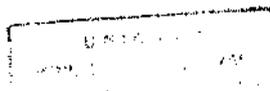
f. ell ←

Eduardo Ramirez Asquieri

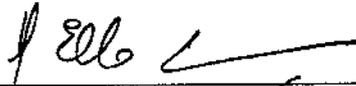
**ORIENTADOR:
Prof. Dr. Gil Eduardo Serra**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

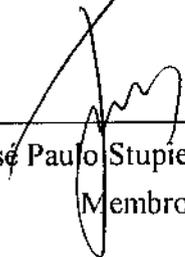
Campinas, Fevereiro de 1995



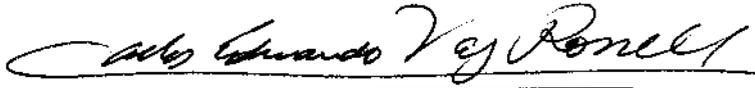
BANCA EXAMINADORA



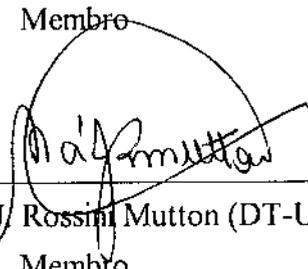
Prof. Dr. Gil Eduardo Serra (FEA /UNICAMP)
Orientador



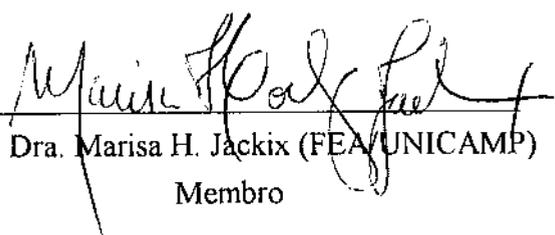
Prof. Dr José Paulo Stupiello (ESALQ/USP)
Membro



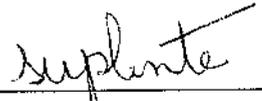
Dr. Carlos E. Vaz Rossell (C T/ Copersucar)
Membro



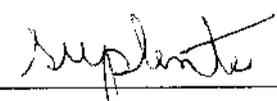
Profa. Dra. Marcia J. Rossini Mutton (DT-UNESP)
Membro



Profa. Dra. Marisa H. Jackix (FEA/UNICAMP)
Membro



Prof. Dr. Olavo Rusig (FEA/UNICAMP)
Membro



Dr. Silvio R. Andrietta (CPQBA/UNICAMP)
Membro

À memória de meu pai *Luis*

Dedico

A meus pais, *Anita* e *Ernesto*
que ajudaram a construir o
meu mundo e a fazer dele
algo de útil.

Dedico este trabalho à minha esposa *Elaine* e à minha filha *Jéssica*, pelo amor, compreensão e estímulo em tornar realidade este sonho.

Ao Dr. *Gil Eduardo Serra*,
Orientador e sobretudo, amigo.

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos à Companhia União dos Refinadores de Açúcar e Café e Cooperativa Central dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, pela valiosa e imprescindível colaboração nas questões metodológicas de análises de açúcar, fornecimento de metodologias e realização de análises em seus laboratórios. Em especial nos dirigimos aos Engenheiros Sergio Sanchez Moraes e Paulo Cesar Esteves de Lyra pela colaboração, orientação técnica, atenção e estímulo na realização deste trabalho.

Ao Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas (CPQBA), da UNICAMP, em especial à Área de Biotecnologia, em cujos laboratórios foi desenvolvido este trabalho. Também desejamos agradecer à colaboração do Prof. Dr. Nikolai Sharapin (Área de Fitoquímica) cuja colaboração estimulou e muito contribuiu para o início deste trabalho.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Aos amigos Mariana e Rodney da Área de Fitoquímica CPQBA/UNICAMP, pelo apoio amizade.

Aos amigos Fátima e Hermes pela sua inestimável amizade.

A todos que auxiliaram e tornaram possível a realização desse trabalho

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Solubilidade de açúcares em solução hidroalcoólica e aplicações	4
2.2. Processo usual de obtenção de açúcar cristal	7
2.3. Processo usual de obtenção de açúcar refinado amorfo	12
2.4. Mecanismos da nucleação secundária da sacarose	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica	23
3.2. Desenvolvimento do modelo de processo	24
3.2.1. Processamento de xarope para obtenção de açúcar refinado amorfo	24
3.2.2. Processamento de açúcar cristal para obtenção de açúcar refinado amorfo	25
3.3. Avaliação do processo	25
3.3.1. Processamento de xarope para obtenção de açúcar refinado amorfo	25
3.3.2. Processamento de açúcar cristal para obtenção de açúcar refinado amorfo	28

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica	29
4.2. Processo de obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de xarope	34
4.2.1. Otimização do processo a partir de xarope	40
4.2.1.1. Teste de filtração	40
4.2.1.2. Efeito do coeficiente de supersaturação da sacarose sobre o rendimento da nucleação	44
4.2.1.3. Efeito do grau alcoólico sobre o rendimento e qualidade do açúcar obtido	47
4.2.1.4. Efeito do tempo de agitação	53
4.2.1.5. Efeito da quantidade de semente	58
4.2.1.6. Eficiência de purificação dos processos de filtração e nucleação	61
4.3. Processo de obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de açúcar cristal	63
5. CONCLUSÕES	68
6. BIBLIOGRAFIA	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Solubilidade da sacarose em soluções hidroalcoólicas a 25°C	5
Tabela 2. Solubilidade da sacarose em água, a diversas temperaturas	6
Tabela 3. Solubilidade da glucose em água, a diversas temperaturas	6
Tabela 4. Balanço geral do açúcar	10
Tabela 5. Especificações de açúcar refinado amorfo	15
Tabela 6. Composição e características do xarope industrial	26
Tabela 7. Composição e características do açúcar cristal	28
Tabela 8. Resultados obtidos de solubilidade de açúcares em etanol (g açúcar dissolvidos em 100 g da solução hidroalcoólica), a 30°C	31
Tabela 9. Massa (g) de etanol 93,84 °INPM por 100 g de xarope, em função da percentagem de sólidos solúveis no xarope e da concentração alcoólica desejada	39
Tabela 10. Efeito da filtração (g celite:g carvão ativado) na qualidade do açúcar obtido de xarope com solução hidroalcoólica 80 °INPM	41
Tabela 11. Rendimento da nucleação em função do coeficiente de super- saturação da sacarose, em solução hidroalcoólica 80 °INPM. Tempo de agitação de 60 minutos	45

Tabela 12. Concentração (m/m) de sacarose e açúcares redutores no filtrado coeficiente de supersaturação da sacarose, rendimento da nucleação da sacarose e açúcares redutores arrastados pela sacarose precipitada, em diferentes concentrações de etanol	49
Tabela 13. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido	50
Tabela 14. Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM	55
Tabela 15. Efeito da quantidade de semente no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM	60
Tabela 16. Avaliação da eficiência de purificação dos processos de filtração e nucleação na eliminação de açúcares redutores, cinzas, cor, e SO ₂	62
Tabela 17. Composição e características do açúcar refinado amorfo obtido a partir de açúcar cristal	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nucleação em função da temperatura da solução (KNIGHT, 1969)	16
Figura 2. Curvas de solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica de 0 a 100 °INPM, a 30°C	32
Figura 3. Curvas de solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica de 62 a 86 °INPM, a 30°C	33
Figura 4. Fluxograma do processo para obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de xarope	36
Figura 5. Efeito da filtração (g celite:g carvão ativado) na qualidade do açúcar obtido de xarope, com solução hidroalcoólica 80 °INPM	42
Figura 6. Rendimento da nucleação em função do coeficiente de supersaturação da sacarose, em solução hidroalcoólica 80 °INPM. Tempo de agitação de 60 minutos	46
Figura 7a. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido	51
Figura 7b. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido	52
Figura 8a. Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM	56

- Figura 8b.** Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM 57
- Figura 9.** Fluxograma do processo para obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de açúcar cristal 64

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos dois processos para obtenção de açúcar refinado amorfo. O primeiro utilizou como matéria prima o xarope da fabricação de açúcar e o segundo utilizou o açúcar cristal industrial. Ambos processos se fundamentam na dissolução de sacarose em etanol, filtração de impurezas e o emprego da técnica de nucleação.

Elevados coeficientes de supersaturação (ao redor de 8,0), que permitem a nucleação da sacarose foram obtidos em solução hidroalcoólica ao redor de 80 °INPM (80% m/m) onde a solubilidade da sacarose foi bastante reduzida. A diluição em etanol permitiu a solubilização de várias impurezas responsáveis pela cor do açúcar e também viabilizou a filtração da solução hidroalcoólica em celite e carvão ativado.

O processo desenvolvido neste trabalho permitiu a obtenção de um açúcar refinado amorfo a partir do xarope e a partir do açúcar cristal industrial. O processo de refino deste açúcar (cristal), por sua vez, foi conduzido à temperatura ambiente (25-27°C) e sem o emprego de agentes filtrantes (celite, carvão ativado, resinas).

O açúcar obtido a partir do xarope e do açúcar cristal industrial praticamente atendeu às mesmas especificações de qualidade de um açúcar cristal refinado amorfo obtido através do processo convencional. Ele também apresentou-se isento de dióxido de enxofre, mesmo utilizando xaropes sulfitados.

S U M M A R Y

Two technological processes have been successfully developed for obtaining refined amorphous sugar. Sugar cane syrup was used as raw material in the first process, and plantation white sugar in the other.

Both processes are based on the solubilization behavior of sugars in hydroalcoholic solutions, the elimination of impurities by filtration and the nucleation technique.

High supersaturation coefficients (around 8,0) are achieved with hydroalcoholic solutions near 80% w/w, when the solubility of sucrose is very low. The use of hydroalcoholic solutions allowed the solubilization of colour compounds and it was also possible to eliminate the main impurities by filtering the solutions in celite and activate carbon .

The refining of industrial crystal sugar is proceeded at room temperature (25-27°C) and did not require filtration aids (celite, activate carbon and resins).

The quality of the refined sugar obtained by both ways was almost the same of refined amorphous sugar obtained by conventional technology. It was also possible to obtain free sulfur dioxide sugar even from sulfur treated cane juices.

1. INTRODUÇÃO

O processo de produção de açúcar a partir de cana-de-açúcar, apresenta praticamente os mesmos princípios e operações unitárias daqueles dos primórdios de seu desenvolvimento. Ou seja, o desenvolvimento ocorreu com a evolução da tecnologia mas mantendo os procedimentos clássicos de obtenção de açúcar demerara e cristal branco, ou de açúcar refinado.

No Brasil a produção de etanol em larga escala, através do Programa Nacional do Alcool, introduziu uma alteração significativa na operação do processo, tornando desnecessário o rígido controle sobre o esgotamento do mel final. Ou seja, considerando uma real paridade entre os preços do açúcar e do álcool produzidos, o mel final deixa de ser um subproduto considerado importante devido à perda em açúcar produzido. Este fato certamente abre maior espaço para o desenvolvimento e aplicação de novos processos de separação ou cristalização da sacarose, uma vez que o rendimento em açúcar cristalizável pode ter importância relativa.

Por outro lado, vários segmentos do setor sucro-alcóoleiro já questionaram as diversas operações para se obter o açúcar refinado, ou seja, de alta pureza. A literatura apresenta propostas de processos de tratamento do xarope, de modo a obter também um açúcar de melhor qualidade.

O processo clássico de produção de açúcar cristal a partir do caldo de cana extraído, consta da clarificação e evaporação, posterior cozimento do xarope com cristalização da sacarose, separação dos cristais por centrifugação e sua secagem. Neste processo o cozimento tem a dupla função de cristalização e purificação. O processo de

refino, com a redissolução dos cristais para uma nova etapa de purificação permite a obtenção de açúcar refinado, de maior pureza; este açúcar, conforme o procedimento pode ser cristal ou amorfo.

O processo desenvolvido neste trabalho, visando a obtenção de açúcar refinado amorfo, é baseado na baixa solubilidade da sacarose em solventes orgânicos, em comparação com a água. Devido principalmente à disponibilidade, praticidade e características de solubilização da sacarose, o etanol foi o solvente escolhido. Tendo como objetivo obter uma solução com o maior teor de sacarose e também maior grau alcoólico, a matéria prima de partida deve ser o xarope, obtido por processo convencional, uma vez que preenche o requisito de ter alta concentração de sacarose. Assim, o processo apresentado neste trabalho, diferencia-se do convencional somente a partir do processamento do xarope.

A diluição do xarope em etanol, originando uma solução hidroalcoólica açucarada, permite realizar a filtração em terra diatomácea e carvão ativado, para remoção de impurezas e cor. Este procedimento de laboratório foi estabelecido dentre outros para clarificação do xarope, pelas vantagens e simplicidade que apresenta. A partir da eliminação de impurezas do xarope, procedeu-se à etapa seguinte de nucleação/precipitação do açúcar, presente em supersaturação na solução hidroalcoólica.

A solubilidade das impurezas que acompanham o xarope, em soluções hidroalcoólicas, conduziu a observações que permitiram também realizar a operação de refino do açúcar cristal visando obter um açúcar refinado amorfo.

Outras aplicações da utilização de solventes em função do grau de solubilidade de impurezas ou do soluto, podem ser visualizadas para indústrias químicas, de alimentos ou farmacêuticas. Dentro do setor sucro-alcooleiro, por exemplo, a recuperação de sacarose do melaço ou da torta de filtro também pode ser estudada, como também a separação, purificação e cristalização de glicose e frutose.

O desenvolvimento dos procedimentos em laboratório se realizaram inicialmente a partir de testes empíricos. Dos primeiros testes que visaram simplesmente a adição de etanol para provocar a precipitação da sacarose até o estabelecimento de um procedimento que permitisse a obtenção de açúcar com características visuais de qualidade aceitável, foram realizados inúmeros experimentos que não são relatados devido ao método de trabalho ser totalmente exploratório.

Através do procedimento desenvolvido, adotado como processo básico, foram realizados experimentos controlados e programados para estudo de fatores visando sua otimização, obtenção de parâmetros do processo e qualidade do açúcar obtido.

A discussão de benefícios ou vantagens do processo desenvolvido frente ao convencional, permite antever a necessidade de estudos detalhados e avaliação de viabilidade técnico-econômica. Do processo convencional pode ser lembrada a complexidade da operação de cozimento, necessidade de investimento em cozedores e equipamentos acessórios de significativo custo operacional e de manutenção; a questão do refino de açúcar também envolve idênticas considerações. Quanto ao processo desenvolvido há que se considerar as operações a quente (cerca de 65-70°C) com uma solução hidroalcoólica (80 °INPM) e a recuperação do etanol e do açúcar não cristalizado.

O objetivo deste trabalho é de apresentar bases do desenvolvimento de uma nova rota de processo que mesmo considerado ainda sob o aspecto da inovação acadêmica possa estimular a viabilidade da obtenção de açúcar amorfo de qualidade para consumo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solubilidade de açúcares em solução hidroalcoólica e aplicações

A possibilidade do uso de solventes para separação do açúcar está inserida em alguns trabalhos na literatura, que todavia se limitaram à obtenção de sacarose pura em laboratório (HONIG, 1969). A precipitação de polissacarídeos, gomas e pectinas, para fins analíticos, tem sido usualmente realizada com etanol ou outros solventes orgânicos. O controle da concentração final do álcool na solução e as condições de precipitação, principalmente com sucessivas dissoluções e precipitações, permitem obter polissacarídeos com considerável grau de pureza. O álcool absoluto também é usado na separação de dextrinas do mel, detecção de dextrinas em vinagre, e separação de constituintes pécnicos solúveis em água (MAYNARD, 1970).

Açúcares simples são pouco solúveis em álcool, e à medida que aumenta o peso molecular a solubilidade diminui; assim a precipitação de carboidratos com soluções hidroalcoólicas constitui um método fácil e simples para separar oligosacarídeos de diferentes pesos moleculares (SHALLENBERGER & BIRCH, 1975).

