CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
MAXIMILIAN PAULO DAVID GOEHLER

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AÇUCARADAS TÉCNICAS (IMPURAS) DE CANA-DE-AÇÚCAR

São Bernardo do Campo
2021

MAXIMILIAN PAULO DAVID GOEHLER

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AÇUCARADAS TÉCNICAS (IMPURAS) DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

São Bernardo do Campo

2021

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Maximilian Paulo David Goehler **Matrícula:** 419103-7

Título do Trabalho: Estudo da Solubilidade da Sacarose em Soluções Técnicas (Impuras) de Cana de Açúcar.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta

Data da realização da defesa: 13/12/2021

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

O trabalho apresentado cumpre as exigências do programa para a obtenção do título de Mestre pelo aluno.

Trabalho aprovado por unanimidade.

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Condotta Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Bruna Pratto Ass.: _____

Prof. Dr. Carlos Eduardo Crestani Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Goehler, Maximilian Paulo David.
Estudo da solubilidade da sacarose em soluções açucaradas técnicas (impuras) de cana-de-açúcar / Maximilian Paulo David Goehler. São Bernardo do Campo, 2021.
159 p.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

1. Cana-de-açúcar. 2. Melado. 3. Sacarose. 4. Solubilidade. 5. Cristalização. I. Condotta, Rodrigo, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico este trabalho a todos os profissionais da tecnologia açucareira, que queiram usá-lo como ferramenta para aumentar o seu conhecimento e aprimorar o processo industrial.

AGRADECIMENTOS

Cursar um programa de mestrado depois de quase 35 anos de atividade profissional na engenharia foi um desafio enorme, mas ainda maior, é o meu desejo de agradecer a tantas pessoas que me ajudaram a concluir esta tarefa.

Sentar-me numa carteira na sala de aula e ter meios de compreender os muitos conceitos e técnicas apresentados, leva-me a agradecer aos professores, pela qualidade dos ensinamentos que recebi na minha graduação, há cerca de 40 anos, na Escola de Engenharia da Universidade Mackenzie. Obrigado Orlando, Trajano, Pauli, Oliveira...e Rosa (pela inspiração).

Expresso um agradecimento especial a Alois Schäffer e Bill Hunter, dois grandes profissionais, que me conduziram pelos caminhos complexos da tecnologia açucareira durante a minha carreira.

Sou grato ao André e ao Roberto Remy, que aceitaram que eu dividisse o meu tempo de trabalho com este desafio acadêmico. Sou grato ao Felipe, que assumiu tantas atividades externas enquanto eu assistia às aulas ou fazia os experimentos no laboratório. Agradeço a Alpina Orion, pelo suporte financeiro deste projeto.

Minha gratidão ao Evandro Carriel, quem viabilizou as análises mais precisas de brix. Ao Eduardo Baptista, ao Antonio Sperandio e ao Sergio Colombo e tantos outros colegas mais, que sempre me estimularam no estudo da tecnologia açucareira e com quem, juntos, acumulamos infinitas horas de debate.

Agradeço ao Edi, ao Mario, ao Rodolfo, ao Paulo, a Simone e a Karina, no CLQ da FEI, que me acompanharam com o suporte operacional aos meus ensaios.

Com muita alegria lembro-me das horas de aulas e de estudo que passei junto com meu colega Paulo Nholi.

Agradeço aos meus professores no programa de mestrado, pelo conhecimento transmitido, pelas suas ideias para a execução da minha pesquisa e pela dedicação e pelo auxílio precioso do meu orientador, Professor Dr. Rodrigo Condotta.

Agradeço aos meus pais, que me formaram com tanta dedicação e tanto amor.

Agradeço a Luíza e a Beatriz, que não me deixam envelhecer!

Agradeço a Eloisa, minha cara metade, com quem juntos, estamos compartilhando alegrias, tristezas, esperanças, angústias, mas sobretudo amor, há mais de 30 anos.

Agradeço a Deus por me guiar.

“E o trem saiu, correndo por entre os canaviais...Queriam me endireitar, fazer de mim um homem instruído”

José Lins do Rego, “Menino de Engenho”

“The great sugar house was a wilderness of tubs and tanks and vats and filters, pumps, pipes and machinery…. The thing looks simple and easy. Do not deceive yourself. To make sugar is really one of the most difficult things in the world. And to make it right is next to impossible”

Mark Twain, in “Life on the Mississippi”

RESUMO

A otimização do processo de cristalização requer o conhecimento da solubilidade da sacarose no melado. Esta, por sua vez, é fator determinante no controle da nucleação, sem o que se reduz a eficiência industrial. Embora a solubilidade da sacarose em soluções aquosas puras seja amplamente conhecida, a sua solubilidade em soluções aquosas impuras, a partir da cana-de-açúcar, ainda carece de estudo e conhecimento. Algumas publicações encontradas avaliam a solubilidade da sacarose em água na presença de impurezas, mas atém-se a purezas próximas a 100%, uma vez que constroem as respectivas soluções de estudo a partir da diluição de açúcar mais ou menos puro em água. O presente trabalho estudou a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras, produzidas a partir do mel de cana residual do processo industrial, avaliando-se a relação entre a solubilidade da sacarose e a pureza da solução, para determinadas temperaturas pré-fixadas. Os ensaios deste estudo foram conduzidos a 40 °C, a 50 °C e a 60 °C, numa faixa de pureza da solução variando entre 99% e 45%, obtidas através da saturação de amostras com adição de sacarose em excesso. O conhecimento da solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras permite a determinação da concentração da solução, correspondente a sua pureza e temperatura de processo, de modo a garantir a supersaturação desejada no processo industrial. Os resultados obtidos confirmam, para o açúcar da cana, comportamento semelhante àquele encontrado na literatura para a beterraba açucareira. Discute-se ainda uma tentativa de ajuste da equação empírica da solubilidade de Nyvlt, modificada para a variação da pureza da solução a uma dada temperatura e por fim, se avalia um estudo para a modelagem termodinâmica da solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras, seguindo a equação UNIQUAC. Enquanto a modelagem UNIQUAC proposta não apresenta correspondência com os resultados experimentais, na faixa de pureza estudada, o ajuste apresentado para a equação empírica modificada da solubilidade de Nyvlt traz alguma concordância com os ensaios, sobretudo na faixa de pureza entre 95% e 70% nas soluções açucaradas e promove assim, o interesse na realização de ensaios industriais de cristalização, com o uso dos valores advindos dessa modelagem.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Melado. Sacarose. Solubilidade. Cristalização.

ABSTRACT

The crystallization process optimization requires the technical knowledge of the sucrose solubility in syrup. Therefore, the sucrose solubility is a key factor to control the nucleation, and strongly implies on the industrial yields. Although the sucrose solubility in pure water solution is widely known, the sucrose solubility in non-pure, solutions from cane sugar still requires research and knowledge. Some of technical papers, which were found, present the evaluation of sucrose solubility in water in the presence of impurities, but remain at higher purities close to 100%. These artificially built sucrose solutions are prepared with the mixture of different grades of crystal sugar in water. This work studied the sucrose solubility in impure water solutions, which are produced with the final molasses from the processing of the cane sugar, establishing a relationship between sucrose solubility and the purity of the solution, at previously defined temperatures. The analysis in this work were conducted at 40 °C, at 50 °C and at 60 °C, with different purities of solution, varying from 99% to 45% and were obtained through the saturation of samples with excess sucrose. The knowledge achieved of the sucrose solubility in impure water solutions, allows the determination of the solution concentration, which corresponds to its purity and process temperature, to ensure the desired supersaturation in the industrial process. The results achieved confirm to the cane sugar, the already studied beet sugar trends. A trial in adjusting the empirical solubility equation of Nyvlt, modified by the changes in the purity of the solution at a given temperature, is presented, and discussed. At the end a study on thermodynamics of the sucrose solubility in impure aqueous solution, based on the UNIQUAC modeling equation, is presented, and evaluated. While the UNIQUAC proposed model results do not match the experimental data, along with the purity gap studied, the modified Nyvlt equation modeling present some coherence with the empirical data, especially along the purity range from 95% to 70% in sugar solutions. This implies in the interest on further industrial trials on sucrose crystallization, based on the figures of the modified Nyvlt modelling, as presented in this paper.

Keywords: Sugar cane. Syrup. Sucrose. Solubility. Crystallization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Solubilidade da sacarose em melados de beterraba açucareira 27

Figura 2 – Solubilidade da sacarose em melados de cana 28

Figura 3 – Representação esquemática da supersaturação 40

Figura 4 – A energia livre e o raio crítico de nucleação 42

Figura 5 – Sementes de cristais de sacarose 43

Figura 6 – Representação das reações de difusão e adsorção na cristalização .. 44

Figura 7 – Diagrama de equilíbrio de fases da mistura sacarose e água 49

Figura 8 – Fluxograma do método 55

Figura 9 – Refratômetros 56

Figura 10 – Ensaio de polarimetria 59

Figura 11 – Polarímetro 59

Figura 12 – HPLC 61

Figura 13 – Amostras para polarímetro e HPLC 61

Figura 14 – Bancada de ensaios I 62

Figura 15 – Bancada de ensaios II 62

Figura 16 – Bancada de ensaios III 62

Figura 17 – Concentração da amostra inicial I 65

Figura 18 – Concentração da amostra inicial II 65

Figura 19 – Balão com amostra inicial em concentração 65

Figura 20 – O condensador na evaporação inicial 65

Figura 21 – Classificador do açúcar para saturação 71

Figura 22 – Classificação do açúcar para saturação 71

Figura 23 – Mistura para saturação 72

Figura 24 – Misturador de amassamento 72

Figura 25 – Saturação da amostra 73

Figura 26 – Filtro de separação I 74

Figura 27 – Filtro de separação II 74

Figura 28 – Sistema de filtragem à vácuo 74

Figura 29 – Extração do melado saturado 75

Figura 30 – Melado saturado 75

Figura 31 – Conversão da concentração x fração mássica em soluções puras de sacarose e água 81

Figura 32 – Cromatograma típico de amostra para calibração da coluna cromatográfica 83

Figura 33 – Regressão linear para calibração da coluna cromatográfica 84

Figura 34 – Classificação do cristal de açúcar usado na saturação 94

Figura 35 – Conjunto de cristais residuais 98

Figura 36 – Ajuste típico de cromatograma de amostra de melado saturado com pureza baixa 106

Figura 37 – Ajuste típico de cromatograma de amostra de melado saturado com pureza alta 107

Figura 38 – Relação $m_{ns}\ x\ Y_{sat}$ com medição por polarimetria 118

Figura 39 – Relação $m_{ns}\ x\ Y_{sat}$ com medição por cromatografia HPLC 119

Figura 40 – Regressão expo-linear com medição por polarimetria 121

Figura 41 – Regressão expo-linear com medição por cromatografia HPLC 122

Figura 42 – Regressões separadas por tipo de medição – polarimetria – e pela temperatura 123

Figura 43 – Regressões separadas por tipo de medição – HPLC – e pela temperatura 124

Figura 44 – Fração mássica porcentual de sacarose $m_s\%$ nas amostras saturadas a 40 °C 126

Figura 45 - Fração mássica porcentual de sacarose $m_s\%$ nas amostras saturadas a 50 °C 127

Figura 46 - Fração mássica porcentual de sacarose $m_s\%$ nas amostras saturadas a 60 °C 128

Figura 47 – Saturação de soluções puras de sacarose em água 134

Figura 48 – Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 40°C 139

Figura 49 - Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 50°C 140

Figura 50 - Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 60°C 141

Figura 51 – Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 40 °C 149

Figura 52 - Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 50 °C 150

Figura 53 - Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 60 °C 151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras para calibração da coluna cromatográfica 82

Tabela 2 – Caracterização das amostras iniciais 85

Tabela 3 – Caracterização das amostras iniciais diluídas 85

Tabela 4 – Caracterização das amostras iniciais diluídas e depois concentradas 86

Tabela 5 – Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 40°C 87

Tabela 6 - Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 50°C 88

Tabela 7 - Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 60°C 89

Tabela 8 – Caracterização das amostras saturadas a 40 °C 90

Tabela 9 – Caracterização das amostras saturadas a 50 °C 91

Tabela 10 – Caracterização das amostras saturadas a 60 °C 92

Tabela 11 – Classificação dimensional do cristal de açúcar usado para saturação das amostras 93

Tabela 12 – Diâmetro médio dos cristais residuais a 40 °C 95

Tabela 13 – Diâmetro médio dos cristais residuais a 50 °C 96

Tabela 14 – Diâmetro médio dos cristais residuais a 60 °C 97

Tabela 15 – Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 40 °C 99

Tabela 16 - Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 50 °C 100

Tabela 17 - Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 60 °C 101

Tabela 18 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 40 °C 103

Tabela 19 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 50 °C 104

Tabela 20 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 60 °C 105

Tabela 21 – Equação da regressão no cromatograma a 40 °C 108
Tabela 22 - Equação da regressão no cromatograma a 50 °C 109
Tabela 23 - Equação da regressão no cromatograma a 60 °C 110
Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas 112
Tabela 25 – Coeficientes da regressão expo-linear, separados por tipo de medição e pela temperatura do ensaio de saturação..... 125
Tabela 26 – Coeficientes de ajuste da equação de Nyvlt..... 131
Tabela 27 – Parâmetros de ajuste da equação de Nyvlt..... 132
Tabela 28 – Coeficientes de ajuste da equação modificadora de Nyvlt 135
Tabela 29 – Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de Nyvlt com saturação a 40 °C, para ensaios com medição por polarimetria . 136
Tabela 30 - Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de Nyvlt com saturação a 50 °C, para ensaios com medição por polarimetria . 137
Tabela 31 - Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de Nyvlt com saturação a 60 °C, para ensaios com medição por polarimetria . 138
Tabela 32 – Parâmetros estruturais UNIQUAC..... 143
Tabela 33 – Composição simplificada da impureza 144
Tabela 34 - Parâmetros de interação binária para UNIQUAC..... 144
Tabela 35 – Propriedades físicas da sacarose..... 145
Tabela 36 – Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 40°C segundo UNIQUAC 146
Tabela 37 - Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 50°C segundo UNIQUAC 147
Tabela 38 - Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 60°C segundo UNIQUAC 148

LISTA DE SÍMBOLOS

A, a	área (m^2); parâmetro binário (UNIQUAC)
C_p	capacidade térmica (J/K)
c	concentração (g/cm^3), (kg/m^3)
G	energia de *Gibbs* (J)
H	entalpia (J)
d_c	diâmetro do cristal (mm).
f	fugacidade
k	constante de reação química (m/s)
l	comprimento (dm).
$m_{s/w}$	relação mássica *sacarose / água* (g / g)
$m_{ns/w}$	relação mássica *não sacarose / água* (g / g)
m	massa (g)
m %	quantidade mássica porcentual (%)
M	massa molecular (g)
n	número de moles
n_c	quantidade de cristais
P	pressão (Pa)
Q_{rev}	calor reversível (J)
q	parâmetro de área superficial de componente puro (UNIQUAC)
q%	pureza porcentual (%)
r	parâmetro de volume de componente puro (UNIQUAC)
R	constante universal dos gases ($J/mol.K$)
S	entropia (J/K)
S_t	superfície total (mm^2)
t	temperatura (°C)
T	temperatura absoluta (K)
TS%	quantidade total porcentual de sólidos presentes na solução (%)
U	energia interna (J)
V	volume(m^3)

W_{rev}	trabalho reversível (J)
x	fração molar (mol/mol)
Y_{sat}	coeficiente de saturação
Y_u	coeficiente de supersaturação
z	número de coordenação (UNIQUAC)
Z	inverso da distribuição cumulativa normal padrão

Símbolos gregos

α	ângulo no polarímetro (°)
γ	coeficiente de atividade
Δ	diferença
Θ	fração de área (UNIQUAC)
μ	potencial químico (J/kg); (J/mol)
ρ_c	massa específica do cristal (kg/m^3)
τ	coeficiente de interação (UNIQUAC)
$\emptyset$	fração de segmento (UNIQUAC)

Índices

ad	adicionado
agr	agregado, incorporado
ctg	cromatograma
D	difusão
dil	diluído
eq	equilíbrio
i	solução impura ou técnica; i-ésimo
j	j-ésimo
k	*k-ésima* amostra
m	fusão
mel	mel, melado
ns	não sacarose
obj	objetivo
p	solução pura

R	adsorção
r	leitura do refratômetro
s	sacarose
sat	solução saturada
S	superfície
t	temperatura
TS	total de sólidos
V	volume
w	água
0	amostra “zero”, amostra inicial
1	amostra “um”, amostra final
$1A$	amostra “1A”
2	amostra final
$20\ °C$	indicação da temperatura, em graus Celsius
$589\ nm$	indicação de comprimento de onda, em nanômetros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25

2.1 A OBTENÇÃO COMERCIAL DA SACAROSE CRISTALINA 25

2.2 O POTENCIAL QUÍMICO NO EQUILIBRIO DE FASES SÓLIDO – LÍQUIDO (ESL) 30

2.3 SUPERSATURAÇÃO 35

2.3.1 Supersaturação na cristalização por evaporação 36

2.3.2 Supersaturação na cristalização por resfriamento 37

2.3.3 Supersaturação da solução açucarada 38

2.3.4 Apresentação gráfica da supersaturação 39

2.4 NUCLEAÇÃO 40

2.5 CRESCIMENTO CRISTALINO 43

2.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A SOLUBILIDADE DE UM SOLUTO 45

2.7 MODELAGEM DE NYVLT APLICADA A SOLUBILIDADE DA SACAROSE 46

2.8 MODELAGEM UNIQUAC PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM SOLUÇÃO AQUOSA IMPURA 47

2.9 SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM ÁGUA EM SOLUÇÕES PURAS ... 48

2.10 SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM ÁGUA EM SOLUÇÕES TÉCNICAS OU IMPURAS 49

2.11 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA A SEMEADURA NO PROCESSO INDUSTRIAL DE CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE 52

3 METODOLOGIA 54

3.1 O TOTAL DE SÓLIDOS E A SUA MEDIÇÃO 55

3.2 POLARIMETRIA 57

3.3 CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTO DESEMPENHO (HPLC) 60

3.4 A PUREZA DA SOLUÇÃO 61

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL (AMOSTRA “0”) 63

3.6 DILUIÇÃO DA AMOSTRA INICIAL (AMOSTRA “1”) 64

3.7 CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL DILUÍDA (AMOSTRA “1A”)..64
3.8 PREPARAÇÃO (DILUIÇÃO) DAS AMOSTRAS PARA SATURAÇÃO 67
3.9 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS DILUÍDAS.....69
3.9.1 Sacarose para saturação das amostras.....70
3.9.2 O processo de saturação das amostras 72
3.10 O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO MELADO SATURADO.....73
3.11 ANÁLISE CRÍTICA DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS 75
3.12 A SELEÇÃO DO CRISTAL DE AÇÚCAR PARA SATURAÇÃO 77
3.13 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE SATURAÇÃO $YSAT, K$.....79
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....81
4.1 RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE SACAROSE E FRAÇÃO MÁSSICA PORCENTUAL.....81
4.2 CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA.....82
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS.....84
4.4 DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS.....85
4.5 CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS DILUÍDAS.....86
4.6 DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AJUSTE DA RELAÇÃO MNS/W.....86
4.7 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS DILUÍDAS.....89
4.8 CLASSIFICAÇÃO DO AÇÚCAR USADO PARA A SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS 92
4.9 ANÁLISE CRÍTICA DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS 94
4.10 O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE SATURAÇÃO $YSAT, K$.....98
4.10.1 Dados polarimétricos 98
4.10.2 Dados cromatográficos 102
4.10.2.1 Ajuste dos cromatogramas.....106
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 111
5.1 A DISTRIBUIÇÃO $m_{ns/w}\ x\ Y_{sat}$ E A INDEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DE SATURAÇÃO 111
5.2 REGRESSÃO EXPO-LINEAR DE *VAVRINECZ*.....120

6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ESL DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS E IMPURAS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE NYVLT 130
6.1 A EQUAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE NYVLT 130
6.2 REGRESSÃO MATEMÁTICA 131
7 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO ESL DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS IMPURAS ATRAVÉS DAS EQUAÇÕES UNIQUAC. 142
7.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE DA SACAROSE 142
7.2 PROCEDIMENTO DO CÁLCULO E RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA 145
8 CONCLUSÃO E ESTUDOS FUTUROS 153
REFERÊNCIAS 155

1 INTRODUÇÃO

A produção do açúcar é uma atividade econômica multidisciplinar, que recorre às práticas de muitas engenharias. Química, bioquímica, termodinâmica e mecânica, entre outras, convivem nesse processo industrial, que tem relevância econômica na balança comercial brasileira, desde os tempos coloniais do país. Característica industrial de colônias e depois, de economias predominantemente extrativistas, a produção do açúcar sempre teve como fundamento, o tripé: mão de obra barata, disponibilidade de matéria prima em excesso e demanda dos países colonialistas e depois, desenvolvidos, pelo produto (CRIBARI, 2010).

Originalmente movida com mão de obra escrava, mais tarde substituída por empregados pouco qualificados e sem acesso à educação de qualidade, a indústria açucareira esteve distante dos grandes centros de formação profissional. A cana-de-açúcar, uma gramínea de elevada resistência no seu cultivo, não tinha outra destinação que não fosse a extração do seu caldo para a produção do açúcar. A demanda pelo açúcar esteve garantida pelo seu uso na indústria alimentícia dos países desenvolvidos. Muito rico em energia facilmente transformável, o açúcar sempre esteve na base alimentar das pessoas, da simples rapadura ao chocolate sofisticado e ao refrigerante (OLBRICH, 1989).

A segunda metade do século XX trouxe mudanças a este cenário. Na Europa pós-guerra, o açúcar produzido localmente a partir da beterraba açucareira ganhou destaque como foco de investimento na reconstrução industrial do continente, reduzindo assim a demanda pelo açúcar de cana. Inúmeras usinas foram renovadas e centros universitários passaram a estudar a tecnologia da produção do açúcar com dedicação na economia de energia, uma vez que o combustível dessa indústria na Europa é de origem fóssil. Sistemas de evaporação de alta eficiência foram desenvolvidos, o uso da compressão de vapores de baixa pressão foi aplicado, trazendo o consumo de vapor em uma fábrica de açúcar a níveis inferiores a 200 kg de vapor por tonelada de beterraba açucareira processada (WUNSCH; AVRAM-WAGANOFF, 1999).

No Brasil, o aprimoramento da legislação trouxe melhoria nas condições de trabalho, com diretrizes para a garantia da saúde e da segurança dos trabalhadores. A presença industrial diversificada e fora dos grandes centros ganhou força, atraindo

profissionais qualificados e promovendo o desenvolvimento educacional com qualidade em inúmeros polos. O açúcar passou a competir com o bioetanol, no uso do vapor disponível, e mesmo o vapor, gerado a partir da queima do bagaço da cana, ganhou destaque e valor como produto na cogeração de energia (UNICA, 2021).