A solubilidade da sacarose em soluções hidroalcoólicas, a 25°C, é apresentada na Tabela 1 a seguir, segundo Reber, 1953 apud MEAD & CHEN, 1977.

Tabela 1. Solubilidade da sacarose em soluções hidroalcoólicas a 25°C

etanol no solvente % peso	etanol no solvente % volume	solubilidade da sacarose em gramas				densidade da solução saturada g/ml
		100 g de solução	100 ml de solução	100 g de solvente	100 ml de solvente	
0,00	0,00	67,6	89,7	208,6	207,7	1,3274
8,62	9,48	65,2	85,1	187,4	184,2	1,3054
15,79	19,42	62,2	79,5	164,8	160,0	1,2775
24,88	30,24	58,1	72,0	138,4	132,6	1,2411
33,53	40,18	52,9	63,3	112,2	105,9	1,1976
42,48	49,99	46,1	52,8	85,7	79,3	1,1443
51,83	59,67	39,6	43,4	65,6	59,4	1,0949
61,30	68,93	25,4	25,3	33,3	30,0	0,9948
72,38	79,00	11,39	10,32	12,85	11,01	0,9060
86,15	90,36	1,675	1,391	1,703	1,401	0,8307
92,50	95,05	0,401	0,324	0,403	0,325	0,8070
99,42	99,65	0,065	0,051	0,065	0,051	0,7865

Fonte: Reber, 1953 apud MEADE & CHEN, 1977

A solubilidade da sacarose em água, em função da temperatura (Tabela 2), pode ser obtida através da equação (Charles, 1960 apud MEADE & CHEN, 1977):

$$S = 64,397 + 0,07251 t + 0,0020569 t^2 - 9,035 \times 10^{-6} t^3$$

A solubilidade da glucose em água, em função da temperatura, é apresentada na Tabela 3 a seguir segundo a NBS-C. 440, 1942 apud MEAD & CHEN, 1977.

Tabela 2. Solubilidade da sacarose em água, a diversas temperaturas

temperatura °C	g sacarose por 100 g de solução	g sacarose por 100 g de água
25	67,35	206,3
30	68,18	214,3
35	69,07	223,3
40	70,01	233,4
45	71,00	244,8
50	72,04	257,6
55	73,10	271,8
60	74,20	287,6
65	75,32	305,2
70	76,45	324,7

Fonte: Charles, 1960 apud MEADE & CHEN, 1977

Tabela 3. Solubilidade da glucose em água, a diversas temperaturas

temperatura °C	glucose na solução %	g glucose em 100 g de água
0	35,0	53,85
10,0	40,8	68,92
15,0	44,0	78,57
20,0	47,2	89,39
25,0	50,8	103,25
30,0	54,64	120,46
35,0	58,02	138,21
40,0	61,87	162,26
45,0	65,71	191,63
50,0	70,91	243,76

Fonte: NBS-C.440, 1942 apud MEADE & CHEN, 1977.

MAYNARD (1970) cita que açúcares, oligo e polissacarídeos, solúveis em água, podem ser separados por precipitação em álcool e outros compostos; também cita que a eficiência do processo pode ser melhorada utilizando a adição de substâncias que diminuam a solubilidade do soluto no solvente.

HONEYMAN (1962) e WHISTLER & BeMILLER (1962) descrevem processos de obtenção e purificação de frutose e glicose, com a utilização de uma operação de precipitação desses açúcares com etanol. Nesses processos as soluções açucaradas foram purificadas antes da adição de etanol.

Bates & Jackson (1942) apud SPENCER & MEADE (1945 e 1967) descrevem um método para obtenção de açúcar de elevada pureza, recomendado pelo 4º Congresso Internacional de Química Aplicada, para uso em aferição de polarímetros. A partir de açúcar de alta pureza é preparado um xarope aquecido saturado, ao qual é adicionado etanol absoluto, provocando a precipitação da sacarose. Esse açúcar precipitado é separado por centrifugação e sofre a lavagem com etanol. Esse açúcar é redissolvido e as operações repetidas, obtendo-se açúcar de pureza bastante elevada.

Um processo de recuperação de açúcar do melaço, com o uso de solventes (no caso o ácido acético é citado como exemplo) foi relatado por OLBRICH (1960), sem contudo fornecer detalhes.

2.2. Processo usual de obtenção de açúcar cristal

O processo usual de obtenção de açúcar cristal branco, a partir de caldo de cana-de-açúcar, no Brasil, pode ser descrito através das seguintes principais etapas (DELGADO et al. 1970; DELGADO & CESAR, 1977; COPERSUCAR, 1988).

a. Clarificação do caldo

a.1. Peneiramento : eliminação de impurezas insolúveis grosseiras.

a.2. Sulfitação: aplicação de SO₂ no caldo até pH 3,8 a 4,2.

a.3. Calagem: adição de hidróxido de cálcio no caldo, até pH 6,8 a 7,2.

a.4. Aquecimento: elevação da temperatura do caldo até 100-105°C.

a.5. Decantação: precipitação de impurezas do caldo (ceras, proteínas, pigmentos, etc.), com obtenção do caldo clarificado.

b. Evaporação ou concentração a vácuo do caldo clarificado

Através de evaporadores de múltiplo efeito (geralmente 4 ou 5 efeitos), o caldo clarificado com 13 a 16 °Brix é concentrado até xarope com 55 a 65 °Brix, sob temperaturas que variam de cerca de 103 a 55°C (temperaturas do primeiro ao último efeito).

c. Cozimento a vácuo do xarope

O xarope é submetido a uma concentração a vácuo em cozedores de calandra, com temperaturas entre 65 e 75°C, obtendo-se a massa cozida. A caramelização, inversão da sacarose e degradação de açúcares redutores devem ser evitadas, operando a temperaturas mais baixas possíveis, para evitar a formação de compostos coloridos escuros. A supersaturação para granagem deve situar-se entre 1,25 a 1,40; para crescimento dos cristais entre 1,08 a 1,20. A pureza dos xaropes deve situar-se entre 83 a 88.

d. Cristalização por resfriamento

Os cristalizadores de massa cozida visam provocar o abaixamento da sua temperatura e induzir o crescimento dos cristais.

c. Centrifugação

A massa cozida é centrifugada e os cristais de sacarose são separados do mel. Os cristais de sacarose são também submetidos a uma lavagem com água para retirar o filme de mel aderido aos mesmos e obter açúcar branco.

f. Secagem

A sacarose é submetida a secagem e resfriamento em secador rotativo, com a finalidade de entrar em equilíbrio com o meio ambiente e evitar empedramento.

No cozimento, para início da formação de cristais, é realizada a semeadura, ou seja, a introdução de cristais de sacarose que servirão como núcleos para deposição de sacarose e crescimento dos cristais. O açúcar utilizado como semente deve ser refinado, moído e peneirado; a técnica usual nas usinas é de moagem do açúcar-semente com etanol, em moinho de bolas, por um tempo de 4 a 8 horas, resultando em partículas com cerca de 0,010 mm. A quantidade média de semente é de aproximadamente 70 g por 100 hectolitros de xarope (DELGADO & CESAR, 1977).

Segundo a opinião de alguns técnicos açucareiros, como o açúcar cristal branco tem especificações usualmente atingidas com as operações básicas descritas, vários cuidados operacionais e técnicas já difundidas, algumas vezes não são empregadas no processo de produção. Na purificação a adição de fósforo ao caldo propicia a obtenção de caldo clarificado de melhor qualidade. Quanto à concentração do caldo, o dimensionamento inadequado dos evaporadores responde por temperaturas mais elevadas. Assim, dentro da tecnologia convencional é perfeitamente viável a obtenção de padrões de maior pureza e menor coloração para o xarope e massa cozida.

O balanço geral de açúcar (Tabela 4), apresentado por LEME Jr. & BORGES (1965), mostra que da sacarose contida no caldo misto, 84,6% é recuperada como açúcar

produzido. Das perdas que somam 15,4%, 13,69% são atribuídas à torta de filtro e melaço.

Tabela 4. Balanço geral do açúcar

balanço de açúcar (pol)	% cana	% pol na cana	% pol no caldo misto
Perda na torta	0,15	1,16	1,29
Perda no melaço	1,45	1,16	12,40
Perda indeterminada	0,20	1,54	1,71
Perda na fabricação	1,80	13,86	15,40
Açúcar produzido em processo	9,90	76,15	84,60
Açúcar entrado em fabricação	11,70	90,00	100,00
Perda no bagaço	1,30	10,00	
Açúcar (pol na cana)	13,00	100,00	

Fonte: LEME Jr. & BORGES, 1965

O açúcar cristal branco de alta pureza, com pol 99,0 a 99,8, não satisfaz os requisitos de paladar exigente (gosto e cheiro de rapadura) além de provocar turvação. A refinação visa eliminar esses inconvenientes principalmente para adoçar produtos delicados como doces, leites, refrigerantes, xaropes e medicamentos (LEME Jr. & BORGES, 1965).

ZARPELON (1984) em seu artigo sobre parâmetros tecnológicos que influem na qualidade do açúcar, faz uma análise com elevada incorporação de sua própria experiência profissional. Ressalta a importância de fatores nas várias operações até a obtenção do xarope, de modo a obter baixo teor de cinzas e cor. Quanto ao cozimento relembra que é "onde verdadeiramente se produz a qualidade do açúcar"; os comentários sobre os inúmeros fatores a controlar para obter um bom açúcar deixam claro a complexidade desta operação e dificuldade de controle devido à sua dependência em variáveis operacionais.

ZARPELON (1984) apresenta também uma análise de tecnologias alternativas, todas visando maior eliminação de impurezas preliminarmente ao cozimento de xarope. Para o xarope relata uma técnica de filtração em peneira de aço inox e nylon, com resultados ainda não adequados, e diz ser bastante antiga a idéia de filtração. Para isso realizou testes com filtro de tecido e de cesto, com resultados desapontadores devido à rápida obstrução do meio filtrante; com isto há necessidade de lavagens frequentes com retorno dos lavados ao processo, o que ocasionou piora do caldo decantado e do açúcar fabricado nas usinas onde os testes foram conduzidos. Este autor conclui que a filtração do xarope é inviável, pelas dificuldades apresentadas. Por outro lado, acha que pode ser promissora a técnica de flotação, ainda não testada com xaropes de fabricação de açúcar.

Outra alternativa apresentada por ZARPELON (1984), para obtenção de açúcar direto de usina, de boa qualidade (semi-refinado), é refundir parte do açúcar A, filtrar a calda obtida e recristalizar. A filtração desta calda já não tem os inconvenientes citados para xarope, devido à sua alta pureza; esta técnica é desenvolvida em usinas de açúcar de beterraba, que geralmente comercializam vários tipos de açúcar. Este processo, todavia, implica em equipamentos e consumo adicionais de vapor.

Finalmente, ZARPELON (1984) comenta aspectos de política de produção e consumo de açúcar no Brasil, sugerindo que é oportuna a reflexão e revisão de procedimentos convencionais. Também sugere o estudo de medidas para o consumo de açúcar demerara, como em outros países. Ressalta também a importância do estímulo à refinação (ou semi-refinação nas próprias usinas, considerando que as facilidades, principalmente de vapor e energia elétrica, baratearia o custo do produto.

BENNETT et al. (1978) propõem a clarificação do xarope como alternativa para obter um açúcar branco de melhor qualidade e rendimentos mais elevados em açúcar. O processo visa a eliminação de impurezas como matéria insolúvel, gomas e compostos coloridos gerados no processamento, que atuam de forma negativa tanto na recuperação do açúcar no cozimento, como na sua qualidade. Dentre as impurezas importantes na

coloração do xarope, as de alto peso molecular formadas por escurecimento enzimático são consideradas mais suscetíveis à oclusão nos cristais, do que os flavonóides naturais do caldo. Em geral, os compostos coloridos a serem evitados no xarope, parecem ser aqueles gerados no processamento. O processo de clarificação do xarope proposto por BENNETT et al. (1978), consiste em uma operação de flotação, envolvendo a adição de cal, ácido fosfórico (ou fosfato de sódio) e floculante, em um clarificador circular com câmara de floculação. Segundo os autores, esse processo permite obter açúcar com redução de 36,0% nas cinzas, 27,5% na cor, 32,3% na turbidez, e aumento de 22,0% na filtrabilidade e 0,17% na pol.

2.3. Processo usual de obtenção de açúcar refinado amorfo

O processo usual de refino de açúcar no Brasil, é realizado a partir de açúcar cristal branco, e pode ser descrito através das etapas seguintes (LEME Jr. & BORGES, 1965; SERRA, 1992):

a. Dissolução do açúcar

O açúcar cristal é dissolvido em água, obtendo-se a calda com cerca de 65 - 75 °Brix.

b. Purificação da calda

A obtenção de calda clarificada é realizada através de processo de fosfo-encalação, com uso de ácido fosfórico, sacarato de cálcio e leite de cal, seguido de aquecimento e flotação para separação dos flocos e impurezas. A seguir são realizadas filtragens com uso de resinas, carvão ativado e argila, em filtros de pressão. A calda filtrada é submetida a tratamento em colunas de resina para abrandamento e descoloração.

LOPEZ-OÑA & BAUMERT (1979) relatam que uma refinaria nos U.S.A. que utiliza o processo de fosfatação-flotação da calda de açúcar também usa carvão ativado para sua descoloração, e que o teor de cinzas do açúcar bruto é responsável pela perda de poder descolorante do carvão. Segundo esses autores, vários pesquisadores demonstraram que o carvão orgânico tende a adsorver preferentemente fosfatos, carbonatos, sulfatos e cálcio-magnésio, antes da adsorção de materiais coloridos. Outro problema diz respeito à incorporação de cinzas na estrutura básica do carvão, exigindo maior reposição deste, devido à redução da superfície ativa disponível.

c. Concentração e cristalização

A calda clarificada é destinada à linha de produção de açúcar refinado granulado ou refinado amorfo; no caso de granulado a calda é concentrada e cozida, submetida a cristalização em movimento (crescimento de cristais), separação dos cristais por centrifugação, lavagem, secagem e peneiramento. Para obtenção do refinado amorfo deve ser realizada a concentração da calda clarificada até cerca de 70 a 73 °Brix, seguindo-se a batedura, resultando no açúcar úmido, secagem, resfriamento e peneiramento final. Neste processo de eliminação de impurezas, o objetivo poder ser resumido no controle da cor da calda; a calda filtrada deve apresentar cor (ICUMSA) de 130 UI e após a descoloração visa atingir 20 UI.

A partir da década de 70 o uso de resinas na refinação do açúcar (McGARVEY et al. 1980; CHEONG & MUSSEBAH, 1980; BASTIN, 1984) começou a ser introduzido em novas aplicações e mesmo substituindo parcialmente as argilas e carvão ativado, que pode ser em pó ou granulado, vegetal ou de ossos. Para descoloração final são empregadas resinas de troca iônica fortemente básicas com matriz de estireno-divinilbenzeno, geralmente em colunas fixas, operando com xaropes de 60 a 65 °Brix e temperaturas de 70 a 75°C; sua regeneração é realizada com solução de cloreto de sódio.

Esses mesmos autores mostram a vantagem das resinas acrílicas para remoção de cor de soluções fortemente coloridas.

McGARVEY et al. (1980) estimam o custo do uso de resinas acrílicas, sem a clarificação prévia com carvão ativado, em cerca de US\$ 0,1/kg de açúcar; no caso de resinas estirênicas, com clarificação prévia em carvão, é de US\$ 0,06.

As especificações do açúcar refinado amorfo são dadas na Tabela 5 a seguir, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1978) e Instituto de Açúcar e do Alcool (IAA, 1986). As especificações internas da Companhia União/Copersucar, são também apresentadas.

2.4. Mecanismos da nucleação secundária da sacarose

No processo de cristalização, duas taxas cinéticas devem ser consideradas: de nucleação e de crescimento. A taxa de nucleação diz respeito à formação de núcleos por unidade de volume da solução; a de crescimento refere-se à alongação das dimensões do cristal. Geralmente a nucleação e crescimento são função do nível de supersaturação (BECKER & LARSON, 1969).

A nucleação diz respeito ao início da transformação de uma fase instável em outra mais estável. Na Figura 1 (KNIGHT, 1969), na curva de resfriamento de uma solução, a nucleação ocorre no ponto A. Chama-se de "crescimento do cristal" ao processo que ocorre entre os pontos A e B e entre B e C. A temperatura de nucleação (TN) é sempre menor que o ponto de fusão (PF).

Tabela 5. Especificações de açúcar refinado amorfo

		ABNT ¹	IAA ²	União/ Copersucar ³
Pol	min	99,0	99,0	99,0
AR (%)	máx	—	0,4	0,4
Cinzas (%)	máx	0,2	0,20	0,2
Cor (UI)	máx	80	80	40
Reflectância (%)	min	—	—	86
SO ₂ (mg/kg)	max	70	—	70
Resíduo insolúvel (%)	max	—	—	5
Umidade (%)	max	0,3	0,30	0,3
Granulometria (mm)	—	—	—	0,35 - 0,50
C. V.				65

Fonte: ¹ABNT, 1978; ²IAA, 1986; ³União/Copersucar, 1994

Núcleo de cristalização é o cristal microscópico que se encontra em completo equilíbrio com a solução supersaturada. A solução altamente supersaturada (lábil, ou seja, instável) em que foi iniciada a segregação de cristais, pode ser representada como um conjunto de partículas de movimento desordenado (moléculas e ions) e de núcleos cristalinos. Os núcleos cristalinos podem ser cristais mono, bi e tridimensionais de diferentes formas e tamanhos. Uns crescem, outros se dissolvem; mas o crescimento predomina. Em uma solução supersaturada metaestável não há núcleos cristalinos e há necessidade de semeadura de cristais (FLINT, 1966).

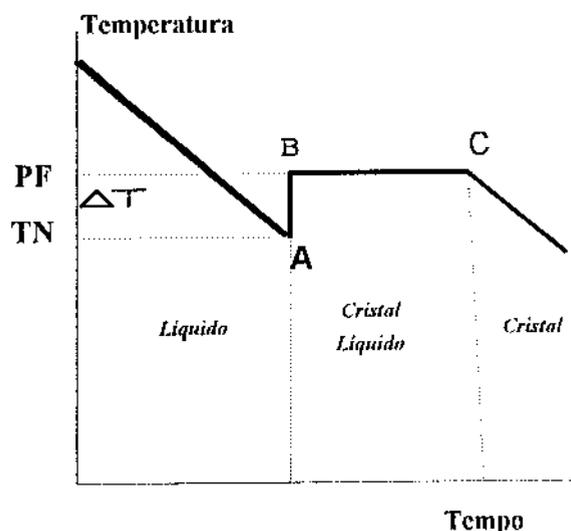


Figura 1. Nucleação em função da temperatura da solução (KNIGHT, 1969)

FLINT (1966) define como cristal o corpo sólido de estrutura reticular; sem esta estrutura o corpo se denomina amorfo. A princípio esta diferença parecia claramente expressada, mas muitos corpos que antes se consideravam amorfos, na realidade são total ou parcialmente cristalinos. O termo "amorfo" é de origem grega e significa "sem forma". Aplicado à substância sólida, este termo deve ser compreendido no sentido de que a substância amorfa carece de forma geométrica natural e de estrutura interna regular. Ao passar à fase sólida, as partículas podem encontrar-se em posições casuais, umas em relação às outras, bem como pode haver uma orientação mútua entre elas. No primeiro caso há uma fase sólida amorfa, e no segundo caso, as regiões positiva e negativa das moléculas, adquirindo uma posição orientada, podem ser os núcleos primários da rede cristalina.

Trabalhos recentes mostram que cristais de soluto presentes na suspensão, contribuem para a taxa de formação de novas partículas. Tal como alguns catalisadores promovem reações químicas, há os que promovem processos de nucleação. O principal efeito se dá na superfície da partícula onde a barreira energética é reduzida. Um bom exemplo de nucleação heterogênea por partículas pequenas é a sementeira de nuvens por

iodeto de prata, de tal modo que gelo ou eventualmente água se precipita. A quantidade de partículas de gelo produzidas é muito maior que a dos núcleos de iodeto de prata adicionados. Este fenómeno é denominado de nucleação auxiliar, germinativa, vegetativa ou secundária (SHOR & LARSON, 1971).

A presença de um cristal em uma fase fluida supersaturada pode geralmente resultar em nucleação adicional, em níveis de supersaturação nas quais a nucleação espontânea não ocorreria; este fenómeno tem sido denominado de *nucleação secundária* (STRICKLAND-CONSTABLE, 1972).

As conclusões de STRICKLAND-CONSTABLE (1972) apontam que a nucleação secundária é induzida por diferentes mecanismos:

- a) Nucleação secundária inicial: ocorre somente quando um cristal é introduzido em uma solução. É atribuída à existência de "poeira de cristal" na superfície do cristalmente, que se desprendem e crescem como novos cristais.
- b) Nucleação secundária dendrítica: se um cristal permanece imóvel em uma solução de elevada supersaturação, em geral cessa o seu crescimento em sua forma normal: cristais alongados ou dendrites crescem a partir do corpo do cristal, e estes podem desgarrar-se e assim causar a nucleação secundária.
- c) Nucleação secundária policristalina: ocorre também a elevada supersaturação, quando cristais crescem como massa policristalina, que pode facilmente romper e originar novos cristais.

Os mecanismos b) e c) são associados com o crescimento de cristais imperfeitos e são processos comparativamente lentos.

- d) Nucleação secundária por colisão: ocorre no instante que um cristal colide ou desliza ao longo de outro corpo sólido em uma solução supersaturada. Comparativamente com outros mecanismos, uma grande quantidade de cristais é produzida mesmo a baixa supersaturação, e aumentando com a elevação desta. Este

mecanismo parece ser a principal causa de nucleação secundária na maioria de cristalizadores com agitação.

O mecanismo denominado de atrito pelo fluido (fluid shear), ou seja, o simples fluxo de solução supersaturada sobre a superfície do cristal, foi sugerido por vários autores (SHOR & LARSON, 1971; MULLIN & LECI, 1972). Todavia o mecanismo de colisão seria tão mais rápido e dominaria totalmente qualquer efeito de remoção pelo fluido (STRICKLAND-CONSTABLE, 1972). Lal et al. (1969) apud CLONTZ & McCABE (1971) realizaram experimentos que mostram que a remoção pelo fluido é ineficiente em produzir nucleação secundária, em qualquer uma das velocidades de fluido estudadas, abaixo da supersaturação limite de crescimento dendrítico. Um outro mecanismo de nucleação secundária, devida ao teor de impurezas, proposto por BOTSARIS et al. (1972), parece ter sido recebido com controversia.

Os mecanismos de nucleação secundária inicial e dendrítica são apontados por STRICKLAND-CONSTABLE (1972) como processos de pequena importância e significado. O mecanismo de colisão parece exercer um papel preponderante na nucleação secundária, em concordância com a opinião de VANHOOK (1971), e dois casos devem ser considerados sobre a origem das moléculas do núcleo: a) da fase sólida e b) do soluto na fase líquida. A discussão desses dois efeitos conduz a conclusões que apontam na direção de um mecanismo misto líquido/sólido.

A formação de núcleos de cristais pode ocorrer por mecanismos homogêneos, heterogêneos e secundários. A nucleação homogênea pode ser espontânea ou induzida; em ambos os casos os novos cristais aparecem em uma solução pura devido à ação de concentrações bastante elevadas. A nucleação heterogênea é devida a um material (ou materiais) em contacto com a solução, que apresenta fórmula e estrutura química diferente do soluto da solução supersaturada; partículas de poeira e paredes do cristizador podem ser um exemplo. A nucleação secundária pode ser considerada um

caso especial de nucleação heterogênea, uma vez que a nucleação é induzida pela presença de soluto cristalino (CISE & RANDOLPH, 1972).

A teoria mais usualmente aceita para a nucleação em cristalizadores industriais é o da nucleação heterogênea. Se supõe que a nucleação heterogênea, devida a partículas estranhas à solução, é o mecanismo inicial para a maioria das cristalizações, mas sendo a nucleação secundária que assume a principal função de nucleação na solução (SHOR & LARSON, 1971).

Segundo SHOR & LARSON (1971), a razão de um núcleo se formar preferencialmente na superfície de um cristal já presente e não na solução, é uma questão energética. Um fator importante na formação de núcleos em superfícies é a relação entre energia interfacial e o ângulo de contacto; todavia esta ainda é uma teoria em aceitação. Na teoria clássica de nucleação, a energia necessária para formar um núcleo é dada pela energia livre mínima de formação G ; a expressão matemática para G mostra que esta é bastante reduzida à medida que o ângulo de contacto diminui. Deste modo, para um estudo envolvendo alteração da taxa de nucleação, seria recomendável provocar uma mudança no ângulo de contacto entre o núcleo e a superfície do cristal, ou pelo menos provocar alteração nas características superficiais dos cristais. Isto pode ser realizado pela adição de materiais que podem ser adsorvidos na superfície do cristal. Por exemplo, um agente com atividade superficial pode ser usado para reduzir o ângulo de contacto e assim obter um aumento na taxa de nucleação.

Através de experimentos conduzidos, CISE & RANDOLPH (1972) relatam que a nucleação inicial é uma função dependente da área. A lavagem dos núcleos semente com acetona ou álcool promovem uma nucleação inicial bem maior. Segundo esses autores, o efeito do tamanho da semente e sua quantidade são fatores importantes e devem ser considerados junto com a supersaturação com relação à nucleação secundária.

SHOR & LARSON (1971) estudaram o efeito de surfactantes, mostrando que afetam significativamente a nucleação e taxa de crescimento. O resultado geral foi de

redução do tamanho médio do cristal e a taxa de nucleação foi aumentada em um fator de 2, mesmo para concentrações bastante pequenas de surfactante. A taxa de nucleação aumenta até um máximo e então decresce em função de maiores concentrações de surfactantes.

Quando surfactantes são adsorvidos em sólidos em suspensão, a adsorção máxima ocorre próximo ao que se denomina concentração crítica micelar do surfactante; este ponto pode ser denominado de saturação da adsorção. Ou seja, uma vez que este ponto foi atingido, a adição de mais surfactante não é prontamente adsorvida mas induz à formação de micélios na solução; esses micélios parecem atrair o surfactante da superfície sólida e também há a possibilidade que superfícies multilaminares cubram a superfície sólida, impedindo a nucleação.

CISE & RANDOLPH (1972) relatam que a nucleação secundária aumenta gradualmente com a supersaturação, comparada com a dependência crítica da nucleação homogênea com a supersaturação.

O coeficiente de supersaturação influi na homogeneidade dos cristais. Os cristais cultivados em soluções fortemente supersaturadas costumam ser menos homogêneos em relação àqueles de soluções pouco supersaturadas. Ademais, o grau de supersaturação da solução influi na forma e número de faces do cristal (KNIGHT, 1969).

CISE & RANDOLPH (1972) observaram o efeito da agitação sobre a nucleação secundária. O aumento da agitação causou aumento da população de núcleos.

STRICKLAND-CONSTABLE (1972) discute a questão da taxa de crescimento de cristais extremamente pequenos. Citando estudos de CISE & RANDOLPH (1972) relata ser bastante reduzida a taxa de crescimento para cristais extremamente pequenos.

CISE & RANDOLPH (1972) apresentam dados mostrando um período de 30 a 40 minutos entre a introdução da semente e o aparecimento dos primeiros cristais. MULLIN & LECI (1972) também obtiveram períodos de latência de duração variada.

STRICKLAND-CONSTABLE (1972) acredita que tais períodos são simplesmente devido às baixíssimas taxas de crescimento dos núcleos recém formados.

WEY & ESTRIN (1972) observaram que independente do mecanismo de origem do núcleo, em um dado momento ele passa a existir em um tamanho bastante reduzido e eventualmente cresce no meio circundante supersaturado. Atingir um tamanho que torna o núcleo visível pode levar uma hora (Lal et al., 1969 apud CLONTZ & McCABE, 1971).

VANHOOK (1971) relata que a nucleação é essencialmente devida à colisão e que pode ser considerada uma reação influenciada pela difusão. Segundo esse autor, dois argumentos suportam esta afirmativa: a) a energia de ativação da nucleação é comparável à da difusão e viscosidade; b) a viscosidade tem uma profunda influência na nucleação de xaropes de açúcar, até ao ponto de inibir a cristalização no caso de doces e confeitos.

BENNETT (1969) chama a atenção para o fato que a cristalização do açúcar é um processo diferenciado comparado com a experiência em sais inorgânicos que suportam níveis baixos de supersaturação, apresentando nucleação abundante tanto em níveis altos de supersaturação como em níveis elevados de agitação mecânica. As soluções de açúcar além de poder atingir níveis elevados de supersaturação, exibem uma supersaturação estável. Ou seja, uma vez atingida uma certa supersaturação, não há ocorrência momentânea de nucleação; esta estabilidade é também mantida sob considerável agitação mecânica. Uma solução supersaturada e com cristais, pode ser agitada sem o aparecimento de uma quantidade substancial de novos núcleos. Devido a esta característica de ausência de nucleação, os cozedores são operados em batelada, e a "semente" introduzida é praticamente toda a quantidade de núcleo requerida para a operação.

Um cozedor contínuo de açúcar opera sem semeadura externa e a nucleação é obtida através de agitação vigorosa com bombeamento do xarope; o uso de uma lâmina

circular que promove elevado grau de turbulência, aumenta a nucleação e diminui o tamanho das partículas (BENNETT, 1969).

Em alguns sistemas inorgânicos a taxa de nucleação é bastante elevada e, conseqüentemente, apenas pequenos cristais podem ser obtidos. Em sistemas orgânicos, como o caso do açúcar, a taxa de nucleação é bastante baixa requerendo a sementeira com cristais (SHOR & LARSON, 1971).

BROADFOOT & WRIGHT (1972) analisam a ocorrência de nucleação em xaropes de açúcar, na zona metaestável de supersaturação (1,20 a 1,30). Opinam que não há estudos das taxas de nucleação nas zonas intermediária e lábil, com resultados que poderiam ser aplicados industrialmente nas condições de cozimento do açúcar. Esses autores sugerem que supersaturação de 1,18 a 1,20 , é o limite para a nucleação e que as taxas de nucleação devem ser menores em xaropes com baixa pureza.

BENNETT (1969) resume as principais condições de cristalização em cozedores a vácuo: o coeficiente de supersaturação é mantido entre 1,1 a 1,4; a viscosidade da solução supersaturada é de 100 a 300 centipoise; a densidade do magma, ao final, é de 50% de cristais em peso, ou 70 - 90% em volume; geralmente o tempo de cozimento é ao redor de 70 minutos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica

A solubilidade é definida como o peso de substância anidra que formará uma solução saturada em 100 gramas de solvente, a uma determinada temperatura; para a maioria das substâncias uma maior temperatura aumenta a solubilidade do soluto (EARLE, 1967). As curvas de solubilidade de cada um dos açúcares p.a. (sacarose, glucose e frutose) em álcool etílico p.a., foram realizadas à temperatura de 30°C, em soluções hidroalcoólicas de zero a 100% de solvente, com maior detalhamento na faixa de 70 a 100 °GL* (62,4 a 100 °INPM*).

As determinações foram realizadas em 100 g de solvente, em frascos erlenmeyer de 250 ml mantidos em banho termostaticado com controle digital da temperatura (Contraves Rheoterm 115), e com agitador magnético ajustado sob a câmara termostaticada. A adição de açúcar, próximo ao ponto de saturação, era realizada em quantidades de 10 a 100 mg, observando a sua dissolução com lupa dotada de iluminação, até um período confirmativo de 24 horas.

A temperatura de 30 °C foi escolhida em razão de ser mais próxima daquelas operacionalmente viáveis em condições práticas ou industriais.

* °GL (Gay Lussac): % de etanol em v/v, a 15 °C; °INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas): % de etanol em m/m, ou seja, gramas de etanol por 100 g de solvente.