Enquanto a melhoria das condições de trabalho aumentava o custo operacional industrial, aumentava também a disputa pela mão de obra, que mais bem qualificada, passava a contar com mais opções de trabalho, além da indústria açucareira. Com o açúcar, o bioetanol e o próprio vapor, competindo entre si, como produtos comerciais, a otimização do processo industrial tornou-se um tema de destaque, na busca pelo aumento da eficiência das muitas operações unitárias no processo de produção (MODENESI, 1972; Guia Trabalhista, 2021).

O investimento em tecnologia para melhorar a troca térmica no processo, com o uso da eletrificação de sistemas antes movidos a vapor e com o uso de evaporadores e trocadores de calor mais eficientes, reduziu o consumo de vapor em uma fábrica de açúcar de cana, de cerca de 600 kg de vapor por tonelada de cana, para valores possíveis e próximos a 370 kg de vapor por tonelada de cana (REIN, 2007).

Assim como a redução do consumo de vapor no processo industrial tem grande valor, igualmente importante é a otimização do processo de cristalização da sacarose. A homogeneidade dos cristais permite uma separação mais eficiente do mel, reduzindo a quantidade de água de lavagem aplicada na operação de centrifugação, baixando assim o fluxo de produto recirculado no processo. O quanto menor é a recirculação de produto, maior é a disponibilidade da capacidade industrial instalada para o processamento de matéria prima nova (DEERR, 1921).

A otimização do processo de cristalização passa pelo conhecimento da solubilidade da sacarose nas soluções açucaradas da cana-de-açúcar. O processo de semeadura na cristalização da sacarose, se realizado sem a supersaturação adequada da solução, não consegue produzir cristais homogêneos no seu tamanho, causando um impacto negativo na separação por centrifugação (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Com base numa experiência profissional de quase 30 anos, dedicada ao estudo da tecnologia açucareira, este trabalho pretende apresentar uma técnica para a determinação da solubilidade da sacarose em soluções açucaradas de cana-de-

açúcar, a partir de pesquisas realizadas com o mesmo propósito, com a beterraba açucareira nos países da Europa. A introdução de moderna tecnologia de microondas para a medição industrial, com precisão, da concentração das soluções, concorre para o uso do coeficiente de supersaturação no processo de semeadura (GOEHLER, 2019).

Diferente de outros trabalhos já publicados sobre esse tema (CRESTANI; BERNARDO; COSTA; GIULIETTI, 2018; MANTELATTO, 2005; MERHEB, 2009), este estudo faz uso de melado extraído no processo industrial, enquanto nos demais, as soluções açucaradas são preparadas a partir da diluição de açúcar em água, mantendo-se valores muito altos de pureza.

Desta forma, o conhecimento da solubilidade da sacarose no melado, permite a determinação precisa da concentração da solução, correspondente a supersaturação desejada no processo de semeadura para a cristalização, importante informação para otimizar de modo qualitativo e quantitativo, o processo de produção da sacarose.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica procura abordar o conhecimento já publicado em livros, artigos, dissertações e teses, sobre os aspectos da solubilidade da sacarose em soluções puras e em soluções açucaradas impuras ou técnicas, obtidas a partir do processamento industrial da CANA-DE-AÇÚCAR.

2.1 A OBTENÇÃO COMERCIAL DA SACAROSE CRISTALINA

O termo cristalização refere-se a mudança de fase de um composto a partir de um fluido (líquido ou gasoso) ou ainda de um estado sólido amorfo, para a fase ou estado sólido e cristalino. Não sendo tão somente um processo de separação, a cristalização é também uma técnica de purificação. A cristalização é uma operação unitária bastante antiga, mas ainda muito utilizada tanto na produção de produtos químicos e farmacêuticos altamente específicos, como na produção de inúmeros compostos a granel, tais como fertilizantes em geral e alimentos, como a sacarose ou açúcar comercial (LEWIS; SECKLER; KRAMER; VAN ROSMALEN, 2015). Nyvlt, Hostomsky e Giulietti (2001), apresentam a cristalização como um método de finalização de produtos, ou seja, como sendo a última operação na produção de substâncias cristalinas, que pode afetar a sua pureza e evitar ou diminuir características indesejáveis no produto final, como empedramento e conglomerados, ou formação de pó.

A complexidade do sistema reside na ocorrência de dois processos simultâneos na cristalização: a nucleação e o crescimento do cristal. De modo a evitar a nucleação descontrolada, a qual afeta o tamanho final do cristal, uma determinada quantidade de semente de um dado tamanho, é adicionada na solução supersaturada. Em condições determinadas, os cristais crescem e a nucleação espontânea é suprimida (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Aliás, é notável a importância do processo de cristalização para a obtenção dos assim chamados produtos *commodities* (COSTA; GIULIETTI, 2010). Estes são componentes de grande importância na economia de muitos países, que os têm como produtos de exportação e geração de divisas. No caso brasileiro, o açúcar produzido tem peso expressivo no mercado mundial. O Brasil produziu cerca de 41,5 milhões de

toneladas de açúcar na safra 2020/2021, das quais cerca de 32 milhões de toneladas foram exportadas. Assim, o Brasil produz anualmente cerca de 23% do açúcar no mundo e é responsável por cerca de 49% das exportações mundiais, que representam cerca de 50 bilhões de reais em receitas, ou 4,69% das exportações anuais. O açúcar representa a quarta maior exportação anual brasileira, primeira na lista da indústria de transformação, atrás da soja (17,81%), na agropecuária, do minério de ferro (12,33%) e dos óleos brutos de petróleo (9,93%), na indústria extrativa, segundo dados da ÚNICA (2021) e do Governo do Brasil (2021).

O açúcar comercial, ou sacarose, é uma molécula que contém oito grupos hidroxila, sendo que três deles podem formar pontes de hidrogênio intramoleculares e os outros cinco podem formar pontes de hidrogênio intermoleculares, sendo estes últimos responsáveis pela formação cristalina da sacarose durante o processo de cristalização (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998). O fato que os grupos de hidroxila formem pontes de hidrogênio, concorre para a elevada solubilidade da sacarose em água. Uma solução saturada de sacarose a 20 °C contém aproximadamente duas partes de sacarose para uma parte de água e, a 100 °C, quase cinco partes de sacarose para uma parte de água (REIN, 2007).

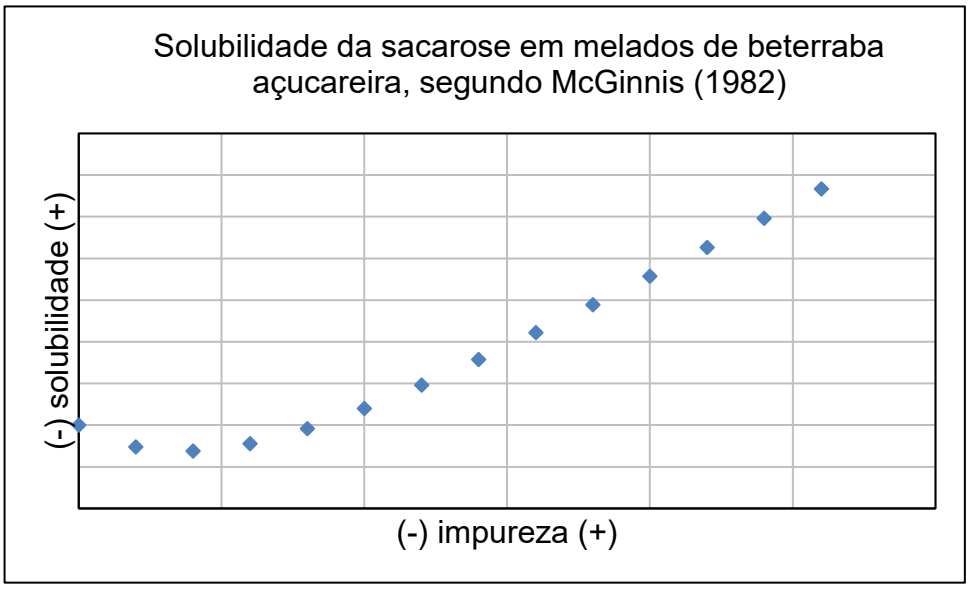
Em soluções de sacarose suficientemente diluídas, todos os grupos hidroxila encontram-se solvatados com moléculas de água, de modo que as moléculas de sacarose podem ser consideradas unidades independentes, formando uma estrutura denominada como *cluster*. À medida que a solução é concentrada, o número de moléculas de água não é mais suficiente para formar pontes com todos os grupos hidroxila, em todas as moléculas de sacarose. Assim, tem início a agregação entre as moléculas de sacarose, levando, sob adequada condição de supersaturação da solução, à formação de núcleos tridimensionais estáveis (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Assim, o conhecimento da solubilidade da sacarose em água em várias temperaturas, tanto em soluções puras como em soluções impuras, é muito importante, para o êxito do processamento industrial da sacarose.

A determinação da solubilidade da sacarose em melados processados a partir da beterraba açucareira na Europa foi objeto de muito estudos entre os anos 1940 e 1970, quando a indústria açucareira apresentava seu grande avanço nos países produtores europeus (VAVRINECZ, 1979). Já o açúcar da cana, produzido quase que

na sua totalidade em países de economia subdesenvolvida, teve o seu processo produtivo pouco estudado até o final do século XX, quando aspectos energéticos passaram a ter mais importância, transformando a cana-de-açúcar numa fonte de energia sustentável, além do alimento extraído. A Figura 1 mostra dados da solubilidade da sacarose em melados de beterraba açucareira (Mc GINNIS, 1982).

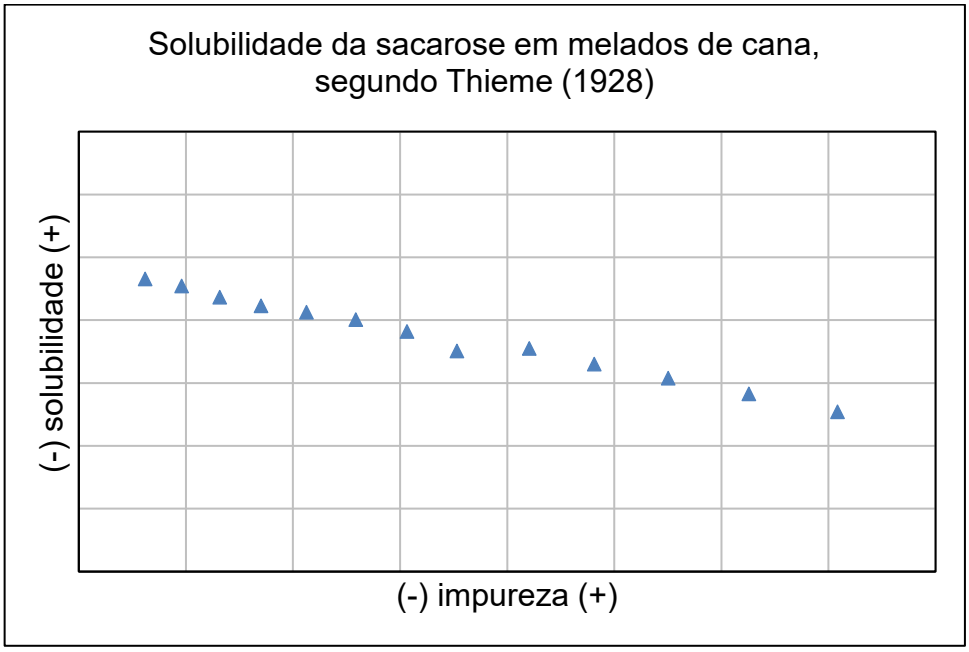
Figura 1- Solubilidade da sacarose em melados de beterraba açucareira



Fonte: Autor (2021), adaptado de Rozsa (2000)

O estudo da solubilidade da sacarose em melados derivados do processamento da cana-de-açúcar, remonta, no entanto, ainda a um único trabalho documentado por J. G. Thieme, datado de 1928 (HONIG, 1969). Um grande pesquisador no estudo dos processos industriais da cana-de-açúcar, Émile Hugot faz menção ao trabalho de Thieme na sua obra (HUGOT, 1977). Rozsa, (2000), faz referência a esse mesmo trabalho. A Figura 2 apresenta dados de solubilidade da sacarose em melado de cana, obtidos por Thieme (HUGOT, 1977), para um ensaio de saturação a 62 °C.

Figura 2 - solubilidade da sacarose em melados de cana, segundo Thieme



Fonte: Autor (2021), adaptado de Hugot (1977)

Num texto bem mais recente, Crestani, Bernardo, Costa e Giulietti (2018), buscaram estimar a solubilidade da sacarose em soluções impuras. Consideraram, no entanto, a construção da solução técnica açucarada a partir da diluição de tipos de açúcares em água, numa rota inversa a da extração da sacarose cristalina a partir de soluções açucaradas existentes. Outros trabalhos (MANTELATTO, 2005; MERHEB, 2009), buscaram o estudo da cinética da cristalização da sacarose a partir do resfriamento de soluções insaturadas, até o momento da detecção de cristais.

O processo industrial da produção da sacarose cristalina parte, no entanto, de uma solução insaturada (melado da cana), que deve ser concentrada por evaporação, até que uma dada supersaturação seja alcançada. Daí a importância da determinação da curva de solubilidade da sacarose, de modo que, estabelecida uma supersaturação, a concentração correspondente do melado possa ser determinada para o processo.

Wagnerowski, Dabrowska e Dabrowski (1962), nos seus estudos com a beterraba açucareira na Europa, apresentam as diretrizes para a metodologia de saturação de melados com sacarose. Elas têm o propósito de estimar a solubilidade

da sacarose em soluções técnicas ou impuras, obtidas com o processamento industrial da beterraba açucareira ou da cana-de-açúcar. Poel, Schiweck e Schwartz (1988), relatam o assim chamado *ensaio polonês*, que compreende a saturação de amostras de melado com valores variados na relação mássica *não sacarose / água*, $m_{ns/w}$, sob temperaturas diferentes de saturação, para o estabelecimento de uma relação entre a pureza da solução e a correspondente solubilidade da sacarose.

Assim, o propósito desta metodologia é estabelecer de modo experimental, a equação que rege a função $Y_{sat} = f(m_{ns/w})$, onde $m_{ns/w}$ corresponde à relação mássica entre as quantidades de não sacarose e de água na mesma solução impura ou técnica, expressa em g/g e Y_{sat} corresponde coeficiente de saturação da solução (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998), definido como a relação $m_{s/w,i,sat}/m_{s/w,p,sat}$ sendo:

$m_{s/w,i,sat}$ a relação mássica *sacarose / água* na solução impura ou técnica, saturada, numa data temperatura, expressa em g/g.

$m_{s/w,p,sat}$ a relação mássica *sacarose / água* na solução pura, saturada, na mesma temperatura, expressa em g/g.

O advento da técnica de medição do total de sólidos, no processo industrial, através da determinação da quantidade de água presente na solução, com o uso da tecnologia de microondas, em 1996 (THEISEN; GEYER, 2007), dada a sua precisão, trouxe enfim a viabilidade do uso do coeficiente de saturação, Y_{sat} , como grandeza de controle do processo de cristalização industrial da sacarose.

2.2 O POTENCIAL QUÍMICO NO EQUILIBRIO DE FASES SÓLIDO – LÍQUIDO (ESL)

O potencial químico no equilíbrio de fases sólido – líquido pode ser conceituado a partir dos conceitos fundamentais da termodinâmica. Da sua primeira lei, escrevem-se as seguintes equações (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2010):

$$d(n.U) = dQ_{rev} + dW_{rev} \quad (1)$$

$$dQ_{rev} = T.d(n.S) \quad (2)$$

$$dW_{rev} = -P.d(n.V) \quad (3)$$

$$d(n.U) = T.d(n.S) - P.d(n.V) \quad (4)$$

A entalpia de um sistema, tal como definida, pode ser assim expressa:

$$H \equiv U + P.V \quad (5)$$

$$d(n.H) = d(n.U) + P.d(n.V) + (n.V).dP \quad (6)$$

Substituindo-se $d(n.U)$ na equação 6 pela sua expressão na equação 4, obtém-se:

$$d(n.H) = T.d(n.S) + (n.V).dP \quad (7)$$

Definindo-se energia de *Gibbs*:

$$G \equiv H - T.S \quad (8)$$

ou ainda:

$$d(n.G) = d(n.H) - [T.d(n.S) + (n.S).dT] \quad (9)$$

Substituindo-se $d(n.H)$ na equação 9, pela equação 7, tem-se que:

$$d(n.G) = (n.V).dP - (n.S).dT \quad (10)$$

No caso de temperatura e número de moles constantes, pode-se escrever que:

$$\left[\frac{\partial(n.G)}{\partial P}\right]_{T,n} = n.V \tag{11}$$

e no caso de pressão e número de moles constantes, pode-se escrever que:

$$\left[\frac{\partial(n.G)}{\partial T}\right]_{P,n} = -n.S \tag{12}$$

Num caso mais geral de um sistema aberto e multicomponente, tem-se que: $(n.G) = g(P, T, n_1, n_2, \dots n_j, \dots)$ onde n_j é o número de moles do componente j do sistema. Assim, pode-se reescrever a equação 10:

$$d(n.G) = \left[\frac{\partial(n.G)}{\partial P}\right]_{T,n}.dP + \left[\frac{\partial(n.G)}{\partial T}\right]_{P,n}.dT + \sum_k \left[\frac{\partial(n.G)}{\partial n_j}\right]_{P,T,n_k}.dn_j \tag{13}$$

Define-se potencial químico μ do componente j, como sendo a relação:

$$\mu_j = \left[\frac{\partial(n.G)}{\partial n_j}\right]_{P,T,n_k} \tag{14}$$

assim, a equação 13 torna-se:

$$d(n.G) = (n.V).dP - (n.S).dT + \sum_j \mu_j.dn_j \tag{15}$$

Sendo $n = 1$ mol de solução, $n_j = x_j$, onde x_j é a fração molar do composto j, do sistema. Assim, a equação 15 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$dG = V.dP - S.dT + \sum_j \mu_j.dx_j \tag{16}$$

Considerando-se um sistema de duas fase e em equilíbrio, pode ocorrer a transferência de massa entre as fases denominadas $\propto$ e β. A equação 16 pode ser aplicada a cada uma das fases do sistema:

$$dG^{\propto} = V^{\propto}.dP - S^{\propto}.dT + \sum_j \mu_j^{\alpha}.dx_j^{\alpha} \quad (17)$$

$$dG^{\beta} = V^{\beta}.dP - S^{\beta}.dT + \sum_j \mu_j^{\beta}.dx_j^{\beta} \quad (18)$$

Num sistema em equilíbrio, presume-se que a sua temperatura e a sua pressão sejam uniformes em todo o sistema. A variação total da energia de Gibbs no sistema pode ser expressa como a soma das variações em cada uma das fases. Assim, tem-se que:

$$dG = dG^{\propto} + dG^{\beta} \quad (19)$$

Substituindo os termos da equação 19 pelas equações 17 e 18, tem-se que:

$$dG = V.dP - S.dT + \sum_j \mu_j^{\alpha}.dx_j^{\alpha} + \sum_j \mu_j^{\beta}.dx_j^{\beta} \quad (20)$$

Se o sistema de duas fases é fechado, vale a seguinte relação:

$$\sum_j \mu_j^{\alpha}.dx_j^{\alpha} + \sum_j \mu_j^{\beta}.dx_j^{\beta} = 0 \quad (21)$$

e considerando a conservação da massa na transferência entre fases, tem-se que:

$$dx_j^{\alpha} = -\, dx_j^{\beta} \quad (22)$$

logo:

$$\sum_j \left(\mu_j^{\alpha} - \mu_j^{\beta}\right).dx_j^{\alpha} = 0 \quad (23)$$

por fim:

$$\mu_j^{\alpha} = \mu_j^{\beta} \quad (24)$$

No equilíbrio em um sistema de duas fases, o potencial químico de um componente é o mesmo nas duas fases do sistema.

Considerando que a energia livre de Gibbs pode ser assim definida para um composto j, na sua condição real e na sua condição ideal (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2010), respectivamente:

$$\overline{G_j} = \Gamma_j(T) + R.T.ln\widehat{f_j} \tag{25}$$

$$\overline{G_j^{id}} = \Gamma_j(T) + R.T.ln\widehat{f_j^{id}} \tag{26}$$

onde:

$\overline{G_j}$, $\overline{G_j^{id}}$ representam a energia livre molar de Gibbs, para um composto j, na sua condição real e na sua condição ideal, respectivamente.

$\Gamma_j(T)$ é uma constante de integração para o composto j, para uma dada temperatura ideal (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2010).

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura absoluta.

$\widehat{f_j}$, $\widehat{f_j^{id}}$ representam a propriedade termodinâmica fugacidade parcial do composto j, na sua condição real e na sua condição ideal, respectivamente.

subtraindo-se a equação 26 da equação 25, tem-se que:

$$\overline{G_j} - \overline{G_j^{id}} = \overline{G_j^E} = R.T.ln\left(\frac{\widehat{f_j}}{\widehat{f_j^{id}}}\right) \tag{27}$$

ou ainda:

$$\overline{G_j^E} = R.T.\ln(\gamma_j) \tag{28}$$

onde:

$\overline{G_j^E}$ é a energia livre molar em excesso do composto j.

sendo:

$\gamma_j = \left(\frac{\hat{f}_j}{\hat{f}_j^{id}}\right)$ o coeficiente de atividade do composto j.

Considerando que:

$$\overline{G_j} = \overline{G_j^{id}} + \overline{G_j^E} \tag{29}$$

e ainda segundo a definição de uma solução ideal, segundo Smith, Van Ness e Abbott (2010):

$$\mu_j^{id} \equiv \overline{G_j^{id}} = G_j + R.T.lnx_j \tag{30}$$

substituindo-se as equações 28 e 30 na equação 29, tem-se que:

$$\overline{G_j} = G_j + R.T.lnx_j + R.T.\ln(\gamma_j) \tag{31}$$

ou ainda:

$$\overline{G_j} = G_j + R.T.ln(x_j.\gamma_j) \tag{32}$$

e por fim, o potencial químico de um componente j, de uma mistura, pode ser escrito como:

$$\mu_j = \mu_j^0 + R.T.ln(x_j.\gamma_j) \tag{33}$$

onde:

μ_j é o potencial químico do composto j , na sua condição real.

μ_j^0 é o potencial químico do composto j, puro, na mesma condição real.

2.3 SUPERSATURAÇÃO

O processo de nucleação, relacionado com a cristalização, ocorre em soluções supersaturadas. O grau da supersaturação determina o mecanismo e a taxa do processo (LEWIS; SECKLER; KRAMER; VAN ROSMALEN, 2015). Em um sistema de múltiplas fases, no qual há transferência de massa dos componentes entre as fases, o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando os potenciais químicos de cada componente são iguais em todas as fases. Assim, em um sistema em equilíbrio, tem-se que:

$$\mu_{j,líquido,eq} = \mu_{j,sólido} \tag{34}$$

onde:

$\mu_{j,líquido,eq}$ é o potencial químico do componente j, em cristalização, na solução.

$\mu_{j,sólido}$ é o potencial químico do componente j, como um sólido.