3.2. Desenvolvimento do modelo de processo

3.2.1. Processamento de xarope para obtenção de açúcar refinado amorfo

O desenvolvimento de um modelo de processo para obtenção de açúcar foi baseado em quatro hipóteses sequenciais:

- a. Aplicação da baixa solubilidade da sacarose em solventes orgânicos para obtenção de soluções com elevado coeficiente de supersaturação.
- b. Aplicação do processo de nucleação da sacarose em soluções com elevado coeficiente de supersaturação.
- c. Utilização do álcool etílico como solvente, devido à baixa solubilidade da sacarose, sua disponibilidade nas usinas brasileiras e tecnologia acumulada sobre sua recuperação.
- d. Utilização do xarope como matéria-prima inicial, devido à sua alta concentração em sacarose, permitindo a obtenção de uma solução alcoólica de xarope com elevado teor de etanol.

Após estudos e observações de dados bibliográficos sobre a solubilidade da sacarose em soluções hidroalcoólicas, foi escolhido como solvente o álcool etílico retificado industrial 96,0 °Gl ou 93,8 °INPM, devido à sua elevada concentração.

O xarope utilizado nos testes foi o xarope industrial proveniente de caldo de cana, clarificado com emprego de dióxido de enxofre e cal. Como nesta fase foram utilizados diferentes xaropes, foi estabelecida uma única padronização básica que consistia em ajustar sua concentração em 62,0 °Brix. Esse ajuste foi efetuado admitindo ser esta uma concentração mínima desejável considerando um xarope produzido de forma dirigida para o processo; concentrações superiores seriam ideais em termos de menor consumo de etanol e rendimento de açúcar.

Nesta fase de desenvolvimento do modelo de processo, foram realizadas análises de controle visando unicamente a avaliação da variável desejada e orientação dos passos

seguintes, uma vez que o objetivo desta fase era de desenvolver um modelo básico de processo que serviria para estudos posteriores de caracterização e avaliação das variáveis. Nesta fase, muitos testes realizados não exigiram sequer avaliação analítica; uma simples verificação visual de características físicas das soluções, dificuldade de filtragem, cor dos produtos, velocidades/ tempos de cristalização, eram suficientes para avaliação dos testes.

Em significativa parte do trabalho de desenvolvimento do modelo básico de processo, não houve critérios sistemáticos para teste de diferentes operações e fatores. A estratégia foi de dirigir o esforço para estabelecer as operações, sua sequência, testar materiais e condições operacionais, através de observações empíricas e utilização de análises laboratoriais ocasionais.

3.2.2. Processamento de açúcar cristal para obtenção de açúcar refinado amorfo.

O desenvolvimento de um modelo básico de processo seguiu as mesmas linhas gerais do item 3.2.1., utilizando açúcar cristal comercial.

3.3. Avaliação do processo

3.3.1. Processamento de xarope para obtenção de açúcar refinado amorfo

Com o estabelecimento de um modelo básico de processo a partir do item 3.2.1., o objetivo foi dirigido para caracterização dos principais fatores de influência, rendimentos, qualidade do açúcar amorfo obtido e otimização do processo em bancada de laboratório.

O álcool etílico retificado industrial 96,0 °GL ou 93,8 °INPM continuou a ser o solvente utilizado, conforme justificativas já mencionadas no item anterior (3.2.). Do mesmo modo, continuou a ser utilizado o xarope industrial de caldo de cana, clarificado com emprego de dióxido de enxofre e cal, tendo sua concentração em sólidos solúveis

ajustada para 62,0 °Brix. O mesmo xarope foi utilizado para todos os experimentos, sendo mantido em freezer, e para uso a curto prazo era mantido sob refrigeração. A Tabela 6 apresenta a composição e características do xarope utilizado.

Tabela 6. Composição e características do xarope industrial

Sólidos Solúveis (°Brix)	62,0
Pol	54,63
Pureza	88,11
Sacarose (%)	54,63
Aç. Redutores (%)	3,0
Cinzas (%)	2,860
Cor (UI)	14.900
Turbidez (NTU)	176
SO₂ (mg/kg)	101

Os materiais filtrantes utilizados foram: papel de filtro Whatman nº1; carvão ativado TANACARBO P-1, granulometria 67 x 325 (Carvoatif); celite 545 (Nuclear).

Os equipamentos, acessórios e vidrarias principais de laboratório, que foram utilizados são: manta aquecedora e condensador de refluxo para aquecimento das soluções alcoólicas de xarope; funil de buchner com placa sinterizada, com diâmetro de 9 cm, para filtração da solução alcoólica de xarope, em carvão ativado e celite; agitador magnético, para agitação da solução alcoólica de xarope filtrada; estufa com circulação de ar para secagem do açúcar.

Os experimentos para avaliação do modelo básico de processo foram todos conduzidos segundo o procedimento da Figura 4. Os experimentos foram conduzidos processando 100 g de xarope; cada experimento foi realizado em 4 repetições, sendo o açúcar obtido (ou outros materiais) dessas repetições juntado em uma amostra composta.

A avaliação dos experimentos foi efetuada através de determinações analíticas para caracterização das amostras dos vários produtos e subprodutos do processo,

conforme o caso: açúcar amorfo, solução alcoólica de xarope, solução alcoólica residual e resíduo da filtração em papel de filtro. Em outros experimentos também foi determinado o rendimento do processo e balanço de massa em termos de sacarose e açúcares redutores.

As determinações e metodologias utilizadas foram as seguintes:

- a. **Sólidos solúveis:** em refratômetro, segundo SPENCER & MEADE (1967); resultados expressos em °Brix.
- b. **Pol:** por sacarimetria ótica, segundo SPENCER & MEADE (1967).
- c. **Sacarose:** método do ADNS, segundo MILLER (1959), com inversão da sacarose; resultados expressos em percentagem (m/m).
- d. **Pureza (aparente):** $\text{pol}/^{\circ}\text{Brix} \times 100$.
- e. **Açúcares redutores:** método de Knight & Allen, segundo WHALLEY (1971), para açúcares.
- f. **Cinzas:** método por condutimetria, segundo WHALLEY (1971); resultados expressos em percentagem (m/m).
- g. **Cor:** expressa em unidades ICUMSA (UI), determinada segundo norma da UNIÃO/ COPERSUCAR (1992a).
- h. **Turbidez:** expressa em unidade nefelométrica de turbidez (NTU), determinada em turbidímetro de Hach modelo Ratio/XR, segundo norma da UNIÃO/COPER-SUCAR (1993).
- i. **Reflectância:** determinação de índice de reflectância, expresso em percentagem de luz refletida, em fotômetro de reflexão (Elrepho), segundo norma da UNIÃO/ COPERSUCAR (1991).
- j. **Sulfitos (SO₂):** método colorimétrico utilizando cloridrato de rosanilina, segundo normas da UNIÃO/COPERSUCAR (1992b).
- k. **Granulometria:** a dimensão dos cristais foi determinada por peneiramento, segundo SPENCER & MEADE (1967).

3.3.2. Processamento de açúcar cristal para obtenção de açúcar refinado amorfo

A partir do modelo básico de processo (item 3.2.2.), procedeu-se ao processamento de amostras de açúcar cristal (100 g) cuja composição e características são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição e características do açúcar cristal

Pol	99,4
AR (%)	0,05
Cinzas (%)	0,082
Cor (UI)	182
Turbidez (NTU)	7,5
Reflectância (%)	64,3
SO₂ (mg/kg)	27,8

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica

Os resultados de solubilidade dos açúcares (sacarose, glucose e frutose) em soluções hidroalcoólicas com concentrações de zero a 100%, a 30°C, estão apresentados na Tabela 8 e na Figura 2. Na Figura 3 são apresentadas as curvas ampliadas, na faixa de concentração de maior interesse.

Através das curvas de solubilidade e considerando o interesse na sacarose, observa-se a possibilidade de aplicação destes resultados para a separação desse açúcar, utilizando por exemplo, o xarope da fabricação de açúcar de cana.

Os resultados indicam uma menor inclinação da curva de solubilidade de sacarose a partir de uma concentração em etanol de 73,5 °INPM, com solubilidade de 4,6 g de sacarose por 100 g de solvente. Por outro lado, as curvas de solubilidade de sacarose e glucose se interseccionam a 71,2 °INPM, o que significa que em concentrações alcoólicas superiores haverá maior retenção de glucose em solução, em relação à sacarose, permitindo uma maior pureza da sacarose precipitada.

Através dos dados da Tabela 8 e Figuras 2 e 3, procurou-se estabelecer a faixa de concentração ideal para conduzir os experimentos. Observando os dados de solubilidade da sacarose, pode-se verificar que aquela faixa deve situar-se entre 73,5 e 85,7 °INPM. Para valores inferiores a 73,5 °INPM a solubilidade da sacarose aumenta rapidamente; para valores superiores a 85,7 °INPM o decréscimo na solubilidade é pequeno. Considerando ainda o consumo de etanol (Tabela 9) para atingir aquelas concentrações

no caso da sua mistura com xarope (62 °Brix), a opção da faixa de concentração para estudos ficou entre 74 e 82 °INPM. Com relação aos açúcares redutores, verifica-se que naquela faixa de concentração de etanol, pode ser mantida uma razoável quantidade de glucose em solução e uma maior quantidade de frutose. Ou seja, pode-se manter esses açúcares em solução, em maior proporção em relação à sacarose.

Por outro lado, os resultados também permitem observar o potencial do uso do coeficiente de solubilidade para separação não só da sacarose, mas também da glucose em soluções que contenham frutose.

Os resultados de solubilidade da sacarose a 25 °C obtidos por Reber (1953) apud MEADE & CHEN (1977), apresentados na Tabela 1, apresentam os seguintes resultados para as concentrações de etanol interpoladas: 20°GL, 163,38 g sacarose por 100 g de solvente; 40°, 112,87 g ; 70°, 31,13 g ; 72°, 27,07 g ; 75°, 20,97 g ; 78°, 14,88 g ; 80°, 11,87 g ; 85°, 6,96 g ; 90°, 2,06 g ; 93°, 0,97 g ; 96°, 0,33 g ; 97°, 0,26 g.

Comparando estes resultados com aqueles da Tabela 8, verifica-se que a partir de 75°GL (67,9 °INPM), a quantidade de sacarose dissolvida (a 25°C), segundo Reber, passa a ser maior do que o valor obtido neste trabalho, a 30°C. Assim, pode-se dizer que há uma discrepância dos dados obtidos. A comparação da solubilidade da sacarose em água a 25°C entre os resultados de Reber (1953) apud MEADE & CHEN (1977) e de Charles (1960) apud MEADE & CHEN (1977), pode-se dizer que também são algo discrepantes uma vez que diferem em 2,0 g de sacarose.

Comparando o resultado da solubilidade de sacarose a 30°C obtido por Charles (1960) apud MEADE & CHEN (1977), apresentado na Tabela 2, verifica-se que é bastante próximo daquele obtido neste trabalho: 214,3 g de sacarose por 100 g de água (Charles, 1960) e 214,54 g, respectivamente (Tabela 8). O mesmo pode ser verificado para a solubilidade da glucose a 30°C, comparando com os dados do National Bureau of Standards (NBS-C. 440, 1942) apud MEADE & CHEN (1977), Tabela 3: 120,46 g por 100 g de água (NBS) e 120,00 g neste trabalho.

Tabela 8. Resultados obtidos de solubilidade de açúcares em etanol (g açúcar dissolvidos em 100 g da solução hidroalcoólica), a 30°C

concentração em etanol		solubilidade g/100g de solvente		
°GI	°INPM	sacarose	glucose	frutose
0	0	214,54	120,00	446,52
20	16,27	167,54	94,00	383,04
40	33,37	120,00	67,42	316,32
70	62,40	36,00	22,44	186,42
72	64,59	30,41	19,84	167,63
75	67,87	21,33	16,44	140,34
78	71,24	11,23	12,75	112,41
80	73,53	4,60	10,23	94,03
85	79,43	2,75	6,30	62,84
90	85,68	0,90	3,54	26,62
93	89,64	0,65	1,92	14,33
96	93,84	0,46	0,91	8,24
97	95,31	0,20	0,60	5,41
100	100	0,09	0,20	2,80

80 °INPM (85,80 °GL): 2,58 g sacarose; 6,05 g glucose; 32,92 g frutose (valores calculados)

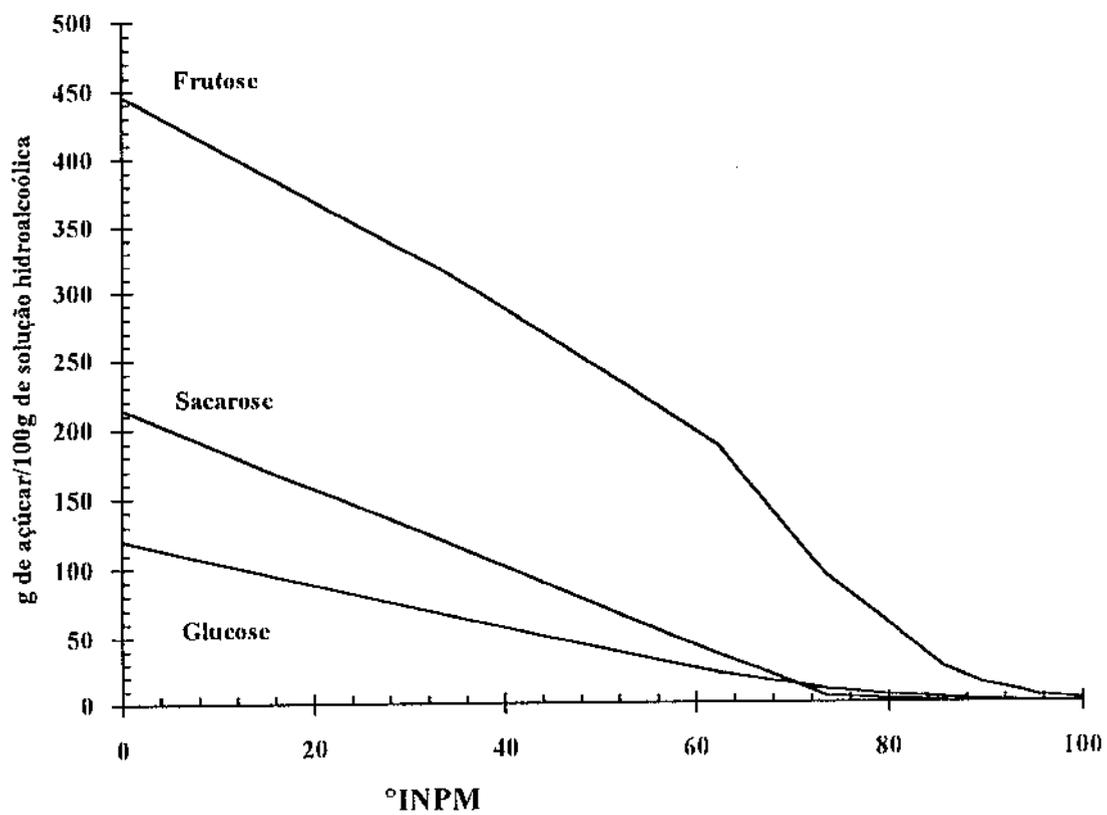


Figura 2. Curvas de solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica de 0 a 100 °INPM, a 30°C

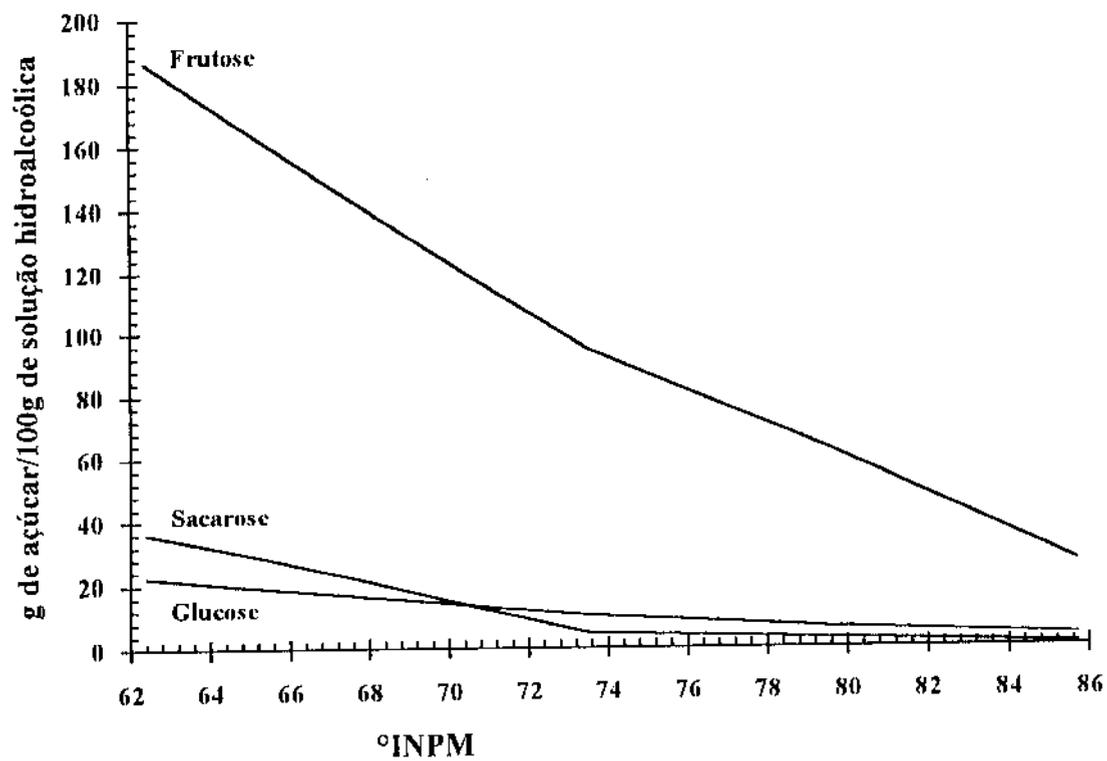


Figura 3. Curvas de solubilidade dos açúcares em solução hidroalcoólica de 62 a 86 °INPM, a 30°C

4.2. Processo de obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de xarope

A seguir são descritos resumidamente alguns dos esquemas, parciais ou totais, de modo a mostrar as linhas gerais das rotas e sequências das variáveis testadas para o desenvolvimento de um processo de obtenção de açúcar refinado a partir de xarope de caldo de cana-de-açúcar. Todos os testes foram realizados com xarope 62 °Brix.