Considerando que o sistema deixe a condição de equilíbrio, através de resfriamento ou de evaporação do solvente, a solução se tornará supersaturada. O potencial químico do componente j, na solução, $\mu_{j,líquido}$ será então maior do que o seu valor na condição de equilíbrio, $\mu_{j,líquido,eq}$. A diferença entre o potencial químico do componente na solução supersaturada e o potencial químico do componente na solução em equilíbrio define a supersaturação. A supersaturação é a força motriz termodinâmica da cristalização. Assim:

$$\Delta\mu = \mu_{j,líquido} - \mu_{j,líquido,eq} \tag{35}$$

ou ainda:

$$\Delta\mu = \mu_{j,líquido} - \mu_{j,sólido} \tag{36}$$

onde:

$\Delta\mu$ é a supersaturação da solução.

2.3.1 Supersaturação na cristalização por evaporação

Quando o processo de cristalização ocorre sob pressão e temperatura constantes, a supersaturação é promovida por evaporação do solvente. Sendo o soluto um único componente, a força motriz pode ser assim definida:

$$\Delta\mu = \mu_{j,líquido} - \mu_{j,líquido,eq} \tag{37}$$

$$\Delta\mu = R.T.\ln(\gamma_j.x_j) - R.T.\ln(\gamma_{j,eq}.x_{j,eq}) \tag{38}$$

$$\Delta\mu = R.T.\ln\left(\frac{\gamma_j.x_j}{\gamma_{j,eq}.x_{j,eq}}\right) \tag{39}$$

Quando o soluto é facilmente solúvel e assim, cristaliza lentamente por evaporação, e o estado termodinâmico da solução supersaturada durante a cristalização não se encontra muito distante do estado de equilíbrio, pode- se fazer a seguinte aproximação:

$$\gamma_j \approx \gamma_{j,eq} \tag{40}$$

assim, a equação 39 pode ser simplificada e reescrita na seguinte forma:

$$\Delta\mu = R.T.\ln\left(\frac{x_j}{x_{j,eq}}\right) \tag{41}$$

2.3.2 Supersaturação na cristalização por resfriamento

A equação 14 sugere que o potencial químico de um componente j, de uma solução é idêntico a energia de Gibbs parcial molar desse mesmo componente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2010), ou seja:

$$\mu_j \equiv \overline{G_j}$$

Considerando a cristalização por resfriamento em uma solução sob pressão constante, pode -se aplicar a definição da energia livre de Gibbs para um componente, em ambas as fases na solução:

$$\left(\mu_{j,líquido} - \mu_{j,líquido,eq}\right) = \Delta\mu = \Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (42)$$

Na temperatura de equilíbrio, T_{eq}, tem-se que (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2010):

$$\Delta H - T_{eq}.\Delta S = 0 \quad (43)$$

ou ainda:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{eq}} \quad (44)$$

Assumindo que $\Delta T = T - T_{eq}$, seja relativamente pequeno, os valores de ΔH e ΔS tendem a ser os mesmos, respectivamente para T e T_{eq}. Assim, substituindo-se a equação 44 na equação 42, pode-se escrever que:

$$\Delta\mu = \Delta H - T.\frac{\Delta H}{T_{eq}} \quad (45)$$

ou ainda:

$$\Delta\mu = \Delta H.\left(1 - \frac{T}{T_{eq}}\right) \tag{46}$$

e por fim:

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H}{T_{eq}}.\left(T - T_{eq}\right) \tag{47}$$

2.3.3 Supersaturação da solução açucarada

Se uma solução açucarada saturada é evaporada ou resfriada, esta transforma-se em uma solução supersaturada, na qual a concentração de sacarose é maior do que aquela correspondente ao estado de saturação. O coeficiente de supersaturação de uma solução pode ser assim definido, tal como expresso na equação 48.

$$Y_{u,i} = \frac{m_{s/w,i}}{m_{s/w,i,sat}} \tag{48}$$

sendo:

$m_{s/w,i}$ a relação mássica sacarose / água na solução técnica (impura) (g/g);

$m_{s/w,i,sat}$ a relação mássica sacarose / água na solução técnica (impura) e saturada (g/g);

$Y_{u,i}$ o coeficiente de supersaturação da solução.

Desenvolvendo-se a equação 48:

$$m_{s/w,i} = \frac{m.\frac{q\%}{100}.\frac{TS\%}{100}}{m-(m.\frac{TS\%}{100})} = \frac{m.0{,}01q\%.\frac{TS\%}{100}}{m.(1-\frac{TS\%}{100})} = \frac{0{,}01.q\%.TS\%}{(100-TS\%)} \tag{49}$$

onde:

$TS\%_0$ é o conteúdo porcentual total de sólidos (%);

$q\%_0$ é a pureza (%).

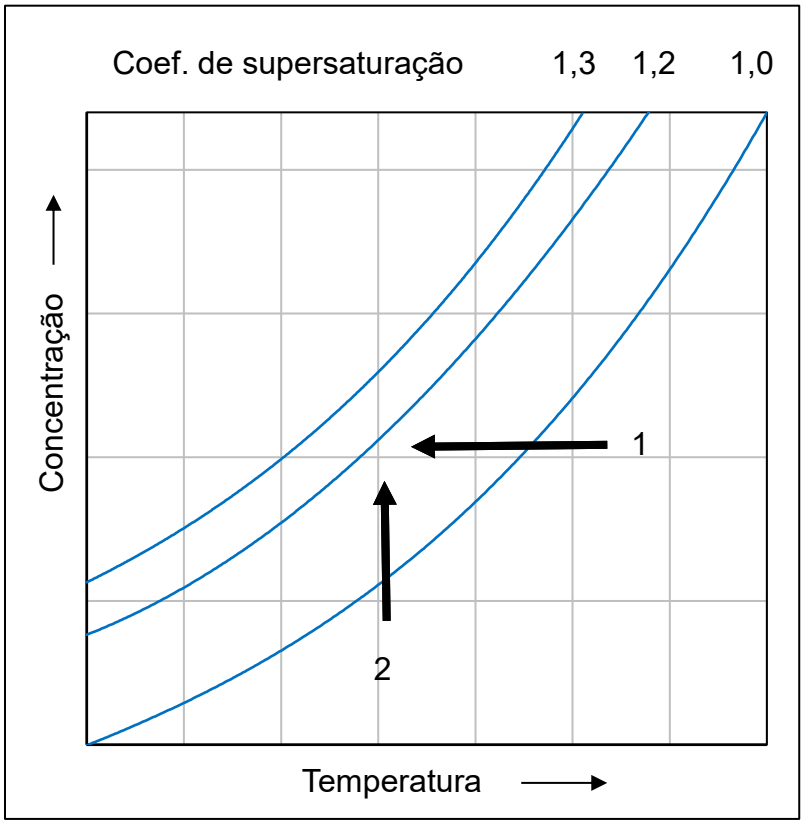
logo, a equação 48 pode ser assim reescrita:

$$Y_{u,i} = \frac{0{,}01.q\%.TS\%}{(100-TS\%).m_{s/w,i,sat}} \quad (50)$$

2.3.4 Apresentação gráfica da supersaturação

A criação da supersaturação pode ser apresentada graficamente, como mostra a Figura 3. As setas 1 e 2 indicam dois processos de obtenção da supersaturação, aplicáveis à tecnologia açucareira. A curva apresentada na Figura 3, com coeficiente de saturação igual a 1,0, representa a saturação da solução. Esta curva divide o gráfico em duas partes: uma parte inferior, que representa as condições de insaturação da solução, enquanto a parte superior está relacionada com a supersaturação.

Figura 3 - Representação esquemática da supersaturação



1 – resfriamento; 2 – evaporação isotérmica

Fonte: Autor (2021). Adaptado de POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, (1998)

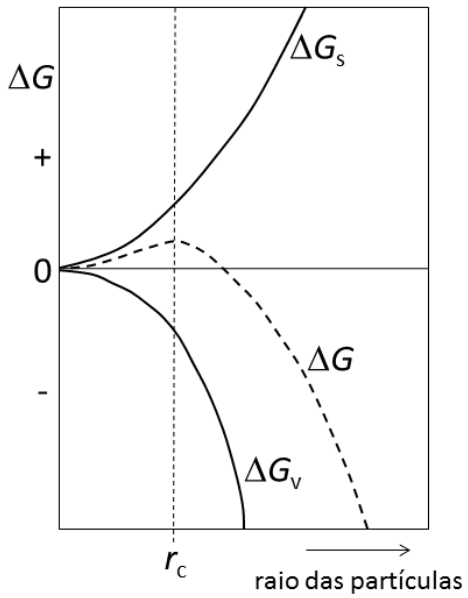
2.4 NUCLEAÇÃO

A nucleação é um tema muito amplo e que requer extensa discussão. Uma vez que não faz parte do objetivo deste trabalho, receberá uma breve conceituação. Para coeficientes de supersaturação maiores do que 1,3, define-se a zona lábil da supersaturação, na qual a probabilidade de nucleação é muito alta, enquanto para coeficientes de supersaturação maiores do que 1,0 e menores do que 1,2, define-se a zona metaestável da supersaturação, na qual o crescimento de cristais semeados ocorre com uma pequena probabilidade de nucleação (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Os mecanismos de nucleação podem ser classificados como primário ou secundário (NYVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001), sendo que a nucleação primária ocorre na ausência de cristais pré-existentes. Caso a nucleação ocorra em uma suspensão cristalina, ela será chamada de nucleação secundária.

Na nucleação primária homogênea, um certo número de moléculas do soluto, neste estudo, sacarose, agregam-se segundo regras cristalográficas, dando origem a uma entidade com estrutura estável. A energia livre total envolvida neste processo, ΔG, é determinada pelas contribuições das energias livres de superfície (ΔG_s) e de volume (ΔG_V) (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998). Enquanto a primeira representa a energia adicionada necessária para criar superfície no núcleo cristalino, a última representa a energia liberada pelas moléculas devido a redução da sua mobilidade em função da construção do núcleo cristalino, uma vez que a cristalização é um processo exotérmico. Assim, é de se esperar que $\Delta G_s > 0$ e que $\Delta G_V < 0$. Considerando o núcleo cristalino como uma esfera, ΔG_s será proporcional ao raio ao quadrado do núcleo e ΔG_V será proporcional ao raio ao cubo do núcleo, ou seja: $\Delta G_s = f(r_n^2)$ e $\Delta G_V = g(r_n^3)$. Os comportamentos de ΔG_s e de ΔG_V podem ser expressos graficamente como mostra a Figura 4.

Figura 4- A energia livre e o raio crítico de nucleação



Fonte: COSTA; ANDRADE (2014)

Pode ser observado na Figura 4, que o valor de $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_V$, atinge o seu máximo valor em r_c, ou raio crítico do núcleo cristalino, o qual representa a barreira, além da qual, o cristal torna-se estável na solução. Devido a supersaturação muito elevada, necessária para romper a barreira energética da nucleação primária (NYVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001), este é um processo não aplicável na cristalização industrial da sacarose.

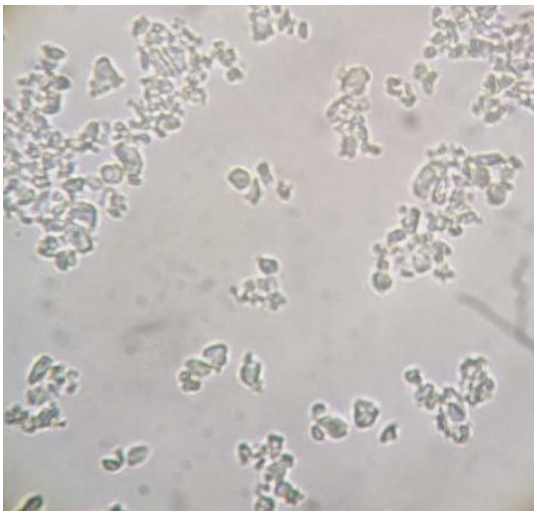
A nucleação secundária no processo industrial, é aquela originada a partir de cristais do mesmo produto presentes na suspensão (MCGINTY; YAZDANPANAH; PRICE; HORST; SEFCIK, 2020). Pode ocorrer através de micro cristais aderidos aos cristais presentes, os quais se soltam na solução, ou ainda pela desintegração de poli cristais, que formarão novos núcleos cristalinos. A nucleação secundária pode ainda acontecer pelo atrito do fluido com os cristais, gerando um cisalhamento capaz de soltar blocos de partículas comparáveis ao núcleo crítico (NYVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001), ou, por fim, pela adição proposital de “sementes” do soluto à solução, operação denominada por “semeadura”.

Na indústria açucareira, de modo a manter a quantidade de cristais constante, a nucleação primária, assim como a nucleação secundária, que não seja aquela promovida por semeadura, devem ser evitadas. Assim, além de manter a supersaturação abaixo do limite da barreira do raio crítico, a taxa de nucleação

secundária deve ser próxima a zero (MCGINTY; YAZDANPANAH; PRICE; HORST; SEFCIK, 2020). Para tanto são usadas sementes de cristais, ou partículas extremamente pequenas, produzidas a partir da moagem de cristais de sacarose, em uma suspensão com isopropanol (WITTENBERG, 2001). A suspensão deve ter a razão de 33% a 35%, em massa, de cristais, com tamanho médio de 10 μm. A quantidade de sementes deve obedecer a uma relação cúbica entre o diâmetro da semente e o diâmetro do cristal final desejado no processo (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Devido a elevada viscosidade da solução, a colisão entre os cristais é rara ou suficientemente suave para evitar a segunda nucleação (MCGINTY; YAZDANPANAH; PRICE; HORST; SEFCIK, 2020). A Figura 5 mostra sementes de cristais de sacarose, com diâmetro médio $d_{50} = 11\mu m$ aplicadas no processo industrial de obtenção do açúcar.

Figura 5 - Sementes de cristais de sacarose



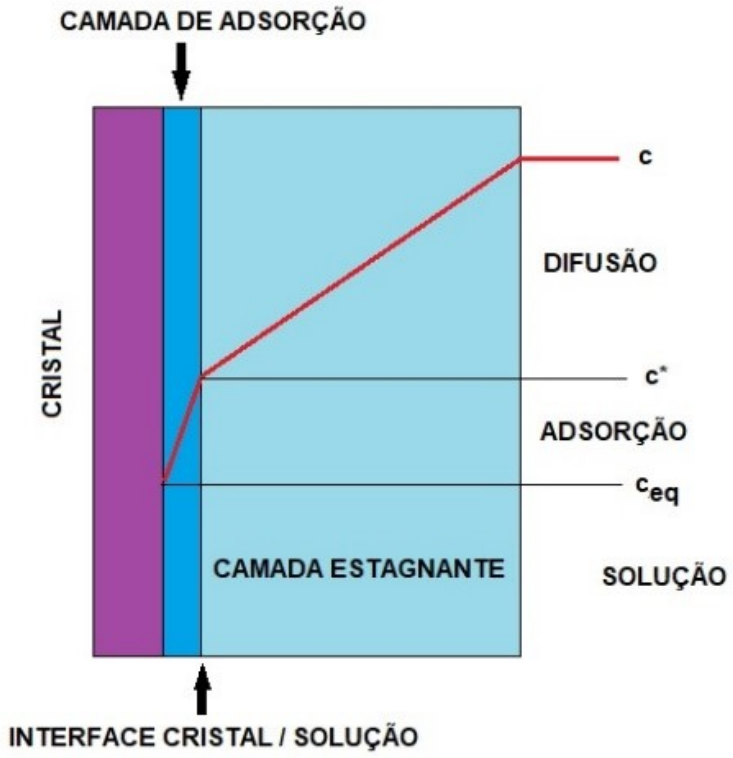
Fonte: KELLER & BOHACEK, **comunicação pessoal**, 16 de agosto de 2021

2.5 CRESCIMENTO CRISTALINO

Por questões práticas, o crescimento cristalino pode ser considerado um processo em função do tempo, no qual a força de ação é o grau de supersaturação (REIN, 2007). As moléculas de sacarose difundem na solução até que alcançam o cristal, para então serem incorporadas à estrutura cristalina. Enquanto a teoria da difusão trata do fenômeno ocorrendo na interface do cristal com a solução, a teoria da

camada de adsorção trata do fenômeno que ocorre na superfície cristalina (van der POEL, 1998). A Figura 6 apresenta uma representação esquemática da difusão e adsorção superficial possíveis em um processo de cristalização.

Figura 6 - Representação das reações de difusão e adsorção na cristalização



Fonte: Autor (2021). Adaptado de REIN (2007)

Estas duas etapas do processo de crescimento cristalino podem ser definidas pelas seguintes equações (REIN, 2007). Para a difusão:

$$\frac{dm}{dt} = k_D.A.(c - c^*) \tag{51}$$

e para a adsorção:

$$\frac{dm}{dt} = k_R.A.\left(c^* - c_{eq}\right) \tag{52}$$

onde:

k_D é a constante da taxa de reação por difusão.

k_R é a constante da taxa de reação superficial por adsorção.

c é a concentração da solução.

c^* é a concentração na interface cristal / solução.

c_{eq} é a concentração de equilíbrio na superfície do cristal.

A é a área da superfície do cristal.

As duas equações podem ser combinadas na seguinte maneira:

$$\frac{dm}{dt} = k_G.A.(c - c_{eq}) \tag{53}$$

$$k_G = \frac{(k_D.k_R)}{(k_D+k_R)} \tag{54}$$

Para temperaturas menores que 40 °C, a adsorção comanda o crescimento cristalino e assim, $k_G \approx k_R$. Para temperaturas maiores que 50 °C, a difusão controla o processo e dessa forma, tem-se que $k_G \approx k_D$. Os valores de k_R e k_D variam ainda em função da agitação da solução e da presença de não sacaroses (van der POEL, 1991).

Uma vez que a diferença elevada de concentração promove a cristalização, deve-se cuidar para que este valor esteja sob controle no processo industrial de obtenção da sacarose, para que novos núcleos cristalinos não sejam formados, afetando a separação da sacarose cristalina do licor mãe na solução (REIN, 2007).

2.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A SOLUBILIDADE DE UM SOLUTO

A solubilidade de um soluto em um sistema ideal sob pressão constante, segue a relação apresentada na equação 55 (ALVES; CONDOTTA; GIULIETTI, 2001).

$$\ln(x_{j,sat}) = \frac{\Delta H_{f,j}}{R}.\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \tag{55}$$

onde:

$\Delta H_{f,j}$ é a entalpia de fusão do soluto.

T_m é a temperatura de fusão do soluto.

$x_{j,sat}$ é a fração molar de saturação do soluto na solução.

Para um sistema não ideal, a equação 56 se mostra razoável para a determinação da fração molar de saturação de um soluto em água (ALVES; CONDOTTA; GIULIETTI, 2001; NORDSTRÖM; RASMUSON, 2008).

$$ln(\gamma_j . x_{j,sat}) = -\frac{\Delta H_{f,j}}{R.T_m} . \left(\frac{T_m}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_{p,j}}{R} . \left[ln\left(\frac{T}{T_m}\right) + \frac{T_m}{T} - 1\right] \quad (56)$$

onde:

γ_j é o coeficiente de atividade do soluto na fase líquida.

$\Delta C_{p,j}$ é a diferença entre as capacidades térmicas do soluto puro na fase líquida e na fase sólida, na sua temperatura de fusão.

$\Delta C_{p,j} = C_{p,liq,Tm,j} - C_{p,sol,Tm,j}$

Há vários modelos termodinâmicos e softwares disponíveis para a determinação do coeficiente de atividade, a partir de dados experimentais de solubilidade e demais grandezas envolvidas na equação 56. Tais modelos e softwares podem ser mais ou menos complexos e precisos, assim como mais ou menos rápidos em tempo consumido para o cálculo, tais como UNIQUAC, UNIFAC ou ASPEN PLUS (LEWIS; SECKLER; KRAMER; VAN ROSMALEN, 2015).

2.7 MODELAGEM DE NYVLT APLICADA A SOLUBILIDADE DA SACAROSE

A equação da solubilidade de Nyvlt, para soluções puras, pode ser modificada incluindo-se uma variável proporcional a concentração das impurezas, para o cálculo da solubilidade em soluções impuras. As equações 57, 58 e 59, apresentam o modelo de solubilidade de Nyvlt, modificado para soluções impuras (CRESTANI;

BERNARDO; COSTA; GIULIETTI, 2018), com base na modificação proposta anteriormente por Frew (1973).

$$\ln\left(x_{s,sat,p}\right) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3.\ln\left(T\right) \tag{57}$$

$$x_{s,sat,i} = D.x_{s,sat,p} \tag{58}$$

$$D = 1 - N.\left[x_{s,sat,p}.\frac{\left(1-\frac{q\%}{100}\right)}{\left(1-x_{s,sat,p}\right)}\right] \tag{59}$$

onde:

$x_{s,sat,p}$ é a fração molar da sacarose na solução pura e saturada.

$x_{s,sat,i}$ é a fração molar da sacarose na solução impura e saturada.

$q\%$ é a pureza da solução em %.

T é a temperatura absoluta da solução (K).

A_1, A_2, A_3 são parâmetros de ajuste da equação de *Nyvlt*.

N é um parâmetro adicional de ajuste da solubilidade da sacarose em soluções impuras.

A dificuldade no uso dos modelos termodinâmicos torna-se particularmente notável em soluções açucaradas de baixa pureza, nas quais a qualidade e a quantidade de impurezas ou não açúcares exercem forte influência (BUBNIK; KADLEC, 1995).

2.8 MODELAGEM UNIQUAC PARA O CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM SOLUÇÃO AQUOSA IMPURA

A modelagem UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), foi originalmente desenvolvida para o cálculo de equilíbrio em misturas vapor – líquido e líquido – líquido (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Porém, nesta dissertação, a modelagem UNIQUAC é apresentada como uma tentativa na determinação teórica da solubilidade da sacarose no equilíbrio sólido – líquido em soluções aquosas impuras. A equação

usada para o cálculo do coeficiente de atividade da sacarose na solução impura segue o desenvolvimento apresentado por Abrams e Prausnitz (1975), para a soma das parcelas combinatória e residual da energia livre de Gibbs. Os parâmetros de interação binária são apresentados na sua forma dependente da temperatura, tal como proposto por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987). O cálculo dos parâmetros segue o modo proposto por Peres, Macedo (1996).

Considerando que a impureza na solução não foi caracterizada neste trabalho, estabelece-se que todo o seu conteúdo se divide entre frutose e glicose, somente, na proporção de 59% e 41%, respectivamente (REIN, 2007). Desta forma, a solução impura na qual se deseja conhecer a solubilidade da sacarose, constitui-se numa solução quaternária de água, sacarose, glicose e frutose.

2.9 SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM ÁGUA EM SOLUÇÕES PURAS

Como já dito anteriormente, a sacarose é muito solúvel em água por causa da sua estrutura. A solubilidade aumenta de modo significativo com o aumento da temperatura. Diferentes equações de empíricas de solubilidade já foram apresentadas, sobretudo aquelas na forma polinomial (BUBNIK; KADLEC, 1995).

A equação 60, apresentada por Vavrinecz (1979), resulta da análise de várias outras equações propostas e propõe uma regressão polinomial de quarto grau (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995).

$$m_{s/w,p,sat\%} = 64{,}447 + 0{,}08222.t + 1{,}6169.10^{-3}.t^2 - 1{,}558.10^{-6}.t^3 - 4{,}63.10^{-8}.t^4 \quad (60)$$

onde:

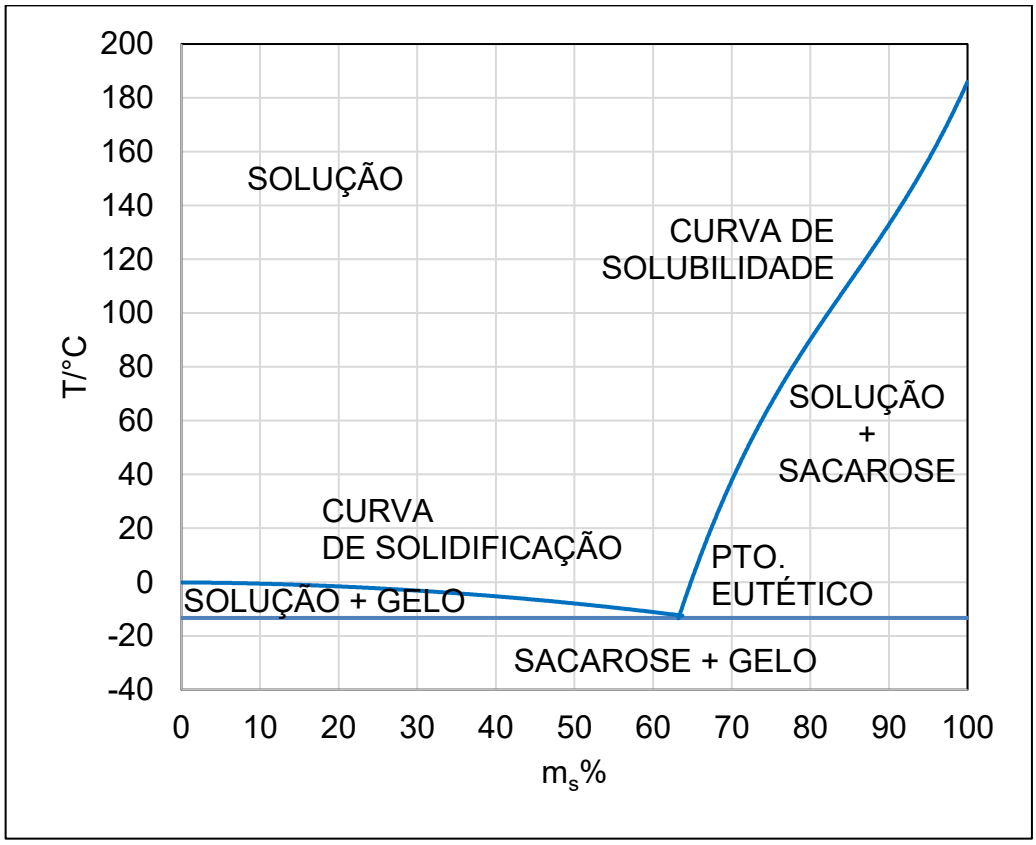
$m_{s/w,p,sat\%}$ é a fração mássica porcentual do *açúcar / água*, numa solução pura.

t é a temperatura (°C).

Esta equação é válida para a faixa de temperaturas entre -13 °C e 100 °C e foi adotada pela Comissão Internacional de Uniformização dos Métodos de Análises de Açúcar – ICUMSA, na sua reunião de 1998 (ICUMSA, 2019).

A Figura 7 apresenta a solubilidade da sacarose em água expressa graficamente através do diagrama de fases (BUBNIK; KADLEC, 1995).

Figura 7 - Diagrama de equilíbrio de fases da mistura sacarose e água



Fonte: Autor (2021). Adaptado de BUBNIK; KADLEC (1995)

2.10 SOLUBILIDADE DA SACAROSE EM ÁGUA EM SOLUÇÕES TÉCNICAS OU IMPURAS

A solubilidade da sacarose em soluções impuras, embora já estudada por vários pesquisadores, ainda não apresenta nenhuma equação geral para todos os tipos de soluções açucaradas e impurezas existentes. O conjunto de curvas produzido a partir de dados coletados mostra que a solubilidade da sacarose em soluções impuras é uma função complicada da qualidade e da quantidade dos compostos não sacarose presentes (impurezas), assim como da temperatura de saturação da solução (VAVRINECZ, 1979).

Segundo Bubnik e Kadlec (1995), os compostos presentes em soluções técnicas (impuras) aquosas de sacarose, podem ser classificados em quatro grupos:

(i) Substâncias que não interagem com as moléculas de água na solução, tais como sólidos insolúveis e carboidratos.

(ii) Substâncias que se ligam às moléculas de água na solução, tais como carboidratos a base de glicose (amido) e sais inorgânicos hidratados, como $MgSO_4$.

(iii) Substâncias que se ligam a sacarose, como sais alcalinos de ácidos fracos (carbonato de potássio, acetato de potássio etc.).

(iv) Substâncias que se ligam tanto a água como a sacarose, como KCl e NaCl, as quais formam o grupo de compostos fortemente solubilizantes da sacarose.

A influência das impurezas na solubilidade da sacarose em soluções aquosas pode ser expressa pelo coeficiente de saturação. O coeficiente de saturação é o resultado da divisão da relação mássica sacarose / água em uma solução impura saturada, pela relação mássica sacarose / água em uma solução pura saturada, numa mesma temperatura (POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

A equação 61 apresenta o coeficiente de saturação, tal como definido por Poel, Schiweck e Schwartz (1998).

$$Y_{sat} = \frac{m_{s/w,i,sat}}{m_{s/w,p,sat}} \tag{61}$$

sendo:

$m_{s/w,i,sat}$ a relação mássica sacarose / água na solução técnica saturada

$m_{s/w,p,sat}$ a relação mássica sacarose / água numa solução equivalente saturada pura, numa mesma temperatura.

Y_{sat} o coeficiente de saturação.

Vários pesquisadores buscaram estabelecer uma equação para a determinação do coeficiente de saturação (GRBIC; MUCIBABIC, 2011). A equação 62 apresenta a modelagem linear proposta por Wagnerowski, Dabrowska e Dabrowski (1962).

$$Y_{sat} = a.m_{ns/w} + b \tag{62}$$

Onde a e b são coeficientes e $m_{ns/w}$ é a ralação mássica de não sacarose / água. Esta equação é válida para valores de $m_{ns/w} > 1{,}5$. Vavrinecz (1979), desenvolveu essa mesma equação, para qualquer valor de $m_{ns/w}$, modificando-a como mostra a equação 63.

$$Y_{sat} = a.m_{ns/w} + b + (1 - b).e^{-c.m_{ns/w}} \quad (63)$$

Equações alternativas para estimar o valor do coeficiente de saturação com base nos constituintes das soluções açucaradas a partir da beterraba açucareira, a qual não é cultivada nos países tropicais, onde o açúcar é obtido da cana-de-açúcar, foram desenvolvidas por Reinefeld, Emmerich, Fantar e Gerlach (1979) e Bohn, Schick, Schult e Barthel (1991), apresentadas pelas equações 64 e 65, respectivamente.

$$Y_{sat} = k_0 + \alpha.(t - 62) + \left[k_1 + k_2.\frac{m_{CaO}}{m_{NS}} + k_3.\frac{w_A - 2{,}35.w_{CaO}}{m_{NS}} + \beta.(t - 62)\right].m_{ns/w} \quad (64)$$

onde:

$k_0 = 0{,}7771$, $k_1 = 0{,}256$, $k_2 = -1{,}756$, $k_3 = 0{,}041$, $\alpha = 0{,}000944$, $\beta = -0{,}000315$

t é a temperatura de saturação

m_{CaO} é a massa de sais de cálcio

w_A é a massa de cinzas condutivimétricas

m_{NS} é a massa de não sacarose.

A equação 65 apresenta proposta semelhante, desenvolvida por Bohn, Schick, Schult e Barthel (1991).

$$Y_{sat} = k_0 + \left[k_1 + k_2.\frac{m_{CaO}}{m_{NS}} + k_3.\frac{w_A - 2{,}35.w_{CaO}}{m_{NS}}\right].m_{ns/w} \quad (65)$$

onde

$k_0 = 0{,}716$, $k_1 = 0{,}286$, $k_2 = -1{,}756$, $k_3 = 0{,}041$.

Rozsa *(2000)* apresenta valores experimentais típicos para as constantes a, b e c, sendo $a = 0{,}13 \sim 0{,}25$, $b = 0{,}7 \sim 0{,}85$ e $c = -2{,}1$ ou $c = -1{,}8$ para soluções açucaradas de beterraba açucareira. Usando dados de *Thieme*, reunidos por *Hugot* (1977), Rozsa (2000) ainda calcula os valores correspondentes de a, b e c para soluções açucaradas de cana-de-açúcar, sendo $a = -0{,}06265$, $b = 0{,}982$ e $c = -2{,}1$.

2.11 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA A SEMEADURA NO PROCESSO INDUSTRIAL DE CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE

Conhecendo-se o valor do coeficiente de saturação, Y_{sat}, a equação 60, que estabelece o cálculo do coeficiente de supersaturação, $Y_{u,i}$, da solução açucarada técnica (impura), pode ser reescrita na forma tal como apresenta a equação 66.

$$Y_{u,i} = \frac{0{,}01.q\%.TS\%}{(100-TS\%).Y_{sat}.m_{s/w,p,sat}} \tag{66}$$

Os seguintes valores para o coeficiente de supersaturação, $Y_{u,i}$, são estabelecidos experimentalmente (SCHICK, 1999). Para valores de pureza, $q\%$, da solução açucarada entre 82% e 98%, $Y_{u,i} = 1{,}10$. Para valores de pureza, $q\%$, da solução açucarada entre 72% e 80%, $Y_{u,i} = 1{,}15$.

Assim, estabelecido um valor para o coeficiente de supersaturação, $Y_{u,i}$, determinado o valor do coeficiente de saturação, Y_{sat}, para a solução açucarada a cristalizar, dada a temperatura do processo de cristalização, t, e conhecidos os valores da solubilidade da sacarose em água em uma solução pura, $m_{s/w,p,sat}$, à temperatura *t* e da pureza, $q\%$, da solução açucarada, calcula-se o valor do conteúdo porcentual de sólidos, $TS\%$, da solução açucarada, a ser alcançado por evaporação no processo de cristalização, para que se promova a nucleação secundária do processo industrial de cristalização da sacarose.

Nesta dissertação, a equação 63 será aquela buscada pelo método da regressão de Levenberg-Marquardt, para o cálculo do coeficiente de saturação Y_{sat}. Por agrupar todos os compostos que não sejam a sacarose, na expressão $m_{ns/w}$, as análises se tornam mais fáceis, sem a necessidade de caracterização específica do melado.

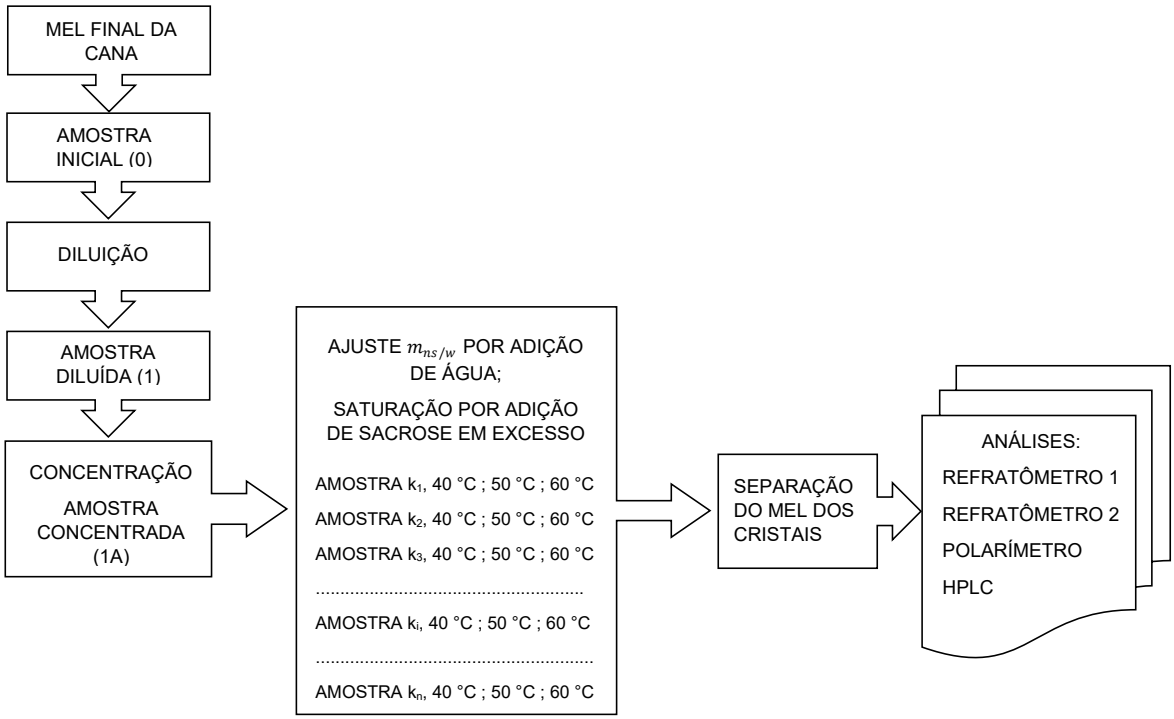
3 METODOLOGIA

O método utilizado neste trabalho para a saturação do melado da cana, segue as diretrizes proposta por Wagnerowski, Dabrowska e Dabrowski (1962), nos seus estudos realizados com melados de beterraba açucareira na Europa. Esta técnica também recebe o nome de “método polonês”.

O melado de cana utilizado nos ensaios corresponde ao mel final do processamento industrial e foi obtido junto a empresa comercializadora específica, em 24 de fevereiro de 2021, em uma bombona plástica com capacidade para 30 kg do produto.

Para a quantificação da sacarose na solução, as amostras são analisadas com polarimetria e com cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Este trabalho apresenta a solubilidade da sacarose em função da pureza da solução, em ensaios realizados a 40 °C, a 50 °C e a 60 °C. Com o uso do mel final, a solubilidade da sacarose é estudada em soluções em uma ampla faixa de pureza, entre 90% e 45%, permitindo uma reprodução fiel do processo industrial. A Figura 8 apresenta um fluxograma do método.

Figura 8 – Fluxograma do método



Fonte: Autor (2021)

3.1 O TOTAL DE SÓLIDOS E A SUA MEDIÇÃO

O total de sólidos expresso em porcentagem presente na solução, ou $TS\%$, corresponde a quantidade total de sólidos presentes na solução. O conceito de $TS\%$ aproxima-se do conceito de brix, escala de concentração de sacarose dissolvida em água, definida por Adolf Brix no início do século XIX (GOEHLER, 2019), quando a totalidade dos sólidos presentes se encontra dissolvida na solução. A medição de $TS\%$ é feita em refratômetro.

As várias análises de amostras para a determinação de $TS\%$ deste experimento foram feitas em dois refratômetros distintos, sendo um deles um refratômetro digital *Hanna Instruments*, modelo HI96801, com resolução 0,1% e precisão +/- 0,2%, com compensação automática de temperatura. Um segundo refratômetro digital, marca Atago, modelo RX-5000α, com resolução de 0,01% e precisão de +/- 0,03%, com calibração realizada por CETEC Tecnologia para Laboratórios, em 27/1/2021, sob

certificado 128401/2021, foi utilizado para o registro efetivo da leitura de TS% para cada uma das amostras analisadas.

As amostras analisadas foram produzidas a partir da diluição em água destilada, das respectivas soluções açucaradas, na razão de 1:5. A diluição é necessária para assegurar que toda a quantidade de sólidos solúveis esteja completamente diluída na solução, para uso do refratômetro, como instrumento de medição. Assim, o valor de $TS\%$ de cada amostra foi calculado através da seguinte equação:

$$TS\% = TS\%_r . 5 \tag{67}$$

onde:

$TS\%_r$ é a leitura refratométrica do total de sólidos da amostra diluída.

As Figuras 9a e 9b mostram os refratômetros utilizados nos ensaios.

Figura 9a – Refratômetro Hanna Instruments

Fonte: Autor (2021)

Figura 9b – Refratômetro Atago RX5000α

Fonte: CETEC (2021)

3.2 POLARIMETRIA

A quantidade mássica porcentual de sacarose, $m_s\%$, foi calculada a partir da medição da rotação ótica de cada amostra em um polarímetro de disco Quimis, modelo Q760, com luz monocromática com lâmpada de sódio de comprimento de onda igual a 589,3 nm, com resolução de 0,5°. O cálculo de $m_s\%$ foi elaborado seguindo-se as equações.

Segundo a lei de Biot:

$$[\propto]_{589nm}^{20°} = \frac{\propto_{20\,°C}}{c.l} \tag{68}$$

onde:

$\propto_{20\,°C}$ é a leitura no polarímetro, em graus (°), a 20°C;

$[\propto]_{589nm}^{20°}$ é a rotação específica a 20 °C, e sob a incidência de um feixe de luz amarela de sódio, em $(\frac{g}{cm^3}).dm$;

c é a concentração em g/cm^3

l é o comprimento do tubo do polarímetro em dm.

para a sacarose:

$$[\propto]_{589nm}^{20°} = \frac{34{,}626°}{\left(\frac{26{,}016}{100}.2\right)} \tag{69}$$

$$[\propto]_{589nm}^{20°} = 66{,}548\ °/(\frac{g}{cm^3}).dm$$

assim:

$$c = \frac{\propto_{20\,°C}}{[\alpha]_{589nm}^{20°}.l} \tag{70}$$

para a compensação da temperatura na análise, foi usada a equação proposta por Sodja-Bozic e Ogrin (2021):

$$\propto_{20\,°C} = \frac{\propto_t}{[1-0{,}000471(t-20)]} \quad (71)$$

assim, para uma amostra açucarada:

$$c_{20\,°C} = \frac{\propto_t}{[\alpha]^{20°}_{589nm}.l.[1-0{,}000471(t-20)]} \quad (72)$$

sendo:

$[\propto]^{20°}_{589nm}$= 66,548°/($\frac{g}{cm^3}$). dm

$l = 1\ dm$ (comprimento do tubo de observação)

t a temperatura da amostra no polarímetro, em °C.

$\propto_t$ a leitura do polarímetro em °

$c_{20\,°C}$ a concentração em g/cm^3 a 20 °C

então:

$$c_{20\,°C} = \frac{\alpha_t}{(66{,}548-0{,}0313.(t-20))} \quad (73)$$

Para converter a concentração $c_{20\,°C}$ em g/cm^3, em fração mássica porcentual m_s%, foi utilizada a Tabela de relações de conteúdo de sacarose em soluções puras a 20°C (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995). Os valores de fração mássica porcentual m_s%, correspondentes aos valores de $c_{20\,°C}$ em g/cm^3, contidos no conjunto [0,01002; 0,3381] foram desenhados num gráfico e submetidos a uma regressão polinomial, detalhada no item 4.1 desta dissertação.

Considerando a diluição das amostras para a determinação da fração mássica porcentual de sacarose, os valores calculados para m_s% correspondem inicialmente a fração mássica porcentual de sacarose para a amostra diluída, ou $m_{s,dil}$%. Finalmente:

$$m_s\% = m_{s,dil}\%.(diluição\ da\ amostra) \quad (74)$$

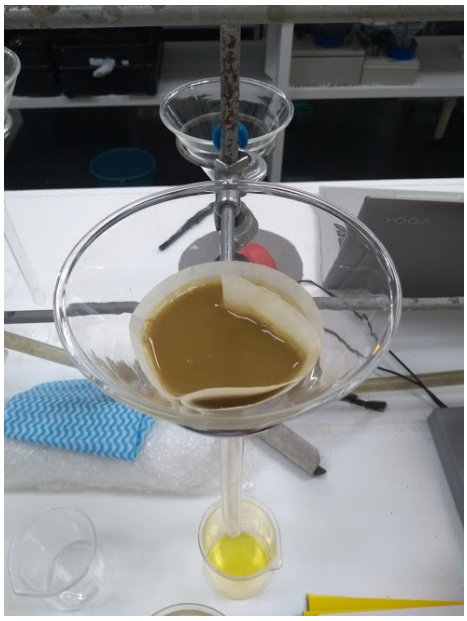
No caso dos ensaios realizados neste trabalho, a diluição da amostra foi feita na razão 1:20. Esta diluição foi definida para garantir a transparência necessária da amostra, para a sua análise na ampola de 10 cm do polarímetro. Assim:

$$m_s\% = m_{s,dil}\%.20 \quad (75)$$

A solução diluída foi clarificada para permitir a leitura no polarímetro, fazendo-se uso do agente clarificante comercial Sugarpol, produzido pela empresa Onibrás Produtos Químicos Ltda. O Sugarpol é um reagente analítico livre de chumbo, indicado para soluções açucaradas. A quantidade aplicada de Sugarpol seguiu a recomendação do seu fabricante, dosando-se 10g do reagente em 200 ml de solução original. Para as soluções com valores de $m_{ns/w}$ menores do que 1,0, a quantidade aplicada do reagente foi reduzida a 5 g em 200 ml de solução original.

As Figuras 10 e 11 mostram a clarificação para a polarimetria e o polarímetro, respectivamente.

Figura 10 - Ensaio de polarimetria



Fonte: Autor (2021)

Figura 11 - Polarímetro

Fonte: Autor (2021)

3.3 CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTO DESEMPENHO (HPLC)

Em complemento ao uso do polarímetro, foi também utilizada a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), para a determinação da fração mássica de sacarose, $m_s\%$, como forma de melhorar a precisão das análises.

Para tanto foi utilizado um aparelho de cromatografia líquida de alto desempenho produzido pela Shimadzu Corporation, constituído dos seguintes módulos de operação: forno de coluna modelo CTO-20A, controlador de sistema CBM-20A, bomba para propagação da fase líquida modelo LC-20AD, modulo de degasagem modelo DGU-20A$_3$ e detector por índice refratométrico modelo RID-10A. A coluna de cromatografia utilizada tem as seguintes especificações: AMINEX HPX-87H, 300 mm x 7,8 mm, número de série 441752, produzida por Bio Rad Laboratories, Hercules, CA, EUA.

O método utilizado na cromatografia compreende um volume de injeção da amostra, de 20 µl, em um meio de propagação de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração 0,005 M. O fluxo da fase líquida é de 0,60 ml/min, a temperatura da coluna foi estabelecida em 30 °C e a pressão da bomba de propagação é de 68 kgf/cm^2 (bar), com fluxo sob concentração constante (isocrático).

A coluna de cromatografia selecionada foi calibrada para medir a concentração de sacarose numa solução, em fração mássica %.

No cromatograma, a área correspondente ao pico de medição, utilizada na calibração da coluna e nas análises das amostras de melado saturado, foi estabelecida em mV x min.

As Figuras 12 e 13 mostram o HPLC e o conjunto de amostras analisadas, respectivamente.

Figura 12 - HPLC

Fonte: Autor (2021)

Figura 13 - Amostras para polarímetro e HPLC

Fonte: Autor (2021)

Para a determinação da área referente ao pico da sacarose no cromatograma, foi utilizado o software OriginPro®, da OriginLab para realizar a regressão exponencial da curva. Extraída a equação apropriada, o cromatograma foi reproduzido com Excel®, da Microsoft, para a integração da função e determinação da área correspondente sob a curva.