Preliminarmente, como o interesse era obter já de início uma máxima precipitação de sacarose, estabeleceu-se o uso de uma proporção xarope:etanol de 1:4 (m/m), o que significa uma graduação alcoólica de cerca de 85 °INPM na mistura. O xarope (100 g) e o álcool foram misturados e a mistura filtrada em papel de filtro separando-se um resíduo marrom cuja análise centesimal, em base seca, mostrou 41,2% de amido e outros polissacarídeos, 21,5% de cinzas, 6,1% de proteínas, 31,2% de sacarose, zero de gordura e fibra; a quantidade desse resíduo foi de 4,0 g. A mistura filtrada foi deixada em repouso e após 14 horas obteve-se um precipitado de sacarose com cristais grandes e de cor branca; esse açúcar foi pesado e o peso médio foi de apenas 5,8 g. O mesmo teste, mas utilizando uma proporção menor de xarope:álcool, 1:2 (m/m), ou seja, uma graduação alcoólica de cerca de 80 °INPM na mistura, forneceu apenas 4,9 g de açúcar. Este procedimento apresentou uma filtração bastante lenta, mesmo sendo efetuada sob vácuo.

O mesmo teste foi realizado com aquecimento até ebulição da mistura xarope:etanol. O resultado foi uma filtração bem mais rápida. Mas após 14 horas de repouso não ocorreu precipitação de açúcar. Esse mesmo processo, deixando a solução por 24 horas em repouso, mostrou a precipitação de açúcar com coloração parda.

Na realidade foram realizados muitos outros testes, que foram resumidos nesta apresentação. Neste ponto já se verificava que havia dois problemas a serem solucionados:

a) controlar o processo de precipitação que se mostrava irregular e demorado; b) purificar a solução xarope:álcool, de modo a tentar obter um açúcar de melhor qualidade. Para solucionar a questão da irregularidade da precipitação, tanto no que diz respeito a rendimentos variáveis como à granulometria do açúcar, foram testadas algumas técnicas, sem contudo obter resultados adequados. O fenômeno da nucleação secundária aplicado principalmente a sais inorgânicos e descrito em alguns artigos (BENNETT, 1969; SHOR & LARSON, 1971; VANHOOK, 1971; STRICKLAND-CONSTABLE, 1972 e CISE & RANDOLPH, 1972), começou a ser testado, como uma possível solução. O que foi verificado é que a nucleação secundária era viável com a semeadura da solução (adição de cristais semente de sacarose).

Para a purificação da solução os testes indicaram melhores resultados com a utilização de papel de filtro, seguido de filtração em carvão ativado e celite. Com base nestes testes foi esquematizado o modelo de processo desenvolvido, apresentado na Figura 4, para que se procedesse a experimentos visando a otimização, detalhamento da influência de vários fatores e rendimento do processo.

O processo desenvolvido pode ser descrito iniciando pela mistura do xarope e etanol 93,8 °INPM, homogeneização da solução e aquecimento até fervura. A solução hidroalcoólica de xarope aquecida é submetida a uma filtração em um filtro a vácuo preparado com uma camada inferior de celite e uma superior de carvão ativado. Na solução filtrada e resfriada, é realizada a semeadura de cristais de sacarose (cerca de 0,01 mm); esta solução é deixada sob agitação rápida para ocorrência da nucleação. A sacarose precipitada é recuperada através de filtração em papel de filtro Whatman nº1 e submetida a secagem, obtendo um açúcar amorfo.

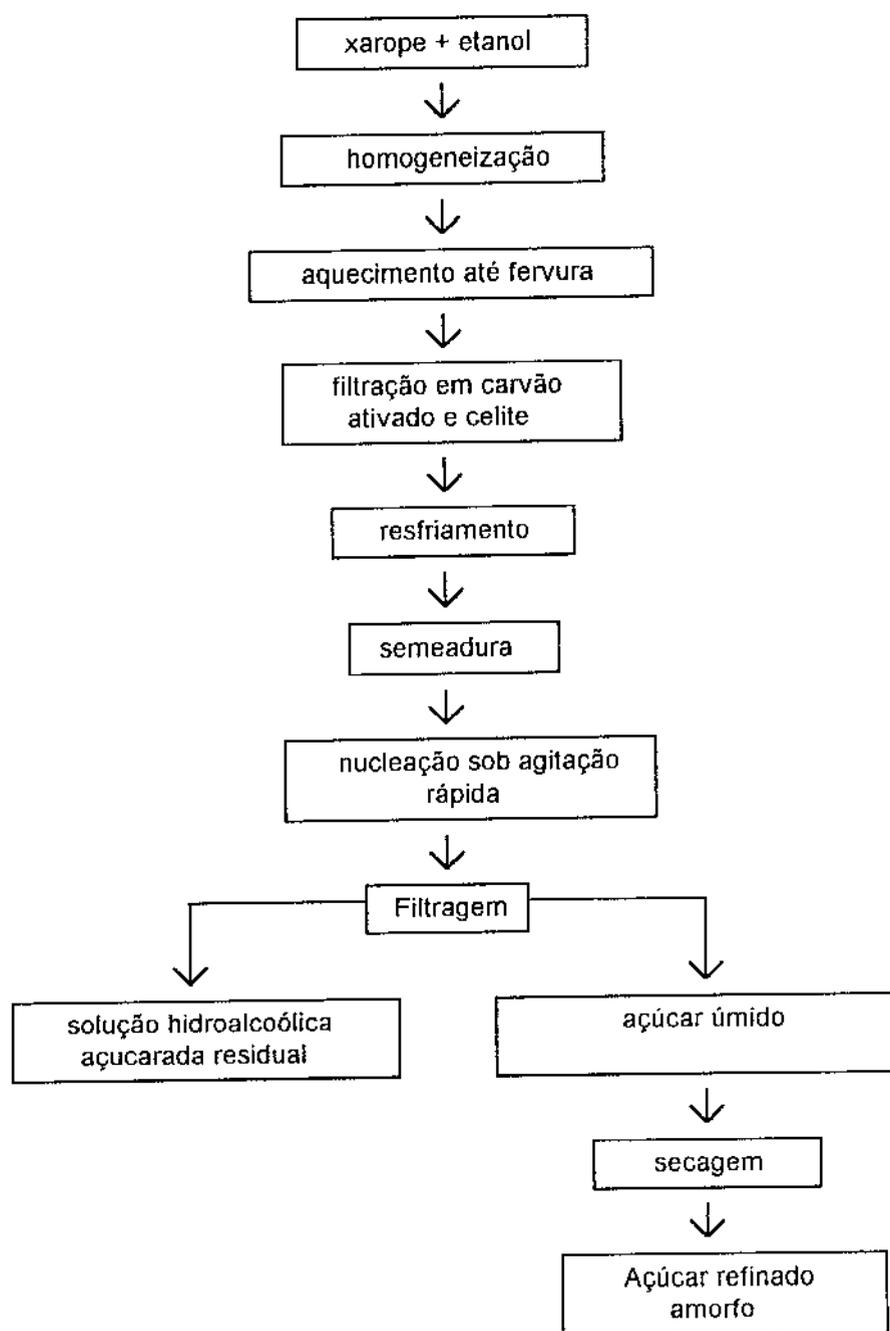


Figura 4. Fluxograma do processo para obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de xarope

O aquecimento até fervura da solução hidroalcoólica açucarada, obtida da mistura de xarope com etanol, permite manter a sacarose solúvel, evitando o aparecimento de cristais. A ocorrência de cristais provoca elevadas perdas na filtragem dessa solução. Deste modo, recomenda-se que a filtragem seja realizada sem abaixamento da temperatura. Por outro lado a temperatura elevada aumenta a taxa de aplicação do filtro; a filtragem a frio é praticamente inviável.

O carvão ativado visa a remoção da cor do xarope. As propriedades adsorventes do carvão são potencializadas a temperaturas elevadas. As propriedades adsorventes dependem de diversas circunstâncias mas em primeiro lugar da estrutura do próprio carvão; a granulometria, umidade, natureza do soluto e do solvente, concentração, viscosidade, temperatura, pH, etc., também influem. Os constituintes iônicos atraídos pelo carvão, são principalmente o cálcio, magnésio, sulfatos, anions descolorantes e ions orgânicos polivalentes como o aconitato, que é extraído na sua totalidade (COSTA, 1972; SPENCER & MEADE, 1967 e HYNDSHAW, 1975).

O uso de celite tem por objetivo a extração das partículas em suspensão coloidal. Além de sua ação filtrante mecânica, a extração da matéria coloidal altera as propriedades óticas do licor filtrado (SPENCER & MEADE, 1967).

O resfriamento da solução hidroalcoólica açucarada filtrada tem dupla finalidade, de provocar aumento do coeficiente de supersaturação e viabilizar a nucleação evitando a redissolução dos cristais semente e dos núcleos formados.

Para a nucleação foi adicionada uma quantidade de 100 mg de cristais semente e a solução foi mantida sob agitação rápida até obter os cristais.

A secagem do açúcar foi realizada em bandejas, em estufa com circulação de ar e agitação, sob temperatura de 40 °C.

O açúcar obtido pelo processo de nucleação mostrou uma granulometria menor que do açúcar refinado amorfo industrial que é de 0,35 a 0,50 mm (Tabela 5). A granulometria de amostras dos vários experimentos conduzidos mostrou que cerca de

75% dos cristais apresenta entre 0,10 a 0,18 mm, aproximadamente. A distribuição média típica foi a seguinte:

Tyler	60	65	80	115	150	170	270	325	400
mm	0,250	0,210	0,177	0,125	0,105	0,088	0,065	0,044	0,037
distribuição %	3,87	5,43	32,86	26,67	16,25	3,60	3,95	1,59	0,27

A solução hidroalcoólica açucarada residual (Figura 4) contém a sacarose não cristalizada, assim como a glucose e frutose, e impurezas em solução. De acordo com os resultados finais obtidos neste trabalho, esta solução hidroalcoólica (80 °INPM) apresenta cerca de 20% da sacarose da matéria-prima, o que a torna um resíduo importante do ponto de vista de recuperação e utilização dos açúcares que contém. Embora este trabalho não inclua o estudo da recuperação desses açúcares, alguns testes realizados sugerem o uso de evaporação ou destilação a vácuo, recuperando o etanol e obtendo um xarope residual de alta pureza, que poderá se destinar à produção de açúcar ou de álcool.

Para a realização dos experimentos de otimização e estudo dos fatores que influem no rendimento e qualidade do açúcar obtido, foram efetuados cálculos teóricos, com base no coeficiente de solubilidade (Tabela 8), de modo a visualizar e fornecer subsídios para o desenvolvimento do processo. Foi calculado a massa de etanol 93,8 °INPM por 100 g de xarope com diferentes concentrações de sólidos solúveis, para obtenção de soluções com diferentes concentrações alcoólicas (Tabela 9).

A fórmula para o cálculo dos dados da Tabelas 9, é a seguinte:

$$Me = \frac{(100 - B)^{\circ}INPM}{93,84 - ^{\circ}INPM}$$

Me: Massa (g) de etanol 93,84 °INPM por 100 g de xarope

B: Brix do xarope

°INPM: Concentração alcoólica (m/m) desejada para a mistura xarope:etanol

Tabela 9. Massa (g) de etanol 93,84 °INPM por 100 g de xarope, em função da percentagem de sólidos solúveis no xarope e da concentração alcoólica desejada

sólidos solúveis (°Brix)	°INPM da mistura xarope : etanol									
	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83
50	176,4	199,0	213,0	228,6	246,2	266,2	289,0	315,4	346,3	382,6
55	167,8	179,1	191,7	205,8	221,6	239,6	260,1	283,9	311,7	344,6
60	149,2	159,2	170,4	182,9	197,0	212,9	231,2	252,0	277,0	306,3
62	141,7	151,3	161,9	173,8	187,1	202,3	219,7	239,7	263,2	290,9
65	130,5	139,3	149,1	160,0	172,3	186,3	202,3	220,8	242,4	268,0
70	111,9	119,4	127,8	137,2	147,7	159,7	173,4	189,3	207,8	229,7

4.2.1. Otimização do processo a partir de xarope

Utilizando o processo esquematizado na Figura 4 foram realizados experimentos para avaliar a influência de diversos fatores e otimizar o processo em função do rendimento e qualidade do açúcar obtido.

Em todos os experimentos realizados foi utilizado xarope com 62 °Brix e pureza aparente 88,11, com 54,63% de sacarose; foi sempre utilizada a quantidade de 100 g de xarope para o preparo da solução hidroalcoólica a 80 °INPM ou outra concentração desejada.

4.2.1.1. Teste de filtração

Estes testes visaram verificar o efeito de quantidades variáveis de carvão ativado e celite sobre a qualidade do açúcar obtido, e assim definir um filtro padrão a ser utilizado nos experimentos seguintes.

As quantidades (gramas) de celite:carvão ativado, variaram entre 30:30 a 50:50. A concentração da solução hidroalcoólica preparada foi de 80 °INPM.

Os resultados apresentados na Tabela 10 e Figura 5 indicam a influência daqueles tratamentos sobre a purificação da solução hidroalcoólica açucarada e, conseqüentemente, sobre a qualidade do açúcar obtido. Os resultados indicam claramente a opção pelo filtro composto por 40 g de celite e 40 g de carvão ativado (filtro 40:40).

O filtro 40:40 mostra em relação àqueles com menores quantidades de meio filtrante, açúcar com pol mais elevada, menores teores de açúcares redutores, cinzas e cor. Para filtros com maiores quantidades de meio filtrante, os ganhos não foram tão expressivos em relação ao filtro 40:40. Neste experimento já se observa que o processo dá um açúcar isento de SO₂.

Tabela 10. Efeito da filtração (g celite:g carvão ativado) na qualidade do açúcar obtido de xarope, com solução hidroalcoólica 80 °INPM

	g celite:g carvão ativado					
	30:30	30:40	30:50	40:40	40:50	50:50
Pol	98,9	98,8	99,1	99,2	99,2	99,2
AR (%)	0,47	0,44	0,38	0,31	0,30	0,28
Cinzas (%)	0,350	0,300	0,178	0,098	0,095	0,090
Cor (UF)	243	202	170	96	93	93
SO₂ (mg /kg)	0	0	0	0	0	0

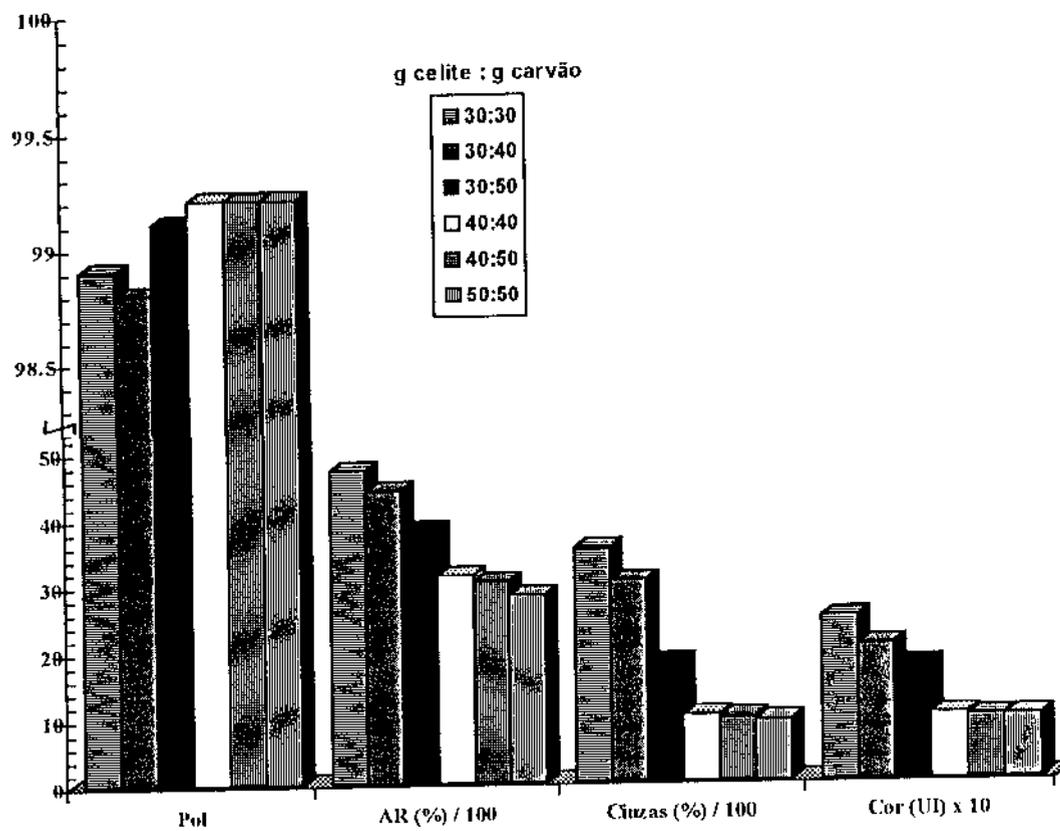


Figura 5. Efeito da filtração (g celite:g carvão ativado) na qualidade do açúcar obtido de xarope, com solução hidroalcoólica 80 °INPM

Por outro lado, os resultados demonstram a possibilidade de obtenção de açúcar com características de um refinado amorfo, desde que se assegure uma purificação adequada.

A avaliação do uso da filtração em carvão ativado e celite como tecnologia de purificação, pode ser considerado viável e útil, principalmente devido à sua simplicidade para aplicação em escala de laboratório. Todavia, as quantidades utilizadas de cada meio filtrante e as perdas de sacarose agregadas a esses materiais, permitem afirmar que o scale-up deverá optar por outras tecnologias. Neste sentido ZARPELON (1984) cita testes com tecnologias de purificação de xarope preliminarmente ao cozimento, visando a obtenção de açúcar direto com qualidade para consumo; conclui que possivelmente apenas a técnica de flotação pode ser promissora. BENNETT et al. (1977) propuseram um processo para clarificação do xarope como alternativa para obter um açúcar branco de melhor qualidade, que consiste em uma operação de flotação.

É interessante lembrar que ZARPELON (1984) relata várias técnicas de filtração de xarope, sem resultados satisfatórios, dizendo ainda ser bastante antiga a idéia de filtração do xarope.

Dos diversos testes preliminares realizados neste trabalho, foi verificado que a filtração em celite e carvão ativado somente é viável para soluções diluídas, aquosas ou não, e com melhores resultados a quente. Assim, no caso de soluções aquosas o uso deste filtro, teria o inconveniente de obrigar a uma série de operações de vantagens discutíveis: diluição de xarope em água, filtração e reconcentração do xarope; nesta última operação, contudo, haverá formação de compostos de cor escura indesejáveis.

O uso de solução alcoólica além de servir como diluente para possibilitar a filtração, atua mantendo algumas impurezas na fase insolúvel tanto a frio como a quente e que serão retidas no filtro, mantem outras impurezas na fase solúvel do solvente (principalmente corantes), e a solução filtrada apresenta ainda elevado coeficiente de supersaturação da sacarose. A questão de solubilidade de impurezas em soluções

hidroalcoólicas, deve merecer estudos mais detalhados no futuro. Todos os experimentos seguintes foram realizados com filtro de 40 g de celite e 40 g de carvão ativado (filtro 40:40).

4.2.1.2. Efeito do coeficiente de supersaturação da sacarose sobre o rendimento da nucleação.

Para se conhecer o efeito do coeficiente de supersaturação da sacarose em solução hidroalcoólica sobre o rendimento da nucleação, foi realizado um experimento que constou do preparo de soluções de etanol sempre com 80 °INPM, mas com diferentes concentrações de sacarose.

Para o preparo das soluções supersaturadas, a sacarose foi diluída em água destilada e essa solução foi misturada com a quantidade adequada de etanol 93,8 °INPM, para obter uma solução com 80 °INPM (na solução 80 °INPM é impossível dissolver a sacarose).

Os coeficientes de supersaturação estudados variaram entre 1,0 a 9,0; os resultados da Tabela 11 e Figura 6 mostram que a partir de coeficiente 8,0 o rendimento já não é mais alterado.

A dissolução de 100 g de xarope (62,0 °Brix e 54,63 g sacarose), com etanol 93,8 °INPM, para obter uma solução hidroalcoólica açucarada com 80 °INPM, resulta num coeficiente de supersaturação de 8,2. Esse coeficiente pode ser considerado ótimo para o rendimento da nucleação. Deve-se estar atento para as perdas na filtração, de modo que se mantenha um coeficiente de supersaturação no mínimo de 8,0 na solução hidroalcoólica açucarada filtrada. No caso deste trabalho, o procedimento de bancada adotado foi responsável por perdas significativas de açúcar no filtro devido à retenção pelo meio filtrante; assim, os rendimentos apresentados nos experimentos poderiam ser superiores.

Tabela 11. Rendimento da nucleação em função do coeficiente de supersaturação da sacarose, em solução hidroalcoólica 80 °INPM. Tempo de agitação de 60 minutos

supersaturação	gramas de sacarose ⁽¹⁾	sacarose precipitada (g)	rendimento %
1,0	7,74	0	0
2,0	15,48	0,5	3,23
3,0	23,22	8,8	37,9
4,0	30,96	17,8	57,5
5,0	38,70	26,4	68,2
6,0	46,44	34,4	74,3
7,0	54,18	42,6	78,5
8,0	61,92	51,3	82,9
9,0	69,66	57,8	82,9

⁽¹⁾ 300 g de solução hidroalcoólica

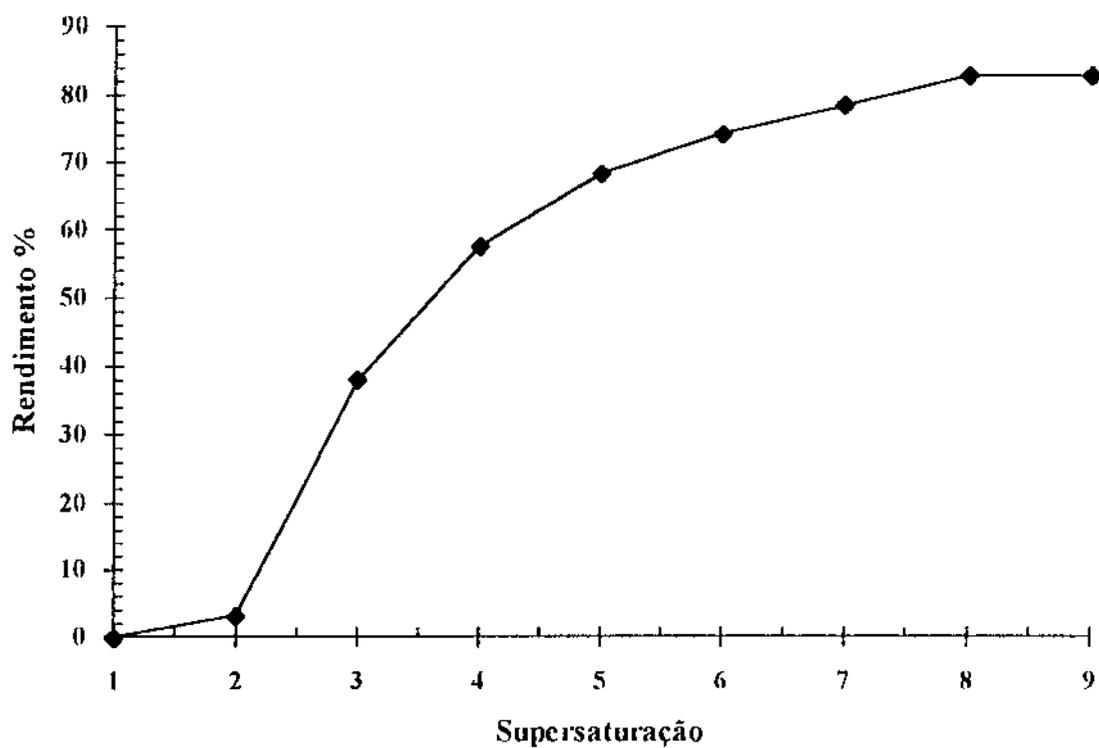


Figura 6. Rendimento da nucleação em função do coeficiente de supersaturação da sacarose, em solução hidroalcoólica 80 °INPM. Tempo de agitação de 60 minutos

Deve ser chamada a atenção para o fato do rendimento da nucleação ser dependente do grau alcoólico da solução. Ou seja, o grau alcoólico interfere no rendimento, devido à diferente solubilidade da sacarose.

4.2.1.3. Efeito do grau alcoólico sobre o rendimento e qualidade do açúcar obtido

Os experimentos com graus alcoólicos de 74 a 82 °INPM foram realizados com o fim de avaliar o rendimento e a qualidade do açúcar obtido. Aqueles graus alcoólicos referem-se ao teor de etanol na mistura entre xarope e o solvente etanol 93,8 °INPM. Os resultados são apresentados nas Tabelas 12 e 13 e Figuras 7a e 7b.

Na Tabela 12 consta o teor de sacarose da solução hidroalcoólica filtrada (sacarose % no filtrado), donde se calculou o coeficiente de supersaturação da sacarose. O rendimento % da nucleação refere-se à percentagem da sacarose do filtrado que é nucleada e precipitada; foi calculado a partir da massa do açúcar obtido, após secagem até peso constante. Foi ainda determinado o teor de açúcares redutores na solução hidroalcoólica filtrada (AR % no filtrado) e através da determinação do teor de açúcar redutores no açúcar obtido foi calculada a percentagem dos açúcares redutores do filtrado que é precipitada junto com a sacarose (% AR do filtrado precipitado).

Os teores de sacarose % e AR % no filtrado (Tabela 12) vão sendo reduzidos com o aumento do grau alcoólico devido ao efeito de diluição em função do maior volume de solução hidroalcoólica obtida (ver Tabela 9). Vê-se que embora os teores de sacarose vão diminuindo com o grau alcoólico, o rendimento é maior devido ao menor coeficiente de solubilidade da sacarose em soluções de maior grau alcoólico. Também devido a esse menor coeficiente de solubilidade da sacarose em soluções com maior grau alcoólico, é que o coeficiente de supersaturação da sacarose aumenta de 2,9 até 7,3, respectivamente para 74 e 82 °INPM. A 80 °INPM o rendimento da nucleação foi de 77,0%, portanto superior àquele da Tabela 11 que é de 71,9% para um coeficiente de supersaturação também de 5,6. Isto pode ser atribuído ao fato de que os dados da Tabela

11 se referem a solução de sacarose pura; no caso da solução filtrada de xarope, há impurezas que devem ser consideradas e que vão diminuir o coeficiente de solubilidade da sacarose.

Quanto à percentagem de AR do filtrado que são precipitados, também apresentam elevação embora os teores relativos no filtrado diminuam. A mesma explicação dada para a sacarose também se aplica neste caso.

Com relação à qualidade do açúcar obtido (Tabela 13 e Figuras 8a e 8b), vê-se que à medida que aumenta o grau alcoólico também há uma melhora da qualidade do açúcar obtido. A pol do açúcar apresenta uma tendência de aumentar, o que é atribuído à maior diluição das impurezas nas soluções com maior grau alcoólico, causando menor contaminação da sacarose precipitada.

Os açúcares redutores e as cinzas do açúcar obtido apresentam a tendência de diminuir com o aumento do grau alcoólico, o que também se atribui à sua maior diluição nas soluções com maior grau alcoólico. Esta mesma tendência é acompanhada pela cor e turbidez do açúcar. A reflectância do açúcar obtido mostrou a tendência de aumentar com o aumento do grau alcoólico. Quanto ao SO_2 , o açúcar obtido mostrou-se totalmente isento, embora o xarope processado apresentasse um teor de 101 mg/kg.

A observação dos resultados permite dizer que se pode obter rendimentos de recuperação de açúcar de 77,0% para 80 °INPM, que poderá ser melhorado num processo com menores perdas de sacarose na filtração e com xarope com maior teor de sacarose, estimando-se que o rendimento possa chegar a 81- 83% (ver também Tabela 11).