3.4 A PUREZA DA SOLUÇÃO

Com os dados obtidos de $TS\%$ e $m_s\%$, segue-se com o cálculo da pureza da amostra, através da seguinte equação:

$$q\% = \frac{m_s\%}{TS\%}.100 \tag{76}$$

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam uma visão geral da bancada montada para a elaboração dos ensaios de saturação realizados no laboratório.

Figura 14 - Bancada de ensaios I

Fonte: Autor (2021)

Figura 15 - Bancada de ensaios II

Fonte: Autor (2021)

Figura 16 - Bancada de ensaios III

Fonte: Autor (2021)

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL (AMOSTRA “0”)

Foi realizada a medição do conteúdo total de sólidos $TS\%$ no refratômetro digital e a fração mássica porcentual de sacarose $m_s\%$. Com os dados obtidos de $TS\%$ e $m_s\%$, seguiu-se com o cálculo da pureza $q\%$ da amostra inicial, através da equação:

$$q\%_0 = \frac{m_{s,0}\%}{TS\%_0}.100 \tag{77}$$

O valor da relação mássica *não sacarose / água*, $m_{ns/w}$, da amostra inicial, foi obtido com o desenvolvimento da seguinte equação:

$$m_{ns/w,0} = \frac{m_{ns,0}}{m_{w,0}} = \frac{m_{TS,0} - m_{s,0}}{100 - m_{TS,0}} = \frac{100.\frac{TS\%_0}{100} - 100.\frac{TS\%_0}{100}.\frac{q\%_0}{100}}{100 - \left(100.\frac{TS\%_0}{100}\right)} \tag{78}$$

$$m_{ns/w,0} = \frac{TS\%_0 - \frac{TS\%_0 . q\%_0}{100}}{100 - TS\%_0} \tag{79}$$

onde:

$m_{ns/w,0}$ é a relação mássica *não sacarose / água* (g/g);

$m_{ns,0}$ é a massa de *não sacarose* (g);

$m_{w,0}$ é a massa de água (g);

$m_{TS,0}$ é a massa total de sólidos (g);

$m_{s,0}$ é a massa de sacarose (g);

$TS\%_0$ é o conteúdo porcentual total de sólidos (%);

$q\%_0$ é a pureza (%).

3.6 DILUIÇÃO DA AMOSTRA INICIAL (AMOSTRA “1”)

Uma quantidade de cerca de 1,5kg da amostra inicial foi misturada com 125 ml de água destilada, para assegurar a diluição completa de qualquer resíduo cristalino de sacarose eventualmente existente (WAGNEROWSKI, DABROWSKA, DABROWSKI, 1962). Foi realizada a medição do conteúdo total de sólidos $TS\%$ e a fração mássica porcentual de sacarose $m_s\%$. Com os dados obtidos de $TS\%$ e $m_s\%$, seguiu-se com o cálculo da pureza $q\%$ da amostra inicial, tal como em 3.5, através da equação:

$$q\%_1 = \frac{m_{s,1}\%}{TS\%_1}.100 \tag{80}$$

O valor da relação mássica não *sacarose / água*, $m_{ns/w}$, da amostra inicial, foi obtido tal como em 3.5, através da equação:

$$m_{ns/w,1} = \frac{TS\%_1 - \frac{TS\%_1.q\%_1}{100}}{100 - TS\%_1} \tag{81}$$

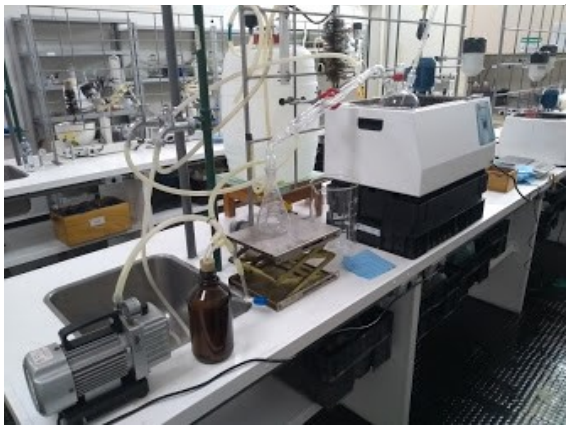
3.7 CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA INICIAL DILUÍDA (AMOSTRA “1A”)

A amostra de matéria prima diluída inicialmente em 3.6 foi concentrada até um valor aproximado de $TS\% = 90\%$, com o propósito de se obter uma solução açucarada com um valor máximo prático de $m_{ns/w}$. De modo análogo a 3.5 e 3.6, a amostra concentrada foi caracterizada, tendo sido medidos os respectivos valores de pureza ($q\%$) e da relação mássica *não açúcares / água*, ($m_{ns/w}$).

A concentração da amostra diluída foi feita em um balão de destilação, com capacidade volumétrica de 2 l, adequada ao volume de material necessário para os ensaios. As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram o balão de destilação usado, conectado a um condensador à água e a uma bomba de vácuo para que a evaporação da água no mel ocorra a uma temperatura iguais ou abaixo de 80°C, evitando-se assim possivelmente, perdas de sacarose por degradação térmica durante o tempo de

realização do processo de concentração. A bomba de vácuo foi regulada para uma pressão de 400 kPa (-0,60 bar).

Figura 17 - Concentração da amostra inicial I



Fonte: Autor (2021)

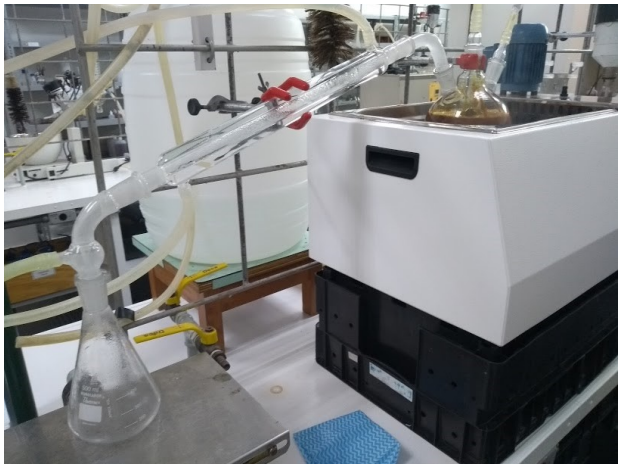
Figura 18 - Concentração da amostra inicial II

Fonte: Autor (2021)

Figura 19 - Balão com amostra inicial em concentração

Fonte: Autor (2021)

Figura 20 - O condensador na evaporação inicial



Fonte: Autor (2021)

O processo de concentração foi controlado aproximadamente através da avaliação da quantidade de água extraída e condensada da amostra, recolhida em um *Erlenmeyer*, conectado ao condensador. A determinação da quantidade de água a ser extraída, para que o total de sólidos desejado na amostra inicial fosse alcançado, foi calculada segundo as seguintes equações:

$$m_1.TS\%_1 = m_{1A}.TS\%_{1A} \tag{82}$$

$$m_{1A} = \frac{m_1.TS\%_1}{TS\%_{1A}} \tag{83}$$

$$\Delta m = m_1 - m_{1A} \tag{84}$$

$$\Delta m = m_1.\left(1 - \frac{TS\%_1}{TS\%_{1A}}\right) \tag{85}$$

onde:

m_1 é a massa inicial da amostra antes da concentração (g);

m_{1A} é a massa final da amostra após a concentração (g);

Δm é a variação de massa em água por evaporar (condensar) na amostra inicial (g);

$TS\%_1$ é o conteúdo total de sólidos inicial da amostra, antes da concentração (%);

$TS\%_{1A}$ é o conteúdo total de sólidos final da amostra, após a concentração (%).

Uma vez concluída a concentração da amostra inicial diluída, fez-se a medição de $TS\%$ e $m_s\%$ na amostra concentrada, para verificação dos valores obtidos em relação aos valores desejados. De modo análogo a 3.5 e 3.6, foi calculado o valor da pureza $(q\%)$ e da relação mássica *não açúcares / água*, $(m_{ns/w})$.

$$q\%_{1A} = \frac{m_{s,1A}\%}{TS\%_{1A}}.100 \tag{86}$$

$$m_{ns/w,1A} = \frac{TS\%_{1A} - \frac{TS\%_{1A} \cdot q\%_{1A}}{100}}{100 - TS\%_{1A}} \quad (87)$$

3.8 PREPARAÇÃO (DILUIÇÃO) DAS AMOSTRAS PARA SATURAÇÃO

A partir da amostra concentrada, passou-se à preparação das várias amostras que constituiriam o gradiente desejado para a relação $m_{ns/w}$. Neste caso, foram preparadas amostras diluídas, a partir da amostra de concentração máxima, com os seguintes valores objetivos aproximados de $m_{ns/w}$: 3,7; 3,0; 2,6; 2,2; 1,8; 1,4; 1,1; 0,8; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 (g/g).

A preparação de cada uma das amostras com a relação $m_{ns/w}$ objetivo foi feita através de diluição de uma porção da amostra inicial concentrada, ou da amostra inicial (mel final original), com água destilada. Este último foi utilizado para composição das amostras diluídas, para as quais o valor do total de sólidos objetivo da amostra diluída esteve abaixo do valor do total de sólidos da amostra inicial (mel final original).

Tomando-se o valor objetivo de $m_{ns/w}$, o valor do total de sólidos dissolvidos a ser alcançado na *k-ésima* amostra foi calculado da seguinte forma:

$$m_{ns/w,obj,k} = \frac{m_{ns}}{m_w} = \frac{m_{TS} - m_s}{100 - m_{TS}} = \frac{100.\frac{TS\%_{obj,k}}{100} - 100.\frac{TS\%_{obj,k}}{100}.\frac{q\%_{0;1A}}{100}}{100 - \left(100.\frac{TS\%_{obj,k}}{100}\right)} \quad (88)$$

$$m_{ns/w,obj,k} = \frac{TS\%_{obj,k} - \frac{TS\%_{obj,k} \cdot q\%_{0;1A}}{100}}{100 - TS\%_{obj,k}} \quad (89)$$

$$TS\%_{obj,k} = \frac{100.m_{ns/w,obj,k}}{\left(m_{ns/w,obj,k} + 1 - \frac{q\%_{0;1A}}{100}\right)} \quad (90)$$

O valor para a pureza $q\%$ será aquele obtido para $q_{1A}\%$ ou para $q_0\%$, segundo 3.7 ou 3.5, dependendo do melado usado no processo de diluição.

Assim, para uma dada quantidade de amostra inicial concentrada ou não, a quantidade de água destilada a ser misturada para o preparo da *k-ésima* amostra, para que o valores objetivos de $m_{ns/w}$ e $TS\%$ sejam alcançados, foi determinada com o seguinte cálculo:

$$TS\%_{0,k} = \frac{m_{TS}}{m_{0,k}}.100 \tag{91}$$

$$TS\%_{obj,k} = \frac{m_{TS}}{m_{1,k}}.100 \tag{92}$$

$$m_{w,ad,k} = m_{1,k} - m_{0,k} \tag{93}$$

$$m_{TS} = \frac{TS\%_{0,k}.m_{0,k}}{100} = \frac{TS\%_{obj,k}.m_{1,k}}{100} \tag{94}$$

$$m_{w,ad,k} = m_{0,k}.\left(\frac{TS\%_{0,k}}{TS\%_{obj,k}} - 1\right) \tag{95}$$

onde:

$m_{w,ad,k}$ é a massa de água por adicionar à *k-ésima* amostra (g);

$TS\%_{0,k}$ é a total de sólidos inicial da k-ésima (%);

$m_{0,k}$ é a massa inicial da *k-ésima* amostra (g);

$TS\%_{obj,k}$ é o total de sólidos objetivo da *k-ésima* amostra, na relação $m_{ns/w}$ desejada (%);

$m_{1,k}$ é a massa final da *k-ésima* amostra diluída na relação $m_{ns/w}$ desejada (g);

m_{TS} é a massa de sólidos (g).

3.9 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS DILUÍDAS

Uma vez ajustada a relação $m_{ns/w}$ de cada amostra, procedeu-se à saturação de cada uma delas com sacarose. A saturação foi feita sob temperatura constante, através de banho termorregulado. Para a saturação da amostra, açúcar cristal refinado foi adicionado em excesso à mistura. De modo a assegurar o excesso de açúcar para saturação, a quantidade de sacarose adicionada a cada amostra foi calculada de modo que a massa total de sacarose fosse igual ao dobro da sua solubilidade $m_{s/w,p,sat}$, em uma solução aquosa e pura, na temperatura do ensaio.

Assim, a quantidade de sacarose adicionada em excesso, para a saturação da *k-ésima* amostra, foi calculada com as seguintes equações:

$$m_{s/w,ad,k} = 2.m_{s/w,p,sat} - m_{s/w,i,k} \tag{96}$$

Para a determinação de $m_{s/w,p,sat}$, foi usada a equação apresentada por Bubnik, Kadlec, Urban e Bruhns (1995), que relaciona a fração mássica porcentual do açúcar em água, numa solução pura a uma data temperatura.

$$m_{s/w,p,sat\%} = 64{,}447 + 0{,}08222.t + 1{,}6169.10^{-3}.t^2 - 1{,}558.10^{-6}.t^3 - 4{,}63.10^{-8}.t^4 \tag{97}$$

$$m_{s/w,p,sat} = \frac{m_{s/w,p,sat\%}}{(100 - m_{s/w,p,sat\%})} \tag{98}$$

$$m_{s/w,i,k} = \frac{(m_{0,k} + m_{w,ad,k}).\left(\frac{TS\%_{obj,k}}{100}.\frac{q\%_{0;1A}}{100}\right)}{(m_{0,k} + m_{w,ad,k}).\left(1 - \frac{TS\%_{obj,k}}{100}\right)} \tag{99}$$

$$m_{s,ad,k} = m_{s/w,ad,k}.m_{w,k} \tag{100}$$

$$m_{s,ad,k} = m_{s/w,ad,k}.(m_{0,k} + m_{w,ad,k}).\left(1 - \frac{TS\%_{obj,k}}{100}\right) \tag{101}$$

onde:

$m_{s/w,ad,k}$ é a relação mássica *sacarose / água* por adicionar da *k-ésima* amostra (g/g);

$m_{s/w,p,sat}$ é a relação mássica *sacarose / água*, numa solução pura e saturada, na temperatura do ensaio (g/g);

$m_{s/w,i,k}$ é a relação mássica *açúcar / água* na *k-ésima* amostra a ser saturada (g/g);

$TS\%_{obj,k}$ é o conteúdo total de sólidos objetivo na *k-ésima* amostra (%);

$q\%_{0;1A}$é a pureza calculada da amostra (%);

$m_{s/w,p,sat\%}$ é a fração mássica porcentual do *açúcar / água*, numa solução pura na temperatura do ensaio $(\%)$;

$m_{w,k}$ á a massa de água total da *k-ésima* amostra (g);

$m_{s,ad,k}$ é a massa de açúcar por adicionar da *k-ésima* amostra (g);

$m_{0,k}$ é a massa inicial da *k-ésima* amostra concentrada para diluir (g);

$m_{w,ad,k}$ é a massa de água adicionada da *k-ésima* amostra (g).

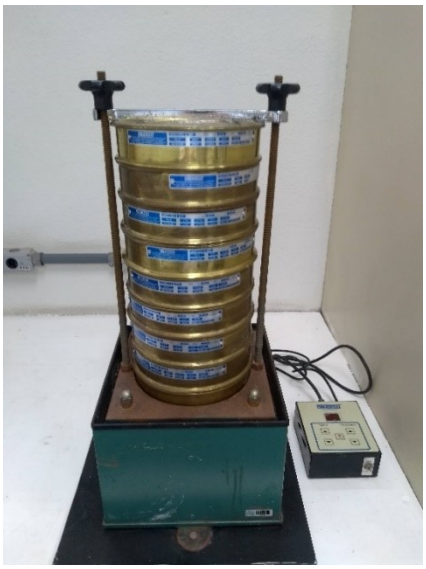
3.9.1 Sacarose para saturação das amostras

Para a saturação foi usado açúcar cristal refinado com referência comercial “premium”, de modo que a sua pureza seja máxima e muito próxima a 100% (>99,8°Z), segundo ICUMSA, (2019).

O açúcar utilizado na saturação das amostras foi classificado em peneira granulométrica classificatória, marca SOLOTEST, usando-se as seguintes malhas: 0,075 mm; 0,106 mm; 0,150 mm; 0,212 mm; 0,300 mm; 0,425 mm; 0,600 mm e 0,850 mm. A quantidade de 100 g de açúcar cristal granulado premium foi classificada seguindo as diretrizes estabelecidas pelo Método ICUMSA GS2/9-37 (2007). O diâmetro médio do cristal, $d_{c,0}$, usado para saturar as amostras, foi determinado através da linearização da distribuição da probabilidade normal, obtida com as retenções em massa de cristais em cada uma das peneiras classificatórias.

A Figura 21 mostra o equipamento para a classificação do açúcar para saturação.

Figura 21 – Conjunto de peneiras vibratórias para a classificação do açúcar para saturação



Fonte: Autor (2021)

O açúcar comercial utilizado para a saturação das amostras foi obtido fazendo-se uso da peneira com malha padrão Mesh/Tyler 28 (600 μm) sobre a peneira com malha padrão Mesh/Tyler 48 (NBR 300 μm). Os cristais de açúcar usados na saturação das amostras foram aqueles retidos na segunda peneira, ou seja, $300\ \mu m < d_c < 600\ \mu m$. A Figura 22 apresenta o sistema usado para preparar o açúcar para saturação.

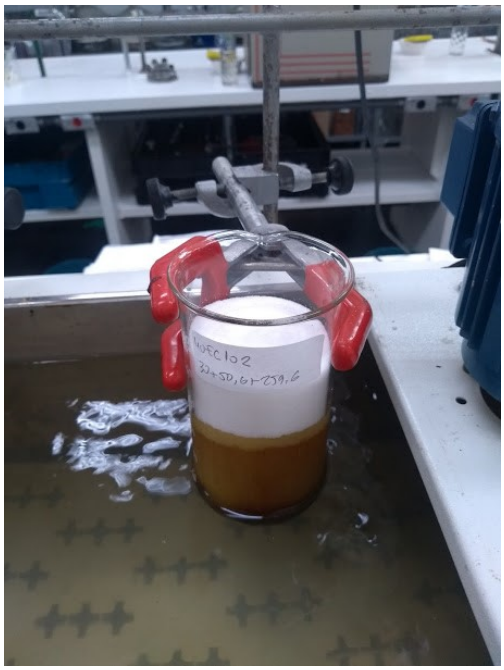
Figura 22 – Conjunto de peneiras vibratórias para a seleção dos cristais de açúcar para saturação

Fonte: Autor (2021)

3.9.2 O processo de saturação das amostras

As porções definidas de melado, água de diluição e sacarose adicional foram introduzidas em um béquer de volume apropriado. Para a mistura foi usado um misturador tipo “hélice de amassamento” fabricado por IKA – *Artisan Technology Group*, modelo R-1335 *Kneading stirrer*, diâmetro 45 mm. O béquer de mistura tem um diâmetro de 60 mm e capacidade volumétrica de 300 ml. A rotação do misturador foi ajustada em torno de 80rpm, com o uso de agitador mecânico marca FISATOM, modelo 713D, potência de 70W. Para a mistura foi utilizada a saída de torque do agitador. As Figuras 23 e 24 mostram a mistura no béquer de saturação da amostra e o misturador usado. Já a Figura 25 apresenta o processo de mistura para saturação da amostra.

Figura 23 - Mistura para saturação



Fonte: Autor (2021)

Figura 24 - Misturador de amassamento

Fonte: Autor (2021)

Figura 25 - Saturação da amostra

Fonte: Autor (2021)

O processo de saturação aconteceu sob temperatura constante e previamente definida para todo o estudo. Assim, todas as amostras com os diversos valores de $m_{ns/w}$ foram saturadas a temperatura constante, compondo um conjunto de amostras saturadas a 40 °C, outro a 50 °C e outro a 60 °C.

Segundo ensaios conduzidos por Wagnerowski, Dabrowska e Dabrowski (1962), a saturação do melado é alcançada em menos de duas horas de agitação sob temperatura constante. Assim, definiu-se o tempo de duas horas sob agitação para a saturação de cada uma das amostras.

3.10 O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO MELADO SATURADO

Uma vez atingido o tempo de mistura da amostra, o melado saturado foi separado dos cristais residuais. Isso foi feito com o uso de um funil de *Büchner* com filtro n°3 de vidro sinterizado e volume de 60 ml, operado de forma invertida e adaptado ao modo de um filtro *Nutsch* (JEWETT, 1928), conectado a uma bomba de vácuo. A malha de filtragem, produzida em poliamida (Nylon) e com uma abertura de 48 µm, foi montada sobre uma tela metálica *Mesh/Tyler* 80 (ABNT 200 µm), sobre a borda do corpo do funil. As Figuras 26, 27 e 28 mostram respectivamente o filtro para separação e o sistema de filtragem a vácuo utilizado no ensaio.

Figura 26 - Filtro para separação I

Fonte: Autor (2021)

Figura 27 - Filtro para separação II

Fonte: Autor (2021)

Figura 28 - Sistema de filtragem à vácuo

Fonte: Autor (2021)

Sob pressão negativa, o funil de *Büchner* foi emborcado no béquer que continha a amostra saturada com cristais de açúcar. O vácuo formado proporciona a sucção do melado saturado e os cristais residuais ficam retidos do lado de fora do corpo do funil, sobre a tela de poliamida. As Figuras 29 e 30 mostram respectivamente os resultados do processo de sucção do mel sob vácuo e o mel saturado transferido para dentro do funil de Büchner.

Figura 29 - Extração do melado saturado

Fonte: Autor (2021)

Figura 30 - Melado saturado

Fonte: Autor (2021)

3.11 ANÁLISE CRÍTICA DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS

A eficácia da retenção de cristais através da malha de poliamida montada no filtro *Nutsch* adaptado no funil de *Büchner*, foi avaliada considerando o diâmetro mínimo final calculado do cristal de açúcar presente na mistura antes da filtração para extração do mel saturado, decorrente da adição de açúcar em excesso para saturação da amostra de mel e da mistura contínua por duas horas.

Para cada amostra que constituiu o conjunto de amostras do gradiente de relação $m_{ns/w}$, foi calculada a quantidade mássica de água presente na solução, através da seguinte equação:

$$m_{w,k} = (m_{0,k} + m_{w,ad,k}).\left(1 - \frac{TS\%_{obj,k}}{100}\right) \quad (102)$$

onde:

$m_{w,k}$ é a massa de água total da *k-ésima* amostra (g);

$m_{0,k}$ é a massa da *k-ésima* amostra concentrada para diluir (g);

$m_{w,ad,k}$ é a massa de água adicionada da *k-ésima* amostra (g);

$TS\%_{obj,k}$ é o total de sólidos objetivo na *k-ésima* amostra diluída (%).

No mel saturado de cada amostra, valem as seguintes equações:

$$\frac{TS\%_{mel,sat,k}}{100} = \frac{\left[(m_{0,k}+m_{w,ad,k}).\frac{TS\%_{obj,k}}{100}+m_{s,agr,k}\right]}{\left[(m_{o,k}+m_{w,ad,k}).\frac{TS\%_{obj,k}}{100}+m_{s.agr,k}+m_{w,k}\right]} \quad (103)$$

$$m_{s.agr} = \left\{\frac{TS\%_{mel,sat,k}.\left[m_{w,k}+(m_{o,k}+m_{w,ad,k}).\frac{TS\%_{obj,k}}{100}\right]-(m_{o,k}+m_{w,ad,k}).TS\%_{obj,k}}{(100-TS\%_{mel,sat,k})}\right\} \quad (104)$$

onde:

$m_{s.agr,k}$ é a massa de açúcar agregada por diluição à *k-ésima* amostra para saturação (g).

$TS\%_{mel,sat,k}$ é o total de sólidos no melado saturado da *k-ésima* amostra (%).

Conhecendo a massa de açúcar agregada por diluição à amostra para saturação, pode-se avaliar a variação no diâmetro do cristal do açúcar agregado. Assumindo-se a hipótese que o cristal de açúcar seja esférico, tem-se:

$$m_{s,ad,k} = n_{c,k}.\frac{\pi.d_{c,0,k}^3}{6}.\rho_c \quad (105)$$

onde:

$m_{s,ad,k}$ é a massa de açúcar adicionada a *k-ésima* amostra para saturação (g);

$n_{c,k}$ é a quantidade de cristais adicionados a *k-ésima* amostra;

$d_{c,0,k}$ é o diâmetro médio inicial do cristal adicionado a *k-ésima* amostra (mm);

ρ_c é a massa específica do cristal (kg/m^3).

assim:

$$\left(m_{s,ad,k} - m_{s.agr,k}\right) = n_c.\frac{\pi.d_{c,1,k}^3}{6}.\rho_c \tag{106}$$

onde:

$d_{c,1,k}$ é o diâmetro médio final do cristal adicionado a *k-ésima* amostra (mm).

por fim:

$$\frac{m_{s,ad,k}}{\left(m_{s,ad,k} - m_{s.agr,k}\right)} = \frac{d_{c,0,k}^3}{d_{c,1,k}^3} \tag{107}$$

$$d_{c,1,k} = d_{c,0,k}.\sqrt[3]{\frac{\left(m_{s,ad,k} - m_{s.agr,k}\right)}{m_{s,ad,k}}} \tag{108}$$

Sendo $d_{c,1,k}$ maior do que a malha do filtro de poliamida, pode-se considerar que não há cristais de sacarose presentes no mel saturado.

3.12 A SELEÇÃO DO CRISTAL DE AÇÚCAR PARA SATURAÇÃO

O uso da faixa selecionada para o valor do diâmetro médio do cristal de sacarose para saturação das amostras tem fundamento na maximização da área superficial total dos cristais e na garantia de um diâmetro mínimo do cristal residual após a saturação, $d_{c,1,k}$ maior do que a malha do filtro de poliamida.

Assim, para uma dada massa de sacarose adicionada para saturação, $m_{s,ad,k}$, e sendo ρ_c a massa específica do cristal, pode-se calcular a quantidade de cristais $n_{c,k}$. Assumindo que o cristal de sacarose seja uma esfera, tem-se que:

$$\rho_c = \frac{m_{s,ad,k}}{V_{t,c,k}} \tag{109}$$

$$\rho_c = \frac{m_{s,ad,k}}{\left(n_{c,k}.\frac{\pi.d_{c,k}^3}{6}\right)} \tag{110}$$

ou ainda:

$$n_{c,k} = \left(\frac{6.m_{s,ad,k}}{\rho_c.\pi}\right).\frac{1}{d_{c,k}^3} \tag{111}$$

Assim, para uma massa de açúcar adicionado definida, $m_{s,ad,k}$, selecionando-se dois diâmetros médios dos cristais $d_{c1,k}$ e $d_{c2,k}$, a seguinte relação entre as quantidades de cristais $n_{c1,k}$ e $n_{c2,k}$ pode ser estabelecida:

$$\frac{n_{c2,k}}{n_{c1,k}} = \left(\frac{d_{c1,k}}{d_{c2,k}}\right)^3 \tag{112}$$

Sendo $d_{c2,k} < d_{c1,k}$, para uma massa de açúcar adicionado definida, $m_{s,ad,k}$, a quantidade de cristais aumenta na proporção cúbica da relação inversa dos diâmetros médios dos cristais.

Sendo a superfície total dos cristais, $S_{t,k}$, definida como:

$$S_{t,k} = n_{c,k}.\pi.d_{c,k}^2 \tag{113}$$

neste caso:

$$S_{t1,k} = n_{c1,k}.\pi.d_{c1,k}^2 \tag{114}$$

$$S_{t2,k} = n_{c2,k}.\pi.d_{c2,k}^2 \tag{115}$$

da relação entre $n_{c1,k}$ e $n_{c2,k}$ acima:

$$S_{t2,k} = n_{c1,k}.\pi.\frac{d_{c1,k}^3}{d_{c2,k}} \tag{116}$$

assim:

$$\frac{S_{t2,k}}{S_{t1,k}} = \frac{d_{c1,k}}{d_{c2,k}} \tag{117}$$

Sendo $d_{c2,k} < d_{c1,k}$, tem-se $S_{t2,k} > S_{t1,k}$, ou seja, diminuindo-se o tamanho do cristal, aumenta-se a superfície total dos cristais, para uma massa de açúcar adicionada definida.

3.13 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE SATURAÇÃO $Y_{sat,k}$

A amostra coletada do melado saturado foi então analisada com a medição do total de sólidos $TS\%_k$ e da fração mássica de sacarose, $m_{s,k}\%$. Considerando que o cálculo da pureza do melado saturado pode ser feito com a seguinte equação:

$$q\%_k = \frac{m_{s,k}\%}{TS\%_k} \tag{118}$$

Já o valor da relação *não açúcares / água* do melado saturado pode ser calculada com a equação:

$$m_{ns/w,k} = \frac{TS\%_k - \frac{TS\%_k.q\%_k}{100}}{100 - TS\%_k} \tag{119}$$

O coeficiente de saturação da amostra, $Y_{sat,k}$,segundo Van der Poel et al. (1998), foi calculado com a relação:

$$Y_{sat,k} = \frac{m_{s/w,i,sat,k}}{m_{s/w,p,sat,k}} \tag{120}$$

sendo:

$$m_{s/w,i,sat,k} = \frac{\left(\frac{TS\%_k}{100} \cdot \frac{q\%_k}{100}\right)}{\left(1 - \frac{TS\%_k}{100}\right)} \tag{121}$$

$$m_{s/w,p,sat\%} = 64{,}447 + 0{,}08222.t + 1{,}6169.10^{-3}.t^2 - 1{,}558.10^{-6}.t^3 - 4{,}63.10^{-8}.t^4 \qquad \text{(ver eq. 97)}$$

$$m_{s/w,p,sat,k} = \frac{m_{s/w,p,sat\%}}{\left(100 - m_{s/w,p,sat\%}\right)} \tag{122}$$

onde:

$m_{s/w,i,sat,k}$ é a relação mássica *açúcar / água* na solução impura ou técnica, saturada da *k-ésima* amostra (g/g);

$m_{s/w,p,sat}$ é a relação mássica do *açúcar / água*, numa solução pura na temperatura do ensaio (g/g);

$m_{s/w,p,sat\%}$ é a fração mássica porcentual de sacarose em água, numa solução pura na temperatura do ensaio $(\%)$, (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995).

O conhecimento dos valores de $m_{ns/w,k}$ e de $Y_{sat,k}$, para as várias amostras saturadas, em várias temperaturas de saturação, permite a construção do gráfico $Y_{sat} = f\left(m_{ns/w}\right)$.

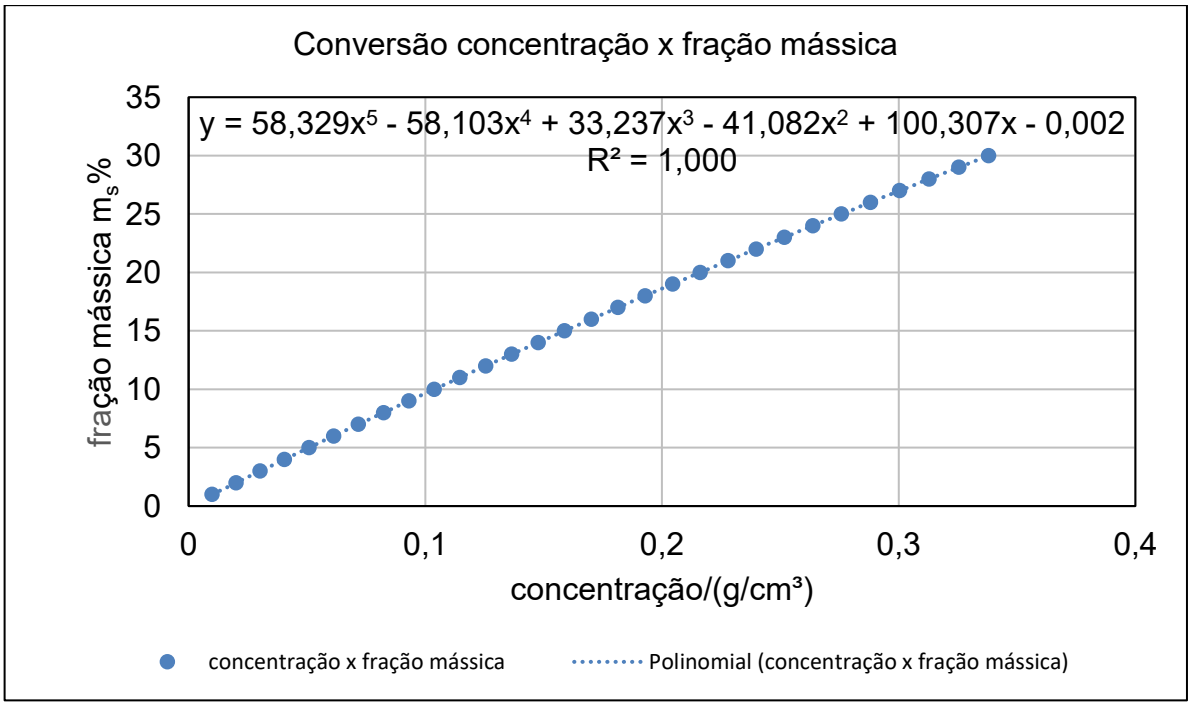
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com os ensaios de saturação das amostras de melado de cana são apresentados para em seguida, serem analisados.

4.1 RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE SACAROSE E FRAÇÃO MÁSSICA PORCENTUAL

Para a conversão dos valores da concentração de sacarose, $c_{20°C}$ (g/cm^3), na fração mássica porcentual, $m_s\%$, correspondente, foi feita uma regressão polinomial dos valores de $m_s\%$, correspondentes ao intervalo $0{,}01002 \leq \gamma_{20°C} \leq 0{,}3381$, da Tabela de relações de conteúdo de sacarose em soluções puras a 20 °C (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995). A Figura 31 apresenta a regressão com a função polinomial obtida (ver também o item 3.2).

Figura 31 - Conversão da concentração x fração mássica em soluções puras de sacarose em água



Fonte: Autor (2021), adaptado de Bubnik, Kadlec, Urban, Bruhns (1995)

4.2 CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA

Para a calibração da coluna cromatográfica selecionada, foram elaboradas amostras de açúcar premium refinado granulado, diluído em água destilada. O açúcar utilizado foi produzido comercialmente segundo as normas mais atuais ICUMSA (ICUMSA, 2019) e apresenta as seguintes características:

Polarização maior ou igual a 99,8°Z
Umidade menor ou igual a 0,05%
Cor ICUMSA (420 nm) menor ou igual a 45 UI

A Tabela 1 apresenta as amostras para calibração da coluna, que foram preparadas e analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho, com as respectivas áreas calculadas sob os picos dos cromatogramas:

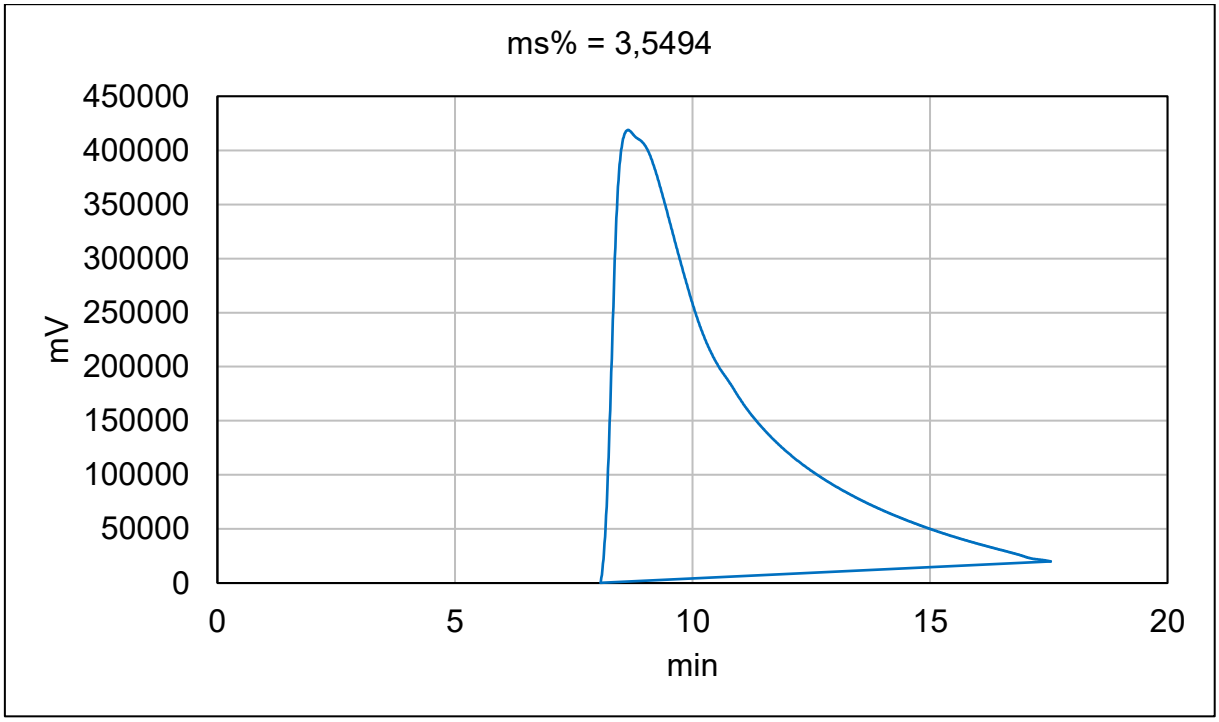
Tabela 1 - Amostras para calibração da coluna cromatográfica

m_s(mg)	vol. de água (ml)	m_s%	área (mV.min)
39,3	3	1,2931	251.447
78,10	3	2,5373	731.456
110,4	3	3,5494	1.206.589
154,5	3	4,8978	1.917.366
250,0	3	7,6924	3.210.068
325,0	3	9,7744	4.253.498
450,0	3	13,0435	5.744.020

Fonte: Autor (2021)

A Figura 32 mostra um cromatograma típico correspondente às amostras preparadas para a calibração da coluna cromatográfica.

Figura 32 - Cromatograma típico de amostra para calibração da coluna cromatográfica



Fonte: Autor (2021)

O pico no cromatograma, para a sacarose, foi identificado como ocorrendo no intervalo entre 8,0 e 8,7 minutos após a injeção da amostra. A calibração da coluna para a medição da concentração de sacarose resultou na seguinte equação:

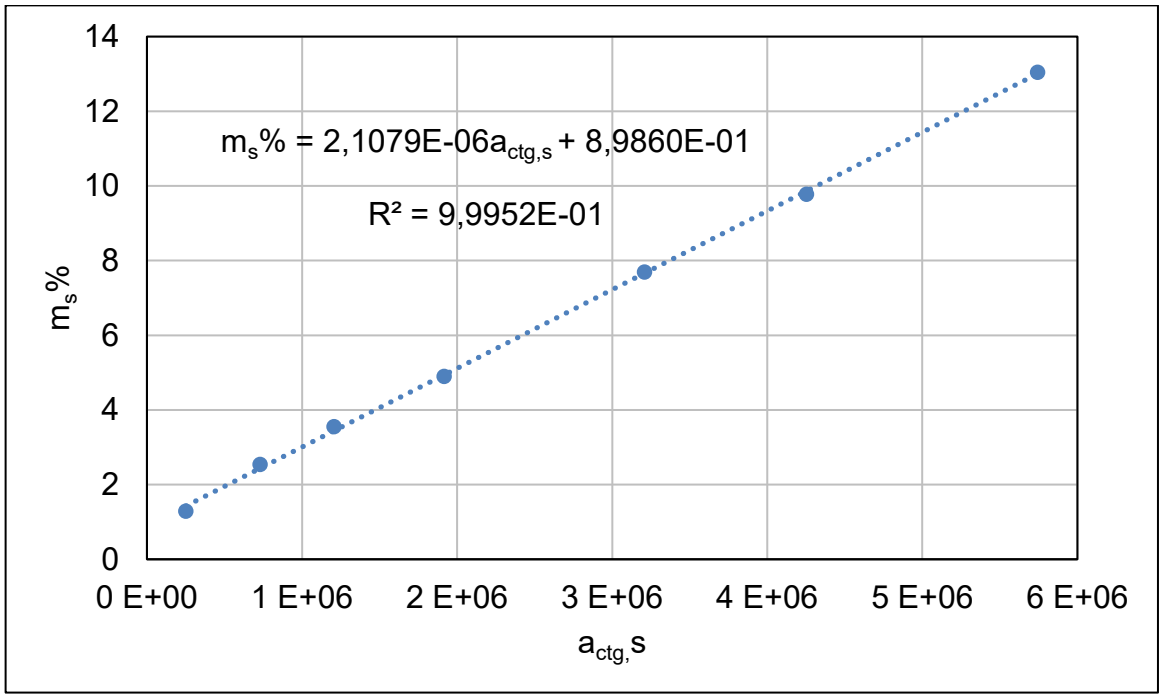
$$m_s\% = 2{,}1079.10^{-6}.a_{ctg,s} + 0{,}89860 \quad (123)$$

sendo:

$a_{ctg,s}$ a área no cromatograma correspondente ao pico da medição de sacarose.

A Figura 33 mostra a regressão linear usada para a calibração da coluna cromatográfica, com a função ajustada $m_s\% = f(a_{ctg,s})$.

Figura 33 - Regressão linear para calibração da coluna cromatográfica



Fonte: Autor (2021)

Embora o ponto (0,0) seja experimentalmente esperado, a regressão não foi ajustada levando-o em consideração, uma vez que a amostras produzidas cobrem a totalidade da faixa de medição neste experimento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS

Três amostras iniciais de mel final foram separadas a temperatura ambiente, para as análises de saturação em três temperaturas distintas: 40 °C, 50 °C e 60 °C. A Tabela 2 apresenta as características das amostras iniciais. A primeira linha de dados foi perdida, mas as demais linhas comportam-se como réplicas, por se tratar do mesmo produto analisado e sob a mesmas condições.

Tabela 2 - Caracterização das amostras iniciais

Amostra inicial	Destino	$TS\%_0$	$\propto^{\circ}$	$\alpha_{20\,°C}$	$c_{20\,°C}$	$m_{s,0}\%(*)$	$q\%_0$	$m_{ns/w,0}$
0,40	Ensaios a 40 °C	81,0	...	...	...	...	...	...
0,50	Ensaios a 50 °C	81,0	1,40	1,4030	0,0211	41,90	51,7	2,06
0,60	Ensaios a 60 °C	81,0	1,40	1,4024	0,0211	41,88	51,7	2,06

(*) Cálculo com dados polarimétricos.

Fonte: Autor (2021)

4.4 DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS

As amostras iniciais de mel final foram diluídas a temperatura ambiente, na proporção aproximada de 1,5 kg de mel final para 125 ml de água destilada. A Tabela 3 apresenta as características das amostras iniciais diluídas.

Tabela 3 - Caracterização das amostras iniciais diluídas

Amostra diluída	Destino	$TS\%_1$	$\propto^{\circ}$	$\alpha_{20\,°C}$	$c_{20\,°C}$	$m_{s,1}\%(*)$	$q\%_1$	$m_{ns/w,1}$
1,40	Ensaios a 40 °C	76,0	1,25	1,2545	0,0189	37,49	49,3	1,60
1,50	Ensaios a 50 °C	75,5	1,30	1,3029	0,0196	38,93	51,6	1,49
1,60	Ensaios a 60 °C	73,5	1,30	1,3022	0,0196	38,91	52,9	1,31

(*) Cálculo com dados polarimétricos.

Fonte: Autor (2021)

4.5 CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS INICIAIS DILUÍDAS

As amostras iniciais diluídas foram concentradas por evaporação sob pressão negativa. A Tabela 4 apresenta as características das amostras iniciais diluídas e depois concentradas.

Tabela 4 - Caracterização das amostras iniciais diluídas e depois concentradas

Amostra concentrada	Destino	$TS\%_{1A}$	$\propto^{\circ}$	$\alpha_{20\,°C}$	$\gamma c_{20\,°C}$	$m_{s,1A}\%(*)$	$q\%_{1A}$	$m_{ns/w,1A}$
1A,40	Ensaios a 40 °C	88,0	1,45	1,4544	0,0219	43,42	49,3	3,71
1A,50	Ensaios a 50 °C	89,0	1,55	1,5543	0,0234	46,38	52,1	3,87
1A,60	Ensaios a 60 °C	90,0	1,55	1,5526	0,0233	46,33	51,5	4,36

(*) Cálculo com dados polarimétricos.

Fonte: Autor (2021)

4.6 DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AJUSTE DA RELAÇÃO $m_{ns/w}$

Cada uma das amostras concentradas produziu um conjunto de amostras diluídas a temperatura ambiente, com a adição de água destilada, com valores previamente estabelecidos para a relação $m_{ns/w}$.

A Tabelas 5, 6 e 7 apresentam as características das amostras diluídas produzidas a partir das amostras concentradas.