Tabela 12. Concentração (m/m) de sacarose e açúcares redutores no filtrado, coeficiente de supersaturação da sacarose, rendimento da nucleação da sacarose e açúcares redutores arrastados pela sacarose precipitada, em diferentes concentrações de etanol

	°INPM				
	74	76	78	80	82
Sacarose % no filtrado	18,52	16,78	15,65	14,40	12,43
Coefficiente de supersaturação	2,9	3,4	4,3	5,6	7,3
Rendimento da nucleação⁽¹⁾	56,5	62,6	69,8	77,0	81,2
AR % no filtrado	0,76	0,71	0,70	0,64	0,60
% AR do filtrado arrastados pela sacarose precipitada	10,65	11,55	12,86	14,06	15,0

Tabela 13. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido

	°INPM				
	74	76	78	80	82
Pol	98,8	98,9	98,6	99,0	99,2
AR (%)	0,43	0,39	0,36	0,31	0,21
Cinzas (%)	0,259	0,242	0,200	0,178	0,114
Cor (UI)	185	178	141	117	82
Turbidez (NTU)	14,2	12,5	10,6	9,4	8,5
Reflectância (%)	83,5	84,6	85,8	87,0	88,3
SO₂ (mg /kg)	0	0	0	0	0

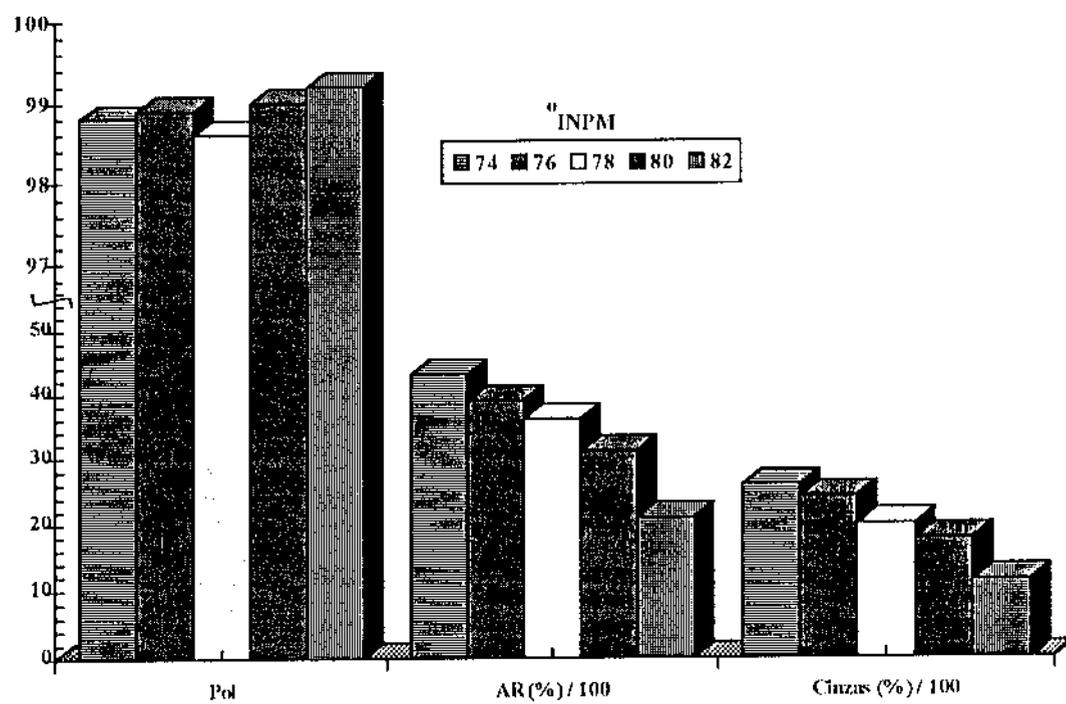


Figura 7a. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido



Figura 7b. Efeito da concentração de etanol na qualidade do açúcar obtido

O açúcar não precipitado (cerca de 20% do açúcar presente no xarope), mantido solúvel na solução hidroalcoólica residual, poderá ter sua recuperação e aplicação estudadas, e não deve representar uma perda propriamente dita.

De uma forma geral pode-se dizer que o açúcar obtido, em comparação com as especificações do açúcar refinado amorfo (Tabela 5), apresenta algumas características bastante superiores, outras em conformidade e apenas a cor é que deixa a desejar (117 UI em relação à cor entre 40 a 90, das diversas especificações).

Assim, até o momento pode-se dizer que a aplicação do processo, a princípio, permite obter açúcar com pol, e reflectância adequadas e próximas das especificações; açúcares redutores e cinzas adequadas e abaixo das especificações; dióxido de enxofre ausente o que pode ser classificado como excelente. Com relação à cor que classificou-se bem acima da especificação, deverá ser buscada uma solução para sua redução nos próximos experimentos.

4.2.1.4. Efeito do tempo de agitação

Para o estudo do efeito do tempo de agitação foi realizado um experimento em que os tempos variaram de 15 a 120 minutos, visando avaliar o rendimento e qualidade de açúcar obtido (Tabela 14 e Figuras 8a e 8b).

Considerando os resultados do experimento anterior (item 4.2.1.3.), que mostraram a obtenção de açúcar de cor ainda elevada, foram realizados vários testes com o objetivo de procurar ajustar melhor a filtração e assim demonstrar a possibilidade da cor do açúcar ser enquadrada nas especificações para açúcar refinado amorfo (Tabela 5). Assim, a partir deste experimento foi adotado o procedimento da filtração em um funil de buchner com diâmetro menor, além de realizar o pre-aquecimento de carvão ativado e da celite no funil.

Os resultados de rendimento da nucleação apontam para a obtenção de quantidades crescentes de açúcar obtido até o tempo de 60 minutos, estabilizando daí em

frente. Assim, esse tempo de agitação que já vinha sendo empregado devido a testes preliminares, foi confirmado. O tempo de 45 minutos de agitação mostram resultados próximos daquele de 60 minutos, mostrando a possibilidade de que um estudo detalhado de velocidade de agitação possa recomendar um menor tempo.

Esse período para completa nucleação é apontado por diversos autores (Lal, Mason & Strickland, 1969 apud CLONTZ & McCABE, 1971; MULLIN & LECI, 1972; STRICKLAND-CONSTABLE, 1972); CISE & RANDOLPH (1972) relatam um período de 30 a 40 minutos e STRICKLAND-CONSTABLE (1972) atribue o mesmo às baixíssimas taxas de crescimento de núcleos extremamente pequenos.

Em termos gerais um maior tempo de agitação prejudica a qualidade de açúcar obtido, considerando apenas os tempos de 45 a 120 minutos, nos quais o rendimento foi maximizado. A pol mostra uma nítida tendência decrescente; os açúcares redutores e reflectância permanecem estáveis; cinzas, cor e turbidez mostram nítida tendência crescente.

Tabela 14. Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM

	minutos					
	15	30	45	60	90	120
Rendimento (%) da nucleação	29,7	60,1	74,2	78,6	78,8	78,8
Pol	99,6	99,6	99,4	99,3	99,1	99,0
AR (%)	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
Cinzas (%)	0,071	0,093	0,104	0,123	0,142	0,159
Cor (UI)	60	60	61	64	70	73
Turbidez (NTU)	4,4	4,8	5,3	6,8	8,3	9,4
Reflectância (%)	90,4	90,3	90,0	89,8	88,8	88,7
SO₂ (mg/kg)	0	0	0	0	0	0

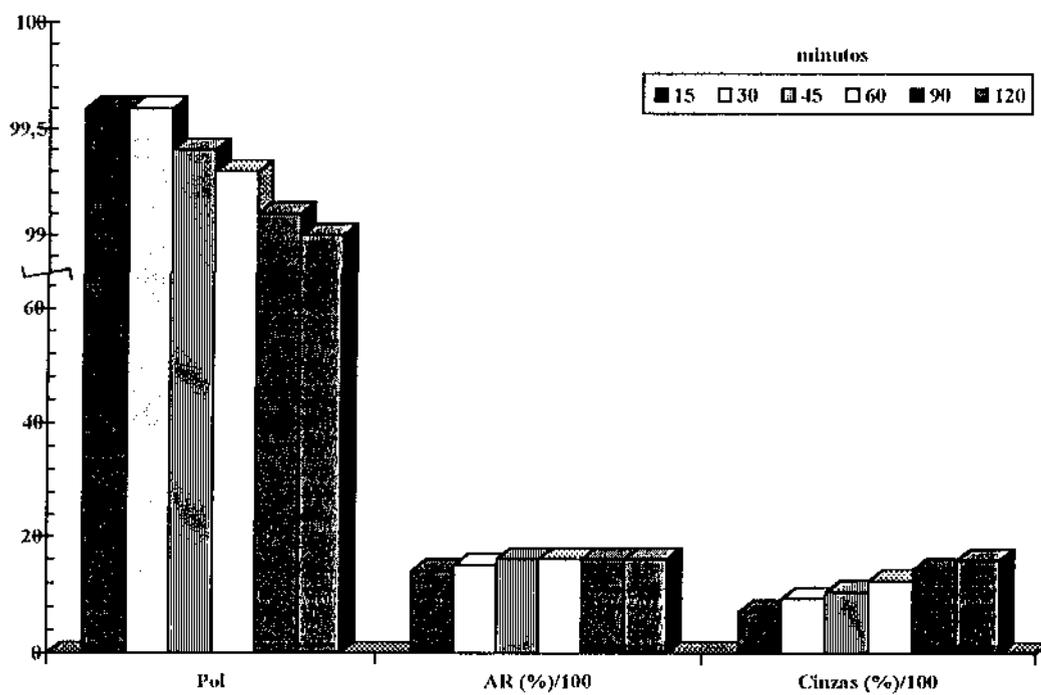


Figura 8a. Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM



Figura 8b. Efeito do tempo de agitação no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM

4.2.1.5. Efeito da quantidade de semente

Para avaliar o efeito da quantidade de cristais semente empregada na semeadura da solução hidroalcoólica açucarada filtrada, foi realizado um experimento com a adição de zero a 150 mg de cristais de sacarose com 0,037 a 0,044 mm, obtidos através de separação por peneiramento de amostras de açúcar do próprio processo com nucleação.

Os resultados apresentados na Tabela 15, mostram que sem a semeadura a nucleação não ocorre, dentro do tempo de agitação de 60 minutos. Testes paralelos realizados demonstram que após algumas horas ocorre a nucleação. Com 25 mg de semente o rendimento da nucleação foi menor e, a partir de 50 mg os rendimentos foram semelhantes. Por um lado, estes resultados ao lado de outros testes realizados, sugerem a interação entre a quantidade de semente e tempo de agitação, além da pureza da solução. Assim é possível que o tempo de 60 minutos possa ser reduzido através de novos desenvolvimentos.

Com a realização de ajustes nas condições da filtração (principalmente regularidade da parede interna do filtro), foi possível demonstrar a obtenção de um açúcar dentro das especificações de açúcar refinado amorfo (Tabela 5).

Os resultados de qualidade do açúcar obtido entre os tratamentos de 50, 100 e 150 mg de semente, não apresentaram tendências de variação, e assim foram reunidos numa média (Tabela 15) que representa a qualidade do açúcar obtido com o desenvolvimento do processo proposto ao nível de bancada de laboratório.

A pol média do açúcar obtido foi de 99,1, tendo-se observado nos diversos experimentos e testes realizados que com o detalhamento do processo é bastante provável a obtenção de valores mais elevados, até a faixa de 99,3 a 99,6. O teor médio de açúcares redutores e de cinzas, de 0,24% e 0,144% respectivamente, estão bem abaixo dos máximos especificados. A cor e reflectância estão dentro das especificações. A ausência completa de dióxido de enxofre (SO₂) quando a especificação admite até 70 mg/kg,

diferencia este produto ou processo daqueles convencionais; é conveniente lembrar que o xarope utilizado era sulfitado e apresentava um teor de 101 mg/kg.

O rendimento médio da nucleação foi de 79%, ou seja, 79% da sacarose presente na solução hidroalcoólica (ou no xarope) foram recuperadas como açúcar.

Tabela 15. Efeito da quantidade de semente no rendimento da nucleação e características do açúcar obtido, em solução hidroalcoólica 80 °INPM

	mg de semente					Média ¹
	0	25	50	100	150	
Rendimento (%) da nucleação	0	73,19	79,92	78,61	78,47	79,0
Pol	—	99,3	99,3	98,9	99,0	99,1
AR (%)	—	0,23	0,19	0,30	0,22	0,24
Cinzas (%)	—	0,145	0,146	0,139	0,148	0,144
Cor (UI)	—	37	39	29	46	38
Turbidez (NTU)	—	3,9	6,2	6,8	4,4	5,8
Reflectância (%)	—	88,9	88,9	88,4	90,1	89,1
(SO₂) (mg /kg)	—	0	0	0	0	0

⁽¹⁾ média dos tratamentos de 50, 100, e 150 mg de semente

4.2.1.6. Eficiência de purificação dos processos de filtração e nucleação

A eficiência global de purificação, para açúcares redutores, cinzas, cor e SO₂, calculada considerando a quantidade desses componentes no xarope utilizado como matéria prima e no açúcar obtido, mostrou a eliminação de 96,53 , 97,83 , 99,86 , e 100,0%, respectivamente para aqueles componentes (Tabela 16).

Para o cálculo da eficiência de purificação da filtração, os resultados dos componentes foram expressos por 100 g de xarope filtrado (62 °Brix). A eliminação da cor mostrou-se elevada, atingindo 98,67%; as cinzas 38,46%; e SO₂ 50%.

A eficiência de purificação da nucleação considerou a quantidade das impurezas no açúcar obtido a partir de 100 g de xarope (eficiência de nucleação de 79,0%, Tabela 15: 54,63 g sacarose x 0,79 = 43,16 g açúcar), em relação à quantidade das impurezas presentes no xarope filtrado. Ou seja, expressa a percentagem de eliminação dos componentes de um xarope filtrado em relação ao açúcar obtido. A eliminação de cinzas atingiu 96,48%, da cor 89,73 e do SO₂ 100%.

Assim, a nucleação foi bastante eficiente na eliminação dessas impurezas indesejáveis no açúcar, contribuindo com o processo de filtração na obtenção de um açúcar com boas características de qualidade.

Tabela 16. Avaliação da eficiência de purificação dos processos de filtração e nucleação na eliminação de açúcares redutores, cinzas, cor, e SO₂

	100 g de xarope	100 g de xarope filtrado	eficiência da filtração	açúcar obtido ¹ de 100 g de xarope	eficiência da nucleação %	eficiência global %
AR (g)	3,00	0,55	81,67 (-)	0,104	81,09 (-)	96,53 (-)
Cinzas (g)	2,86	1,76	38,46 (-)	0,062	96,48 (-)	97,83 (-)
Cor (UI)	27.750	370	99,87 (-)	38,0	89,73 (-)	99,86 (-)
SO ₂ (mg/kg)	101	30	70,30 (-)	0	100,00 (-)	100,00 (-)

¹ Rendimento da nucleação: 79,0%

4.3. Processo de obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de açúcar cristal

A realização dos testes do item anterior 4.2.1. permitiu observar que a solução hidroalcoólica de xarope filtrada e resfriada, mantinha em solução componentes coloridos, presentes nesta etapa, ao passo que a sacarose se precipitava através da nucleação, com cristais brancos.

Com base nessas observações foi iniciado o desenvolvimento de um processo de refino de açúcar cristal, para obtenção de um refinado amorfo, de acordo com a Figura 9, realizando a diluição do açúcar cristal em água destilada e homogeneizando esta solução até completa dissolução dos cristais. A seguir foi adicionado etanol 93,8 °INPM e feita a homogeneização por 2 minutos, em baixa velocidade. Essa solução foi filtrada em funil de buchner com placa porosa, a vácuo, com papel de filtro Whatman nº1; o papel retém partículas grosseiras e componentes não solúveis. Na solução filtrada foi realizada a semeadura introduzindo os cristais-semente, e a seguir procedeu-se a agitação em alta velocidade por 60 minutos, ao fim dos quais a sacarose estava nucleada e precipitada. Todo o processo é realizado a temperatura ambiente.