Tabela 5 - Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 40 °C

Amostra diluída	$m_{ns/w,obj,k}$	$q\%_0$	$TS\%_{obj,k}$	$m_{0,k}$ (g)	$TS\%_{0,k}$	$m_{w,ad,k}$ (g)
40EC1A37	3,70	49,3	87,96	200,0	88,0	0,1
40EC1A30	3,00	49,3	85,56	194,0	88,0	5,5
40EC1A26	2,60	49,3	83,70	190,0	88,0	9,8
40EC1A22	2,20	49,3	81,29	185,0	88,0	15,3
40EC1A18	1,80	49,3	78,04	177,0	88,0	22,6
40EC1A14	1,40	49,3	73,43	167,0	88,0	33,1
40EC111	1,37	49,3	72,97	90,0	81,0	9,9
40EC108	0,95	49,3	65,26	80,0	81,0	19,3
40EC105	0,57	49,3	52,91	65,0	81,0	34,5
40EC104	0,45	49,3	47,00	30,0	81,0	21,7
40EC103	0,33	49,3	39,64	30,0	81,0	31,3
40EC102	0,22	49,3	30,18	25,0	81,0	42,1
40EC101	0,11	49,3	17,56	15,0	81,0	54,2

Fonte: Autor (2021)

Tabela 6 - Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 50 °C

Amostra diluída	$m_{ns/w,obj,k}$	$q\%_0$	$TS\%_{obj,k}$	$m_{0,k}$ (g)	$TS\%_{0,k}$	$m_{w,ad,k}$ (g)
50EC1A37	3,70	52,1	88,54	200,0	89,0	1,0
50EC1A30	3,00	52,1	86,24	194,0	89,0	6,2
50EC1A26	2,60	52,1	84,45	190,0	89,0	10,2
50EC1A22	2,20	52,1	82,13	185,0	89,0	15,5
50EC1A18	1,80	52,1	78,99	177,0	89,0	22,4
50EC1A14	1,40	52,1	74,36	167,0	89,0	14,9
50EC111	1,10	51,7	69,50	90,0	81,0	14,9
50EC108	0,80	51,7	62,37	80,0	81,0	23,9
50EC105	0,50	51,7	50,88	65,0	81,0	38,5
50EC104	0,40	51,7	45,32	30,0	81,0	23,6
50EC103	0,30	51,7	38,33	30,0	81,0	33,4
50EC102	0,20	51,7	29,30	25,0	81,0	44,1
50EC101	0,10	51,7	17,16	15,0	81,0	55,8

Fonte: Autor (2021)

Tabela 7 - Caracterização das amostras diluídas produzidas para ensaios a 60 °C

Amostra diluída	$m_{ns/w,obj,k}$	$q\%_0$	$TS\%_{obj,k}$	$m_{0,k}$ (g)	$TS\%_{0,k}$	$m_{w,ad,k}$ (g)
60EC1A37	3,70	51,5	88,41	200,0	90,0	3,6
60EC1A30	3,00	51,5	86,08	194,0	90,0	8,8
60EC1A26	2,60	51,5	84,27	190,0	90,0	12,9
60EC1A22	2,20	51,5	81,93	185,0	90,0	18,2
60EC1A18	1,80	51,5	78,77	177,0	90,0	25,2
60EC1A14	1,40	51,7	74,35	167,0	81,0	14,9
60EC111	1,10	51,7	69,49	90,0	81,0	14,9
60EC108	0,80	51,7	62,36	80,0	81,0	23,9
60EC105	0,50	51,7	50,87	65,0	81,0	38,5
60EC104	0,40	51,7	45,30	30,0	81,0	23,6
60EC103	0,30	51,7	38,32	30,0	81,0	33,4
60EC102	0,20	51,7	29,29	25,0	81,0	44,1
60EC101	0,10	51,7	17,16	15,0	81,0	55,8

Fonte: Autor (2021)

4.7 SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS DILUÍDAS

As amostras diluídas receberam açúcar em excesso, sob mistura isotérmica a 40 °C, a 50 °C e a 60 °C, de modo a se tornarem soluções saturadas com excesso de açúcar em suspensão.

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam as características das amostras saturadas em cada uma das temperaturas do ensaio.

Tabela 8 - Caracterização das amostras saturadas a 40 °C

Amostra saturada	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$m_{s/w,i,k}$	$m_{s/w,ad,k}$	$m_{s,ad,k}$ (g)
40EC1A37	70,1046	2,345	3,605	1,085	26,1
40EC1A30	70,1046	2,345	2,923	1,767	50,9
40EC1A26	70,1046	2,345	2,533	2,157	70,3
40EC1A22	70,1046	2,345	2,143	2,547	95,5
40EC1A18	70,1046	2,345	1,754	2,936	128,7
40EC1A14	70,1046	2,345	1,364	3,326	176,8
40EC111	70,1046	2,345	1,332	3,358	90,7
40EC108	70,1046	2,345	0,927	3,763	129,8
40EC105	70,1046	2,345	0,554	4,136	193,8
40EC104	70,1046	2,345	0,438	4,252	116,5
40EC103	70,1046	2,345	0,324	4,336	161,5
40EC102	70,1046	2,345	0,213	4,477	209,7
40EC101	70,1046	2,345	0,105	4,585	261,6

Fonte: Autor (2021)

Tabela 9 - Caracterização das amostras saturadas a 50 °C

Amostra saturada	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$m_{s/w,i,k}$	$m_{s/w,ad,k}$	$m_{s,ad,k}$ (g)
50EC1A37	72,1161	2,5863	4,027	1,146	26,4
50EC1A30	72,1161	2,5863	3,265	1,907	52,6
50EC1A26	72,1161	2,5863	2,830	2,343	73,0
50EC1A22	72,1161	2,5863	2,394	2,778	99,6
50EC1A18	72,1161	2,5863	1,959	3,214	134,7
50EC1A14	72,1161	2,5863	1,501	3,672	171,3
50EC111	72,1161	2,5863	1,179	3,994	127,7
50EC108	72,1161	2,5863	0,857	4,315	168,7
50EC105	72,1161	2,5863	0,536	4,637	235,7
50EC104	72,1161	2,5863	0,429	4,744	139,1
50EC103	72,1161	2,5863	0,322	4,851	189,7
50EC102	72,1161	2,5863	0,214	4,958	242,3
50EC101	72,1161	2,5863	0,107	5,065	297,1

Fonte: Autor (2021)

Tabela 10 - Caracterização das amostras saturadas a 60 °C

Amostra saturada	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$m_{s/w,i,k}$	$m_{s/w,ad,k}$	$m_{s,ad,k}$ (g)
60EC1A37	74,2645	2,8857	3,926	1,845	43,6
60EC1A30	74,2645	2,8857	3,183	2,588	73,1
60EC1A26	74,2645	2,8857	2,759	3,013	96,1
60EC1A22	74,2645	2,8857	2,334	3,437	126,2
60EC1A18	74,2645	2,8857	1,910	3,861	165,8
60EC1A14	74,2645	2,8857	1,499	4,272	199,3
60EC111	74,2645	2,8857	1,178	4,594	147,0
60EC108	74,2645	2,8857	0,857	4,915	192,2
60EC105	74,2645	2,8857	0,535	5,236	266,3
60EC104	74,2645	2,8857	0,428	5,343	156,8
60EC103	74,2645	2,8857	0,321	5,450	213,2
60EC102	74,2645	2,8857	0,214	5,557	271,7
60EC101	74,2645	2,8857	0,107	5,664	332,3

Fonte: Autor (2021)

4.8 CLASSIFICAÇÃO DO AÇÚCAR USADO PARA A SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS

O açúcar usado para a saturação da amostras foi classificado em peneira granulométrica classificatória, para a determinação do diâmetro médio do cristal, $d_{c,0}$.

A Tabela 11 apresenta os dados classificatórios do açúcar usado na saturação das amostras.

A Figura 34 apresenta a classificação obtida para o açúcar utilizado, sendo Z o inverso da distribuição acumulada normal padrão, em torno de média $\mu = 0$ e desvio padrão $\sigma = 1$. O diâmetro médio do cristal calculado $d_{c,0} = 0{,}41\ mm$.

Tabela 11 - Classificação dimensional do cristal de açúcar usado para a saturação das amostras

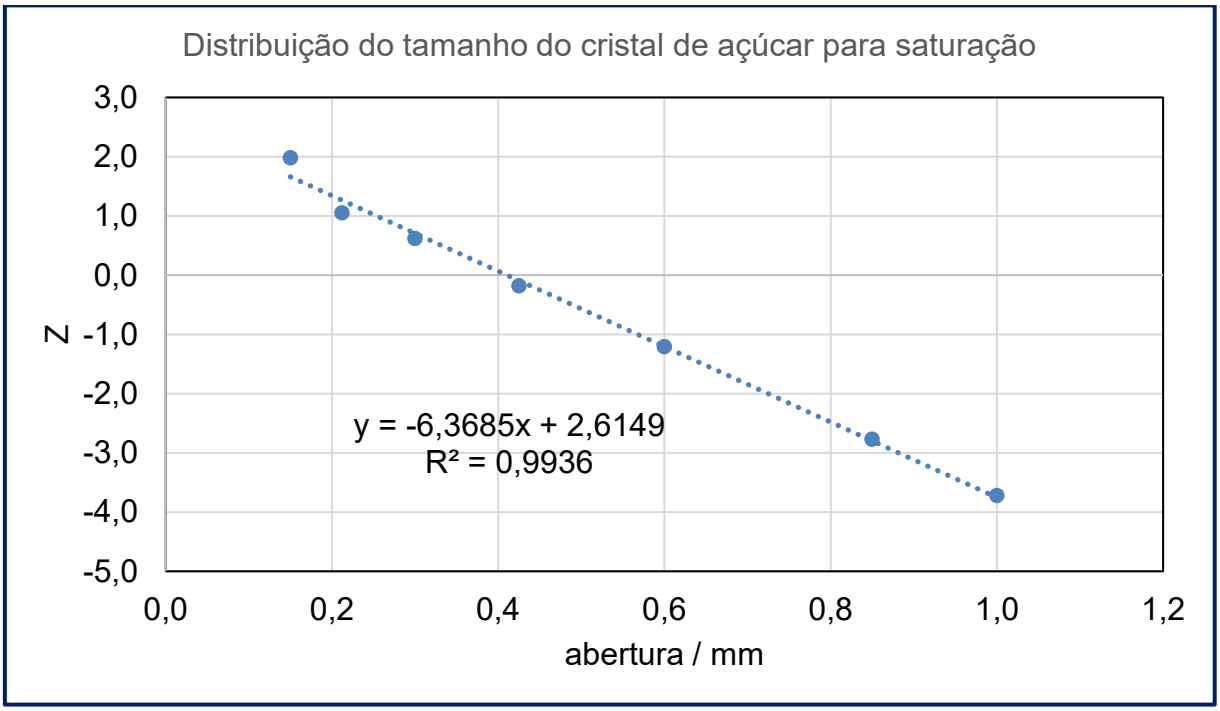
Abertura na peneira (mm)	Massa da peneira vazia (g)	Massa da peneira com açúcar (g)	Massa de açúcar retido (g)	Massa acumulada de açúcar (g)	Probabilidade acumulada	Probabilidade acumulada ajustada	Z
1,000	...	...	0,00	0,00	0,0000	0,0001(**)	- 3,71902
0,850	421,49	421,77	0,28	0,28	0,0028	0,0028	- 2,77033
0,600	375,94	387,09	11,15	11,43	0,1143	0,1143	- 1,20397
0,425	385,41	416,90	31,49	42,92	0,4292	0,4292	- 0,17841
0,300	382,40	412,66	30,26	73,18	0,7318	0,7318	0,61827
0,212	323,26	335,43	12,17	85,35	0,8535	0,8535	1,05156
0,150	364,36	376,63	12,27	97,62	0,9762	0,9762	1,98092
0,106	374,88	377,41	2,53	100,15(*)	1,0015(*)	0,9999(**)	3,71902
0,075	345,45	345,05	0,00	100,15(*)	1,0015(*)	-	-
FUNDO	389,98	389,98	0,00	100,15(*)	1,0015(*)	-	-

Fonte: Autor (2021)

(*) Decorre do acúmulo do erro na balança de medição.

(**) Ajuste necessário para permitir o cálculo de Z

Figura 34 - Classificação do cristal de açúcar usado na saturação



Fonte: Autor (2021)

4.9 ANÁLISE CRÍTICA DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS AMOSTRAS

O diâmetro médio dos cristais residuais em suspensão nas amostras saturadas foi calculado e é apresentado nas Tabelas 12, 13 e 14, correspondentes aos ensaios realizados a 40 °C, 50 °C e 60 °C, respectivamente.

Tabela 12 - Diâmetro médio dos cristais residuais a 40 °C

Amostra saturada	$m_{w,k}$ (g)	$TS\%_{mel,sat,k}$	$m_{s,agr,k}$ (g)	$d_{c,1,k}$ (mm)
40EC1A37	24,094	89,0	18,939	0,267
40EC1A30	28,824	87,0	22,179	0,339
40EC1A26	32,573	85,0	17,379	0,373
40EC1A22	37,482	84,0	33,980	0,354
40EC1A18	43,830	82,0	43,911	0,357
40EC1A14	53,169	80,0	65,718	0,351
40EC111	27,000	79,0	28,671	0,361
40EC108	34,500	77,0	50,700	0,348
40EC105	46,850	75,0	87,900	0,335
40EC104	27,400	74,0	53,685	0,334
40EC103	37,000	73,0	75,737	0,332
40EC102	46,850	72,0	100,221	0,330
40EC101	57,050	71,0	127,524	0,328

Fonte: Autor (2021)

Tabela 13 - Diâmetro médio dos cristais residuais a 50 °C

Amostra saturada	$m_{w,k}$ (g)	$TS\%_{mel,sat,k}$	$m_{s,agr,k}$ (g)	$d_{c,1,k}$ (mm)
50EC1A37	23,036	89,5	18,356	0,276
50EC1A30	27,559	88,5	39,424	0,258
50EC1A26	31,143	87,0	39,319	0,317
50EC1A22	35,837	85,0	38,426	0,348
50EC1A18	41,907	84,0	62,479	0,333
50EC1A14	46,636	80,0	51,276	0,364
50EC111	31,988	80,0	55,052	0,359
50EC108	39,096	78,0	73,815	0,319
50EC105	50,825	75,5	103,975	0,315
50EC104	29,322	75,5	66,061	0,369
50EC103	39,096	73,5	84,137	0,367
50EC102	48,871	73,5	111,881	0,334

Fonte: Autor (2021)

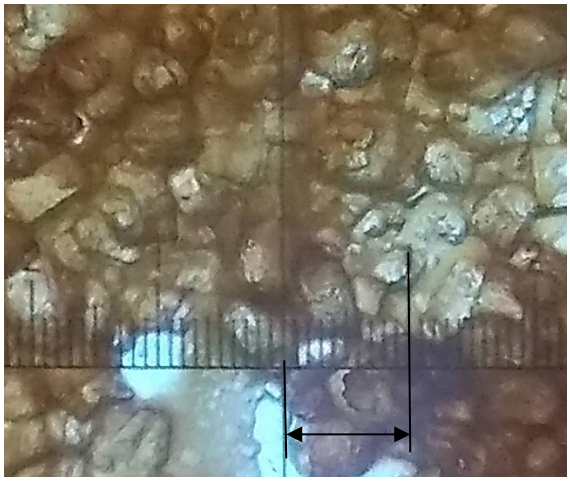
Tabela 14 - Diâmetro médio dos cristais residuais a 60 °C

Amostra saturada	$m_{w,k}$ (g)	$TS\%_{mel,sat,k}$	$m_{s,agr,k}$ (g)	$d_{c,1,k}$ (mm)
60EC1A37	23,604	89,0	10,974	0,372
60EC1A30	28,238	88,0	32,477	0,337
60EC1A26	31,910	87,0	42,553	0,337
60EC1A22	36,720	86,5	68,778	0,315
60EC1A18	42,939	84,0	66,129	0,346
60EC1A14	46,660	82,5	84,698	0,341
60EC111	32,004	82,0	72,896	0,326
60EC108	39,116	80,0	91,664	0,330
60EC105	50,851	78,0	127,639	0,330
60EC104	39,337	77,0	73,915	0,331
60EC103	39,116	77,0	106,654	0,325
60EC102	48,895	76,5	138,919	0,323
60EC101	58,674	74,5	159,270	0,330

Fonte: Autor (2021)

A Figura 35 mostra um pequeno conjunto de cristais de açúcar residuais, depois da extração do mel saturado, acompanhada de uma estimativa dimensional, que acompanha as expectativas decorrentes dos cálculos realizados.

Figura 35 - Conjunto de cristais residuais



1 mm

Fonte: Autor (2021)

4.10 O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE SATURAÇÃO $Y_{sat,k}$

O coeficiente de saturação, $Y_{sat,k}$, de cada uma das amostras saturadas foi determinado com o uso dos dados obtidos por polarimetria, assim como com aqueles obtido com a cromatografia líquida.

4.10.1 Dados polarimétricos

As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os respectivos valores do coeficiente de saturação, para as amostras saturadas a 40 °C, 50 °C e a 60 °C, obtidos com dados de análises em polarímetro.

Tabela 15 - Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 40 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$\alpha°$	$\propto°_{20°C}$	$c_{20°C}$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
40EC1A37X	89,0	1,45	1,4546	0,0219	43,431	48,8	4,143	3,95	70,10	2,345	1,68
40EC1A30X	87,0	1,45	1,4546	0,0219	43,431	49,9	3,351	3,34	70,10	2,345	1,42
40EC1A26X	85,0	1,50	1,5042	0,0226	44,899	52,8	2,673	2,99	70,10	2,345	1,28
40EC1A22X	84,0	1,55	1,5542	0,0234	46,381	55,2	2,351	2,90	70,10	2,345	1,24
40EC1A18X	82,0	1,60	1,6048	0,0241	47,875	58,4	1,896	2,66	70,10	2,345	1,13
40EC1A18Y	82,0	1,60	1,6047	0,0241	47,873	58,4	1,896	2,66	70,10	2,345	1,13
40EC1A14X	80,0	1,75	1,7552	0,0264	52,319	65,4	1,384	2,62	70,10	2,345	1,12
40EC111X	79,0	1,75	1,7553	0,0264	52,322	66,2	1,270	2,49	70,10	2,345	1,06
40EC108X	77,0	1,85	1,8558	0,0279	55,288	71,8	0,944	2,40	70,10	2,345	1,03
40EC105X	75,0	2,05	2,0551	0,0309	61,156	81,5	0,554	2,45	70,10	2,345	1,04
40EC104X	74,0	2,10	2,1063	0,0317	62,662	84,7	0,436	2,41	70,10	2,345	1,03
40EC104Y	74,0	2,10	2,1069	0,0317	62,679	84,7	0,435	2,41	70,10	2,345	1,03
40EC103X	73,0	2,15	2,1584	0,0324	64,192	87,9	0,326	2,38	70,10	2,345	1,01
40EC103Y	73,0	2,15	2,1585	0,0324	64,195	87,9	0,326	2,38	70,10	2,345	1,01
40EC102X	72,0	2,20	2,2086	0,0332	65,666	91,2	0,226	2,35	70,10	2,345	1,00
40EC101X	71,0	2,25	2,2585	0,0339	67,130	94,5	0,133	2,31	70,10	2,345	0,99

Fonte: Autor (2021)

Tabela 16 - Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 50 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$\alpha°$	$\propto°_{20°C}$	$c_{20°C}$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
50EC1A37X	89,5	1,60	1,6042	0,0241	47,859	53,5	3,966	4,56	72,12	2,586	1,76
50EC1A30X	88,5	1,65	1,6535	0,0248	49,316	55,7	3,407	4,29	72,12	2,586	1,66
50EC1A26X	87,0	1,70	1,7036	0,0256	50,796	58,4	2,785	3,91	72,12	2,586	1,51
50EC1A22X	85,0	1,70	1,7037	0,0256	50,799	59,8	2,280	3,39	72,12	2,586	1,31
50EC1A18X	84,0	1,75	1,7538	0,0264	52,278	62,2	1,983	3,27	72,12	2,586	1,26
50EC1A14X	80,0	1,80	1,8038	0,0271	53,754	67,2	1,312	2,69	72,12	2,586	1,04
50EC1A14Y	80,0	1,80	1,8038	0,0271	53,754	67,2	1,312	2,69	72,12	2,586	1,04
50EC111X	80,0	1,95	1,9542	0,0294	58,187	72,7	1,091	2,91	72,12	2,586	1,12
50EC111Y	80,0	1,95	1,9542	0,0294	58,187	72,7	1,091	2,91	72,12	2,586	1,12
50EC108X	78,0	2,00	2,0051	0,0301	59,684	76,5	0,833	2,71	72,12	2,586	1,05
50EC105X	75,5	2,20	2,2053	0,0331	65,569	86,8	0,405	2,68	72,12	2,586	1,03
50EC104X	75,5	2,30	2,3057	0,0346	68,516	90,7	0,285	2,80	72,12	2,586	1,08
50EC103X	73,5	2,35	2,3522	0,0353	69,878	95,1	0,137	2,64	72,12	2,586	1,02
50EC102X	73,0	2,40	2,4028	0,0361	71,361	97,8	0,061	2,64	72,12	2,586	1,02
50EC102Y	73,0	2,40	2,4030	0,0361	71,368	97,8	0,060	2,64	72,12	2,586	1,02

Fonte: Autor (2021)

Tabela 17 - Cálculo do coeficiente de saturação por polarimetria a 60 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$\alpha°$	$\propto°_{20°C}$	$c_{20°C}$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
60EC1A37X	89,0	1,60	1,6020	0,0241	47,795	53,7	3,746	4,34	74,26	2,886	1,51
60EC1A37Y	89,0	1,60	1,6032	0,0241	47,828	53,7	3,743	4,35	74,26	2,886	1,51
60EC1A30X	88,0	1,65	1,6523	0,0248	49,279	56,0	3,227	4,11	74,26	2,886	1,42
60EC1A30Y	87,5	1,65	1,6533	0,0248	49,309	56,4	3,055	3,94	74,26	2,886	1,37
60EC1A26X	87,0	1,70	1,7032	0,0256	50,784	58,4	2,786	3,91	74,26	2,886	1,35
60EC1A22X	86,5	1,75	1,7536	0,0264	52,273	60,4	2,535	3,87	74,26	2,886	1,34
60EC1A18X	84,0	1,75	1,7542	0,0264	52,290	62,3	1,982	3,27	74,26	2,886	1,13
60EC1A18Y	84,0	1,75	1,7540	0,0264	52,283	62,2	1,982	3,27	74,26	2,886	1,13
60EC1A14X	82,5	1,90	1,9042	0,0286	56,714	68,7	1,474	3,24	74,26	2,886	1,12
60EC111X	82,0	2,10	2,1048	0,0316	62,618	76,4	1,077	3,48	74,26	2,886	1,21
60EC108X	80,0	2,15	2,1551	0,0324	64,094	80,1	0,795	3,20	74,26	2,886	1,11
60EC108Y	79,5	2,15	2,1553	0,0324	64,100	80,6	0,751	3,13	74,26	2,886	1,08
60EC105X	78,0	2,30	2,3053	0,0346	68,503	87,8	0,432	3,11	74,26	2,886	1,08
60EC104X	77,0	2,40	2,4053	0,0361	71,434	92,8	0,242	3,11	74,26	2,886	1,08
60EC103X	77,0	2,45	2,4553	0,0369	72,898	94,7	0,178	3,17	74,26	2,886	1,10
60EC102X	76,5	2,55	2,5558	0,0384	75,837	99,1	0,028	3,23	74,26	2,886	1,12

Fonte: Autor (2021)

4.10.2 Dados cromatográficos

As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os respectivos valores do coeficiente de saturação, para as amostras saturadas a 40 °C, 50 °C e a 60 °C, obtidos com dados de análises em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

Para a determinação dos valores de $TS\%_k$, para as amostras analisadas com cromatografia liquida, foi utilizado o refratômetro digital, marca Atago, modelo RX-5000α.