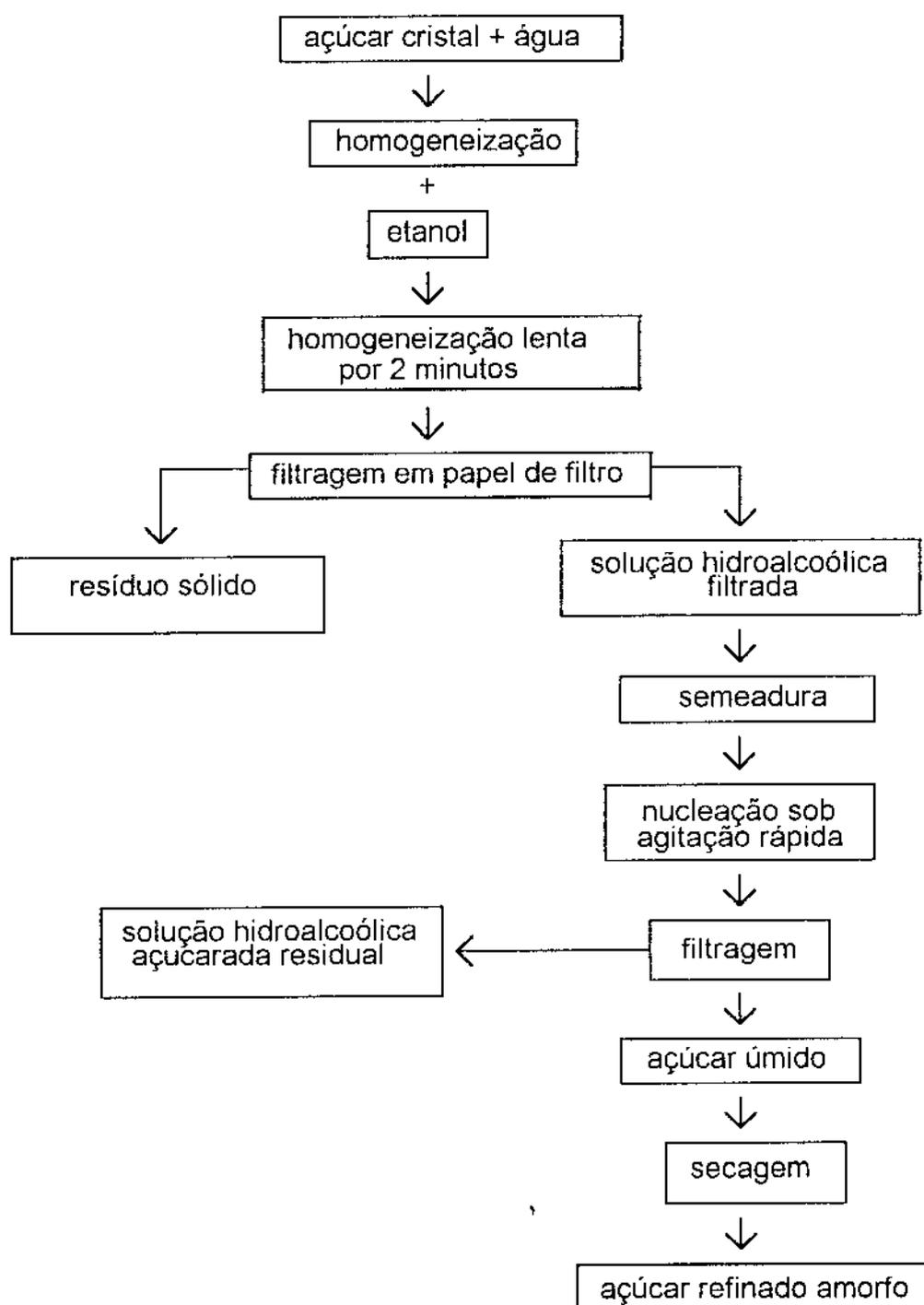


Figura 9. Fluxograma do processo para obtenção de açúcar refinado amorfo a partir de açúcar cristal

A partir do processamento para refino de açúcar cristal de acordo com o esquema da Figura 9, foi obtido o açúcar refinado amorfo. Os dados de características do açúcar cristal utilizado como matéria prima, do açúcar refinado amorfo obtido e a variação percentual desses componentes, estão apresentados na Tabela 17.

O rendimento do processo foi de 79,1%, ou seja, 79,1% do açúcar cristal foi recuperado como refinado amorfo. A sacarose não recuperada encontra-se na solução hidroalcoólica residual.

A pol do refinado amorfo atingiu 99,7 portanto foi obtida uma elevação de 0,3 pontos em relação ao cristal.

O teor de açúcares redutores permaneceu inalterado comparando o açúcar cristal e o refinado obtido. Neste caso, em que a concentração desses açúcares é baixa, não ocorreu um efeito purificador; contudo o teor de açúcares redutores no açúcar refinado amorfo obtido foi de apenas 0,05%, valor este bastante abaixo da especificação para esse tipo de açúcar que é de 0,4% (Tabela 5). Deste modo, é possível esperar que este açúcar refinado amorfo possa apresentar uma vida de prateleira mais longa, ou seja, deverá manter características de padrões de qualidade com menor alteração durante um maior tempo.

O teor de cinzas no açúcar refinado amorfo obtido foi de apenas 0,04%, valor este também bastante abaixo da especificação para esse tipo de açúcar, que é de 0,2% (Tabela 5). Em relação ao açúcar cristal utilizado como matéria-prima, houve uma redução de 47,5 %.

A cor do açúcar obtido foi de 61 UI, com uma redução de 66,5% em relação à cor do açúcar cristal utilizado como matéria-prima. Embora esse resultado esteja dentro da especificação brasileira de açúcar refinado amorfo, está acima de 40 UI especificada pela União/Copersucar (Tabela 5). Se necessário essa cor do refinado amorfo poderá ser melhorada através de uso de carvão ativado e/ou celite.

Tabela 17. Composição e características do açúcar refinado amorfo obtido a partir de açúcar cristal

	açúcar cristal	açúcar refinado amorfo	variação em relação ao açúcar cristal %
Rendimento (%) da nucleação	—	79,1	—
Pol	99,4	99,7	0,30 (+)
AR (%)	0,05	0,05	0,00
Cinzas (%)	0,082	0,039	47,5 (-)
Cor (UI)	182	61	66,48 (-)
Turbidez (NTU)	7,48	6,46	13,64 (-)
Reflectância (%)	64,3	93,3	45,10 (-)
SO₂ (mg /kg)	27,8	0,00	100 (-)

Se a cor poderia ser mais satisfatória, a reflectância desse açúcar foi 93%, bastante acima da especificação mínima de 86% (Tabela 5).

O teor de SO₂ no açúcar refinado amorfo obtido foi de zero, característica esta de grande significado na indústria de alimentos e nutrição humana.

Os resultados obtidos permitem antever um potencial para o desenvolvimento de estudos com aplicação deste processo, face às características do açúcar obtido e à simplicidade do processo, sem o uso de sistemas sofisticados de purificação com uso de carvão ativado, celite e resinas trocadoras de ions, além de flotação para separação de impurezas da calda de açúcar cristal.

A obtenção de um açúcar refinado amorfo com teores reduzidos de açúcar redutores pode ser atribuída a dois fatores : processamento da calda a frio e à permanência de açúcares redutores em solução na solução hidroalcoólica residual após a nucleação.

5. CONCLUSÕES

Com base no desenvolvimento do processo para obtenção de açúcar refinado amorfo e dos resultados obtidos, tanto a partir de xarope como de açúcar cristal, as seguintes principais conclusões podem ser enunciadas:

a) a combinação das técnicas de dissolução em solventes (com baixa solubilidade da sacarose mas com boa dissolução de impurezas coloridas ou não), da eliminação de impurezas e da nucleação secundária, conduziu à demonstração de um processo de obtenção de açúcar a partir de caldo de cana. O mesmo se aplica ao processo de refino de açúcar cristal.

b) o processo de tratamento do xarope da fabricação de açúcar de cana, descrito na Figura 4, permite a obtenção de açúcar refinado amorfo. O mesmo também se aplica ao processo de refino do açúcar cristal, descrito na Figura 9;

c) a técnica de nucleação secundária mostrou-se aplicável às soluções hidroalcoólicas contendo sacarose, obtendo-se máximo rendimento com coeficientes de supersaturação de 8,0. Também mostrou-se eficiente com relação à obtenção de açúcar com cor e impurezas com baixos índices;

d) a aplicação do processo desenvolvido para o xarope, propicia a obtenção de açúcar refinado amorfo com características típicas daquele açúcar, todavia sem a presença de SO₂. A granulometria do açúcar obtido é menor que aquela do açúcar do processo convencional;

e) a aplicação do processo desenvolvido para refino de açúcar cristal, propicia a obtenção de açúcar refinado amorfo com algumas características superiores à daquele

obtido através do processo convencional de refino. A pol foi significativamente superior, enquanto os açúcares redutores e cinzas foram significativamente inferiores; o SO₂ foi totalmente eliminado. A granulometria do açúcar obtido é menor que aquela do açúcar do processo convencional.

6. BIBLIOGRAFIA

1. **ABNT** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Açúcar refinado amorfo/microcristalino. EB-2039. NBR 11242 (Registro INMETRO). NBR3. 1990
2. **BASTIN, A.D.** Resinas permutadoras de íons. Seu emprego no processo de descoloração da calda de açúcar. *Álcool e Açúcar*, São Paulo, 4(19):38-43, 1984.
3. **BECKER Jr., G.W. & LARSON, M.A.** Mixing effects in continuous crystallization. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTIONS AND MELTS. *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers***, New York, 65(95):14-23, 1969.
4. **BENNETT, R.C.** Continuous sugar crystallization: a chemical engineer's viewpoint. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTIONS AND MELTS. *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers***, New York, 65(95):34-43, 1969.
5. **BENETT, M.C.; ELVIN, J.R.; HEINEMAN, H.W.B.; POTTAGE, P.R. & RUNDELL, J.T.** Syrup clarification for improving sugar quality and yield. In: **CONGR. INT. SOC. SUG. CANE TECNOL.**, 16, São Paulo, 1977. Proceedings, 1978. v.3, p.2797-2810.

6. BOTSARIS, G.D.; DENK, E.G. & CHUA, J.O. Nucleation in an impurity concentration gradient. A new mechanism of secondary nucleation. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: NUCLEATION PHENOMENA IN GROWING CRYSTAL SYSTEMS.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers.* New York, 68(121)21-30, 1972.

7. BROADFOOT, R. & WRIGHT, P.G. Nucleation studies. In: **Conf. Qd. Soc. Sug. Cane Technol.**, 39. Proceedings, 1972. p. 353-361.

8. CHEONG, O. I. & MUSSEBAH, H. Acrylic anion resins as gross decolorizer in cane sugar refining. In: **Congr. Int. Soc. Sug. Cane Technol.**, 17, Manila. Proceedings, 1980. separata.

9. CISE, M.D. & RANDOLPH, A.D. Secondary nucleation of potassium sulphate in a continuous flow seeded crystallizer. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: NUCLEATION PHENOMENA IN GROWING CRYSTAL SYSTEMS.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers,* New York, 68(121):42-56, 1972.

10. CLONTZ, N.A. & McCABE, E.L. Contact nucleation of magnesium sulphate hepta-hydrate. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: FACTORS INFLUENCING SIZE DISTRIBUTION.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers,* New York, 110(67):6-17, 1971.

11. **COPERSUCAR** Fundamentos dos processos de fabricação de açúcar e álcool. Centro de Tecnologia COPERSUCAR. *Caderno COPERSUCAR*, (20):1-12, 1988.
12. **COSTA, A.F.** Carvões adsorventes. In: _____. *Farmacognosia*. Lisboa, Callouste Gulbenkian, 1972. v.4, cap.9, p.634.
13. **DELGADO, A. A. & CESAR, M.A.A.** *Elementos de Tecnologia e Engenharia do Açúcar de Cana*. Piracicaba, 1977. Esc. sup. Agric. "Luiz de Queiroz". 3v. /Mimeografado.
14. _____. **OLIVEIRA, E.R.; NOVAES, F.V.; STUPIELLO, J.P.; PRADO FILHO, L.F. do & CESAR, M.A.A.** *Curso de Tecnologia do Açúcar de Cana*. Piracicaba, 1970. Esc. sup. Agric. "Luiz de Queiroz". 226 p. / Mimeografado.
15. **EARLE, R. L.** *Ingenieria de los alimentos*. Zaragoza, Acribia, 1967. 350p.
16. **FLINT, Y.** *Essential of crystallography*. Moscow, Peace Publ., 1966. 226 p
17. **HONEYMAN, J.** **Erro! Indicador não definido.**-D-Frutose from dandelion roots. In: WHISTLER, R.L. & WOL-FROM, M.L. *Methods in carbohydrate chemistry*. Academic Press, New York, 1962. p.116-117.
18. **HONIG, P.** *Principios de Tecnologia Azucarera*. México, Continental, 1969. 3v.

19. HYNDSHAW, A.Y. Seleccionando un carbón activado en polvo. Prueba para escoger el mejor sorbente. *Sugar y Azúcar*, New York, 70 (6): 85-87, 1975.
20. IAA Instituto do Açúcar e do Alcool. Resolução N° 2190, de 30 de janeiro de, 1986.
21. KNIGHT C.A. *Cristalización de líquidos subenfriados*. México, Editora Reverte, 1969. 158 p.
22. LEME, J. Jr., & BORGES, J.M. *Açúcar de Cana*. Viçosa, Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, 1965. 328 p.
23. LOPEZ-OÑA, J.V. & BAUMERT, G.S. Los efectos del porcentaje de contenido en cenizas en el azúcar crudo en el proceso de refinado. *Sugar Y Azúcar*, New York, 74 (8):76-77, 1979.
24. MAYNARD, A. J. Extraction methods and separation processes. In: _____. **Methods in food analysis**. Academic Press, New York, 1970. p.143-194.
25. McGARVEY, F.X.; POLLIO, F. & UNGAR, J. Ion exchange in cane sugar purification a processing aid and energy saver. In: CONGR. INT. SOC. SUG. CANE TECHNOL., 17, Manila , Proceedings, 1980. separata.
26. MEADE, G.P & CHEN, J.C.P. *Cane Sugar Handbook*. 10. ed., Wiley, New York, 1977. 947p.
27. MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, New York, 31(3):426-428, 1959.

28. MULLIN, J.W. & LECI, C.L. Desupersaturation of seeded citric acid solutions in a stirred vessel. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: NUCLEATION PHENOMENA IN GROWING CRYSTAL SYSTEMS.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers.* New York, 68 (121):8-20, 1972.
29. OLBRICH, M. *O melão.* Instituto do Açúcar e do Alcool, Rio de Janeiro, 1960, 153p.
30. SERRA, G.E. Anotações pessoais de visitas a indústrias. 1992.
31. SHALLENBERGER, R.S. & BIRCH, G.G. Occurrence and properties of sugars. In: _____. **Sugar Chemistry**, AVI Publ., Westport, 1975. p.46-88.
32. SHOR, S.M. & LARSON, M.A. Effect of additives on crystallization kinetics. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: FACTORS INFLUENCING SIZE DISTRIBUTION,** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of the Chemical Engineers,* New York, 67(110):32-42, 1971.
33. SPENCER, G.L. & MEADE, G.P. Special reagents. In: _____. **Cane Sugar Handbook**, New York, Wiley, 1945. p.674-680.
34. _____. **Manual del Azúcar de Caña.** Barcelona, Montaner y Simon, 9 ed, 1967. 939p.

35. STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. The breeding of crystal nuclei. A review of the subject. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: NUCLEATION PHENOMENA IN GROWING CRYSTAL SYSTEMS.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers*, 68, New York, (121):1-7, 1972.
36. UNIÃO/ COPERSUCAR Companhia União dos Refinadores de Açúcar e Café/ Cooperativa Central dos Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo. **Normas e Padrões Técnicos.** Açúcar Refinado Amorfo. Especificação N° 11.02.06 1983.
37. _____. **Normas e Padrões Técnicos** Determinação do *Índice de Reflectância*, código 11. 04. 11. 1991
38. _____. **Normas e Padrões Técnicos.** Determinação de *Cor ICUMSA*, código 11.04.02. 1992a.
39. _____. **Normas e Padrões Técnicos.** Determinação de *Sulfitos*, código 10. 04. 51. 1992b.
40. _____. **Normas e Padrões Técnicos.** Determinação de *Turbidez Nefelométrica*, código 10. 04. 53. 1993.
41. VANHOOK, A. Nucleation. *Sugar Technology Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 1(3):232-238, 1971.

42. WEY, J.S. & ESTRIN, J. On the growth of secondary nuclei. In: **CRYSTALLIZATION FROM SOLUTION: NUCLEATION PHENOMENA IN GROWING CRYSTAL SYSTEMS.** *Chemical Engineering Progress, Symposium Series of the American Institute of Chemical Engineers*, New York, **68**,(1210):74-87, 1972.
43. WHALLEY, H.C.S. de. Métodos ICUMSA de analisis de açúcar. Continental, México, 1971. 204p.
44. WHISTLER, R.L. & BeMILLER, J.N. α -D-Glucose by dehydration. In: WHISTLER, R.L. & WOLFROM, M.L. *Methods in Carbohydrate Chemistry.* Academic Press, New York, 1962. p.130-131. cap37.
45. ZARPELON, F. Qualidade do açúcar : revisão da tecnologia; objetivos e perspectivas. *Revista STAB*, Piracicaba, **3**(1):51-55, 1984.