Tabela 18 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 40 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
40EC1A37X	89,60	36,83	41,1	5,074	3,54	70,10	2,345	1,51
40EC1A30X	87,00	43,27	49,7	3,363	3,33	70,10	2,345	1,42
40EC1A26X	85,00	42,58	50,1	2,828	2,84	70,10	2,345	1,21
40EC1A22X	82,10	44,25	53,9	2,115	2,47	70,10	2,345	1,05
40EC1A18X	82,30	52,56	63,9	1,680	2,97	70,10	2,345	1,27
40EC1A14X	80,00	52,97	66,2	1,352	2,65	70,10	2,345	1,13
40EC111X	79,80	47,97	60,1	1,576	2,37	70,10	2,345	1,01
40EC108X	75,40	56,85	75,4	0,754	2,31	70,10	2,345	0,99
40EC105X	76,00	55,85	73,5	0,840	2,33	70,10	2,345	0,99
40EC104X	75,00	56,48	75,3	0,741	2,26	70,10	2,345	0,96
40EC103X	73,80	56,19	76,1	0,672	2,14	70,10	2,345	0,91
40EC102X	72,30	56,72	78,5	0,562	2,05	70,10	2,345	0,87
40EC101X	71,30	64,48	90,4	0,238	2,25	70,10	2,345	0,96

Fonte: Autor (2021)

Tabela 19 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 50 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
50EC1A37X	90,55	40,44	44,7	5,303	4,28	72,12	2,586	1,65
50EC1A30X	89,00	41,03	46,1	4,361	3,73	72,12	2,586	1,44
50EC1A26X	87,55	42,08	48,1	3,652	3,38	72,12	2,586	1,31
50EC1A22X	86,25	44,09	51,1	3,066	3,21	72,12	2,586	1,24
50EC1A18X	84,85	45,89	54,1	2,572	3,03	72,12	2,586	1,17
50EC1A14X	81,45	49,38	60,6	1,729	2,66	72,12	2,586	1,03
50EC111X	81,20	48,59	59,8	1,735	2,58	72,12	2,586	1,00
50EC108X	78,85	56,90	72,2	1,038	2,69	72,12	2,586	1,04
50EC105X	76,15	64,02	84,1	0,509	2,68	72,12	2,586	1,04
50EC104X	76,10	62,23	81,8	0,580	2,60	72,12	2,586	1,01
50EC103X	74,40	62,84	84,5	0,452	2,45	72,12	2,586	0,95
50EC102X	74,40	65,03	87,4	0,366	2,54	72,12	2,586	0,98

Fonte: Autor (2021)

Tabela 20 - Cálculo do coeficiente de saturação por HPLC a 60 °C

Amostra de mel saturado	$TS\%_k$	$m_{s,k}\%$	$q\%_k$	$m_{ns/w,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$m_{s/w,p,sat}\%$	$m_{s/w,p,sat}$	$Y_{sat,k}$
60EC1A37X	92,25	43,19	46,8	6,331	5,57	74,26	2,886	1,93
60EC1A30X	89,20	42,23	47,3	4,349	3,91	74,26	2,886	1,36
60EC1A26X	88,55	42,77	48,3	3,998	3,74	74,26	2,886	1,29
60EC1A22X	87,35	44,40	50,8	3,395	3,51	74,26	2,886	1,22
60EC1A18X	84,50	45,69	54,1	2,504	2,95	74,26	2,886	1,02
60EC1A14X	82,90	48,31	58,3	2,023	2,83	74,26	2,886	0,98
60EC111X	82,45	54,36	65,9	1,601	3,10	74,26	2,886	1,07
60EC108X	80,35	61,31	76,3	0,969	3,12	74,26	2,886	1,08
60EC105X	78,20	61,60	78,8	0,762	2,83	74,26	2,886	0,98
60EC104X	77,75	65,32	84,0	0,559	2,94	74,26	2,886	1,02
60EC103X	77,65	61,63	79,4	0,717	2,76	74,26	2,886	0,96
60EC102X	77,20	68,15	88,3	0,397	2,99	74,26	2,886	1,04
60EC101X	74,80	64,12	85,7	0,424	2,54	74,26	2,886	0,88

Fonte: Autor (2021)

4.10.2.1 Ajuste dos cromatogramas

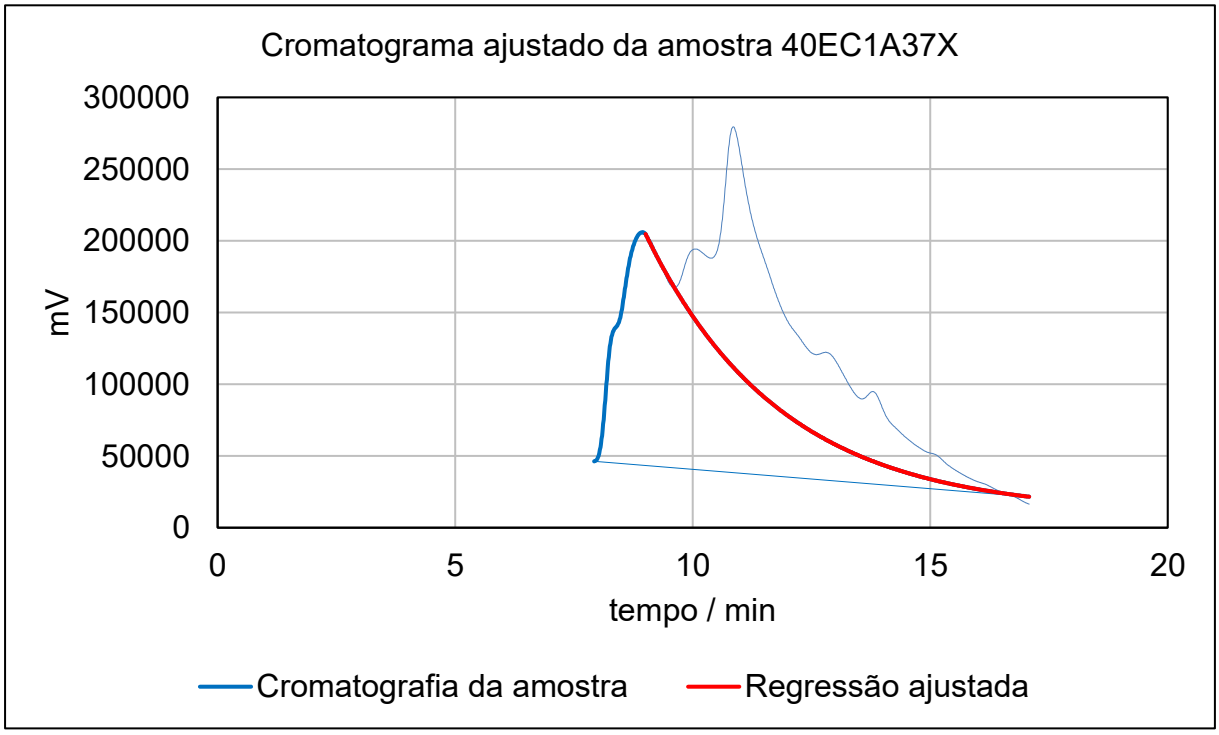
Os cromatogramas obtidos com as análises das amostras no HPLC, foram ajustados para que o cálculo da área sob a curva correspondente ao pico da sacarose pudesse ser feito. O ajuste foi elaborado com o uso do software Origin®, buscando uma regressão que melhor se adaptasse a porção descendente da curva. A função escolhida para a regressão foi a função exponencial.

O ajuste realizado considerou os pontos tais como apresentados no cromatograma, na porção ascendente da curva no pico da sacarose. Os pontos da porção descendente foram então recalculados de acordo com a função obtida com a regressão.

A área residual do cromatograma, abaixo da linha reta que une os pontos de início e fim (mínimos) da curva ajustada, foi reduzida do cálculo da integral da curva.

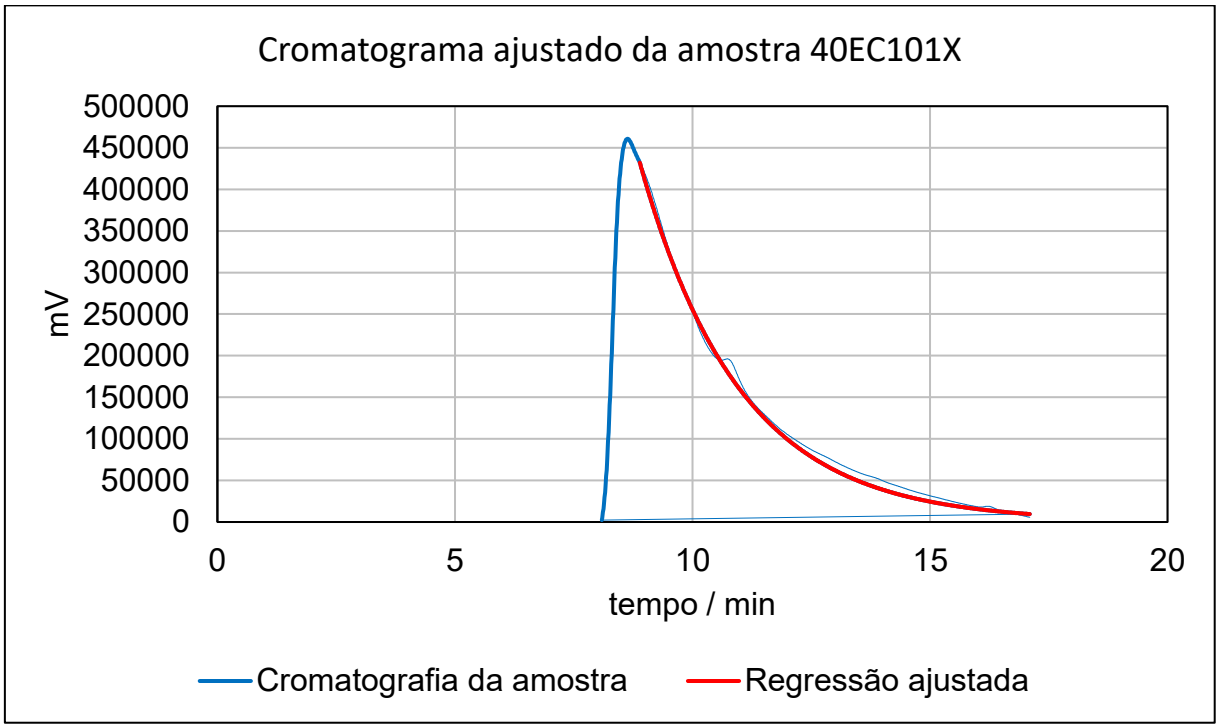
As Figuras 36 e 37 mostram ajustes típicos dos cromatogramas.

Figura 36 - Ajuste típico de cromatograma de amostra de melado saturado com pureza baixa



Fonte: Autor (2021)

Figura 37 - Ajuste típico de cromatograma de melado saturado com pureza alta



Fonte: Autor (2021)

As Tabelas 21, 22 e 23, apresentam as equações obtidas com as regressões ajustadas para cada uma das amostras saturadas, assim como as áreas correspondentes sob a curva ajustada, a reduzir e ajustada, como o respectivo valor de $m_s\%$, calculado com a calibração da coluna cromatográfica. A regressão ajustada segue a equação geral:

$$y = A1.e^{(-\frac{t}{t_1})} + y_0 \quad (124)$$

As regressões foram calculadas com o uso do software Origin®, para a determinação dos coeficientes da equação geral. Os demais cálculos de ajuste e de integração foram elaborados com o uso do software Excel®.

Tabela 21 - Equação da regressão no cromatograma a 40 °C

Amostra de mel saturado	A_1	t_1	y_0	Área sob a curva ajustada (mV.min)	Área a reduzir (mV.min)	Área ajustada (mV.min)	$m_s\%$
40EC1A37X	4628445	2,842	10211	758136	310718	447417	36,834
40EC1A30X	5090544	2,950	-7871	772989	172804	600184	43,274
40EC1A26X	5527373	2,840	-1043	790884	207091	583793	42,583
40EC1A22X	4850419	2,992	5320	872843	249557	623286	44,248
40EC1A18X	2039604	4,564	-38530	950267	129749	820518	52,563
40EC1A14X	2125640	4,339	-21390	1004441	174379	830060	52,965
40EC111X	2413651	3,829	-11560	854942	143485	711457	47,965
40EC108X	2211451	4,237	2472	1269588	347423	922163	56,848
40EC105X	6575650	2,921	19197	1218608	320154	898453	55,849
40EC104X	8321326	2,766	-12511	963457	50151	913306	56,475
40EC103X	12811900	2,473	-5557	1001713	95120	906592	56,192
40EC102X	13589800	2,413	-5672	934824	15669	919154	56,721
40EC101X	29433000	2,105	831	1156647	53393	1103253	64,483

Fonte: Autor (2021)

Tabela 22 - Equação da regressão no cromatograma a 50 °C

Amostra de mel saturado	A_1	t_1	y_0	Área sob a curva ajustada (mV.min)	Área a reduzir (mV.min)	Área ajustada (mV.min)	$m_s\%$
50EC1A37X	15531400	1,982	139355	1357661	824761	532898	40,438
50EC1A30X	5642035	2,752	47461	1168861	622008	546852	41,026
50EC1A26X	34074500	1,887	32179	1080145	508245	571900	42,082
50EC1A22X	24086400	2,054	4940	910989	291488	619501	44,088
50EC1A18X	20959400	2,123	5296	932655	270539	662116	45,885
50EC1A14X	16899400	2,279	1111	1005131	260104	745026	49,380
50EC111X	27484700	1,988	45211	1205945	479680	726264	48,589
50EC108X	7390156	2,916	-16445	1046392	123015	923376	56,899
50EC105X	10889600	2,619	-4566	1120135	27945	1092189	64,016
50EC104X	11278300	2,583	6114	1176399	126629	1049769	62,228
50EC103X	9864825	2,692	-12446	1064270	5171	1064270	62,621
50EC102X	12657600	2,526	-1969	1147820	31651	1116169	65,027

Fonte: Autor (2021)

Tabela 23 - Equação da regressão no cromatograma a 60 °C

Amostra de mel saturado	A_1	t_1	y_0	Área sob a curva ajustada (mV.min)	Área a reduzir (mV.min)	Área ajustada (mV.min)	$m_s\%$
60EC1A37X	73308300	1,605	16258	808816	210723	598092	43,186
60EC1A30X	26731500	1,928	2344	722026	146542	575484	42,233
60EC1A26X	23985300	1,977	13398	822935	234641	588294	42,773
60EC1A22X	20016900	2,093	-140	803903	176996	626907	44,401
60EC1A18X	22762200	2,027	34717	1038560	381077	657482	45,690
60EC1A14X	24088900	2,043	6381	898634	179062	719572	48,307
60EC111X	16959800	2,225	45702	1278350	415287	863062	54,357
60EC108X	8084279	2,810	-6546	1087885	59827	1028057	61,312
60EC105X	13733100	2,4635	-2654	1107282	72522	1034760	61,595
60EC104X	13260100	2,527	-10658	1133627	10632	1122994	65,315
60EC103X	18259300	2,324	-8118	1087418	51908	1035509	61,627
60EC102X	16066400	2,444	-3923	1256452	66137	1190314	68,153
60EC101X	20202600	2,316	-9943	1172850	78103	1094746	64,124

Fonte: Autor (2021)

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, os resultados obtidos e apresentados na seção anterior serão discutidos para a condução de uma conclusão.

5.1 A DISTRIBUIÇÃO $m_{ns/w}$ x Y_{sat} E A INDEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA DE SATURAÇÃO

O propósito desta dissertação é a obtenção e a discussão da relação entre o coeficiente de saturação Y_{sat} e a relação mássica entre não açúcares e água, $m_{ns/w}$, de uma solução técnica açucarada (melado ou mel da cana). O valor do coeficiente de saturação Y_{sat} relaciona as frações mássicas entre sacarose e água, $m_{s/w,i,sat}$, de uma solução técnica ou impura e saturada, tal como o mel da cana usado no processo de cristalização e entre sacarose e água de uma solução pura e saturada, $m_{s/w,p,sat}$.

O conhecimento de Y_{sat} permite a determinação do valor da quantidade total de sólidos dissolvidos no mel a cristalizar na operação industrial, a ser alcançado pelo processo de evaporação isotérmica, ainda segundo uma supersaturação, $Y_{u,i}$, previamente determinada para a solução. Schick (1999), propõe valor de supersaturação igual a 1,15, para pureza maior ou igual a 72% e menor ou igual a 80%, ou supersaturação igual a 1,10, para pureza maior ou igual a 82% e menor do que 100%.

A Tabela 24 apresenta um resumo de dados obtidos nesta dissertação, caracterizando as amostras iniciais concentradas, antes do processo de saturação e caracterizando as amostras de mel saturado.

Tabela 24 - Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (continua)

Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
1A,40	Concentrada	Ensaios a 40 °C	88,0	43,420	49,3	3,710	...	Polarimetria e refratômetro Hanna
1A,50	Concentrada	Ensaios a 50 °C	89,0	46,380	52,1	3,870	...	Polarimetria e refratômetro Hanna
1A,60	Concentrada	Ensaios a 60 °C	90,0	46,330	51,5	4,360	...	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	89,0	43,431	48,8	4,143	1,68	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	87,0	43,431	49,9	3,351	1,42	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	85,0	44,899	52,8	2,673	1,28	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	84,0	46,381	55,2	2,351	1,24	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	82,0	47,875	58,4	1,896	1,13	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A18Y	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	82,0	47,873	58,4	1,896	1,13	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	80,0	52,319	65,4	1,384	1,12	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC111X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	79,0	52,322	66,2	1,270	1,06	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC108X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	77,0	55,288	71,8	0,944	1,03	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC105X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	75,0	61,156	81,5	0,554	1,04	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC104X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	74,0	62,662	84,7	0,436	1,03	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC104Y	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	74,0	62,679	84,7	0,435	1,03	Polarimetria e refratômetro Hanna

Fonte: Autor (2021)

Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (continua)

Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
40EC103X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	73,0	64,192	87,9	0,326	1,01	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC103Y	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	73,0	64,195	87,9	0,326	1,01	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC102X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	72,0	65,666	91,2	0,226	1,00	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC101X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	71,0	67,130	94,5	0,133	0,99	Polarimetria e refratômetro Hanna
40EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	89,60	36,83	41,1	5,074	1,51	HPLC e refratômetro Atago
40EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	87,00	43,27	49,7	3,363	1,42	HPLC e refratômetro Atago
40EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	85,00	42,58	50,1	2,828	1,21	HPLC e refratômetro Atago
40EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	82,10	44,25	53,9	2,115	1,05	HPLC e refratômetro Atago
40EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	82,30	52,56	63,9	1,680	1,27	HPLC e refratômetro Atago
40EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	80,00	52,97	66,2	1,352	1,13	HPLC e refratômetro Atago
40EC111X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	79,80	47,97	60,1	1,576	1,01	HPLC e refratômetro Atago
40EC108X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	75,40	56,85	75,4	0,754	0,99	HPLC e refratômetro Atago
40EC105X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	76,00	55,85	73,5	0,840	0,99	HPLC e refratômetro Atago
40EC104X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	75,00	56,48	75,3	0,741	0,96	HPLC e refratômetro Atago
40EC103X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	73,80	56,19	76,1	0,672	0,91	HPLC e refratômetro Atago
40EC102X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	72,30	56,72	78,5	0,562	0,87	HPLC e refratômetro Atago

Fonte: Autor (2021)

Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (continua)

Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
40EC101X	Mel saturado	Ensaios a 40 °C	71,30	64,48	90,4	0,238	0,96	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	89,5	47,859	53,5	3,966	1,76	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	88,5	49,316	55,7	3,407	1,66	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	87,0	50,796	58,4	2,785	1,51	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	85,0	50,799	59,8	2,280	1,31	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	84,0	52,278	62,2	1,983	1,26	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	80,0	53,754	67,2	1,312	1,04	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC1A14Y	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	80,0	53,754	67,2	1,312	1,04	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC111X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	80,0	58,187	72,7	1,091	1,12	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC111Y	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	80,0	58,187	72,7	1,091	1,12	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC108X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	78,0	59,684	76,5	0,833	1,05	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC105X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	75,5	65,569	86,8	0,405	1,03	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC104X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	75,5	68,516	90,7	0,285	1,08	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC103X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	73,5	69,878	95,1	0,137	1,02	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC102X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	73,0	71,361	97,8	0,061	1,02	Polarimetria e refratômetro Hanna
50EC102Y	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	73,0	71,368	97,8	0,060	1,02	Polarimetria e refratômetro Hanna

Fonte: Autor (2021)

Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (continua)

Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
50EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	90,55	40,44	44,7	5,303	1,65	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	89,00	41,03	46,1	4,361	1,44	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	87,55	42,08	48,1	3,652	1,31	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	86,25	44,09	51,1	3,066	1,24	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	84,85	45,89	54,1	2,572	1,17	HPLC e refratômetro Atago
50EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	81,45	49,38	60,6	1,729	1,03	HPLC e refratômetro Atago
50EC111X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	81,20	48,59	59,8	1,735	1,00	HPLC e refratômetro Atago
50EC108X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	78,85	56,90	72,2	1,038	1,04	HPLC e refratômetro Atago
50EC105X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	76,15	64,02	84,1	0,509	1,04	HPLC e refratômetro Atago
50EC104X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	76,10	62,23	81,8	0,580	1,01	HPLC e refratômetro Atago
50EC103X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	74,40	62,84	84,5	0,452	0,95	HPLC e refratômetro Atago
50EC102X	Mel saturado	Ensaios a 50 °C	74,40	65,03	87,4	0,366	0,98	HPLC e refratômetro Atago
60EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	89,0	47,795	53,7	3,746	1,51	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A37Y	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	89,0	47,828	53,7	3,743	1,51	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	88,0	49,279	56,0	3,227	1,42	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A30Y	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	87,5	49,309	56,4	3,055	1,37	Polarimetria e refratômetro Hanna

Fonte: Autor (2021)

Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (continua)

Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
60EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	87,0	50,784	58,4	2,786	1,35	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	86,5	52,273	60,4	2,535	1,34	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	84,0	52,290	62,3	1,982	1,13	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A18Y	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	84,0	52,283	62,2	1,982	1,13	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	82,5	56,714	68,7	1,474	1,12	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC111X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	82,0	62,618	76,4	1,077	1,21	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC108X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	80,0	64,094	80,1	0,795	1,11	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC108Y	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	79,5	64,100	80,6	0,751	1,08	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC105X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	78,0	68,503	87,8	0,432	1,08	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC104X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	77,0	71,434	92,8	0,242	1,08	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC103X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	77,0	72,898	94,7	0,178	1,10	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC102X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	76,5	75,837	99,1	0,028	1,12	Polarimetria e refratômetro Hanna
60EC1A37X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	92,25	43,19	46,8	6,331	1,93	HPLC e refratômetro Atago
60EC1A30X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	89,20	42,23	47,3	4,349	1,36	HPLC e refratômetro Atago
60EC1A26X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	88,55	42,77	48,3	3,998	1,29	HPLC e refratômetro Atago
60EC1A22X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	87,35	44,40	50,8	3,395	1,22	HPLC e refratômetro Atago

Fonte: Autor (2021)

Tabela 24 – Resumo dos dados experimentais das amostras saturadas (conclusão)

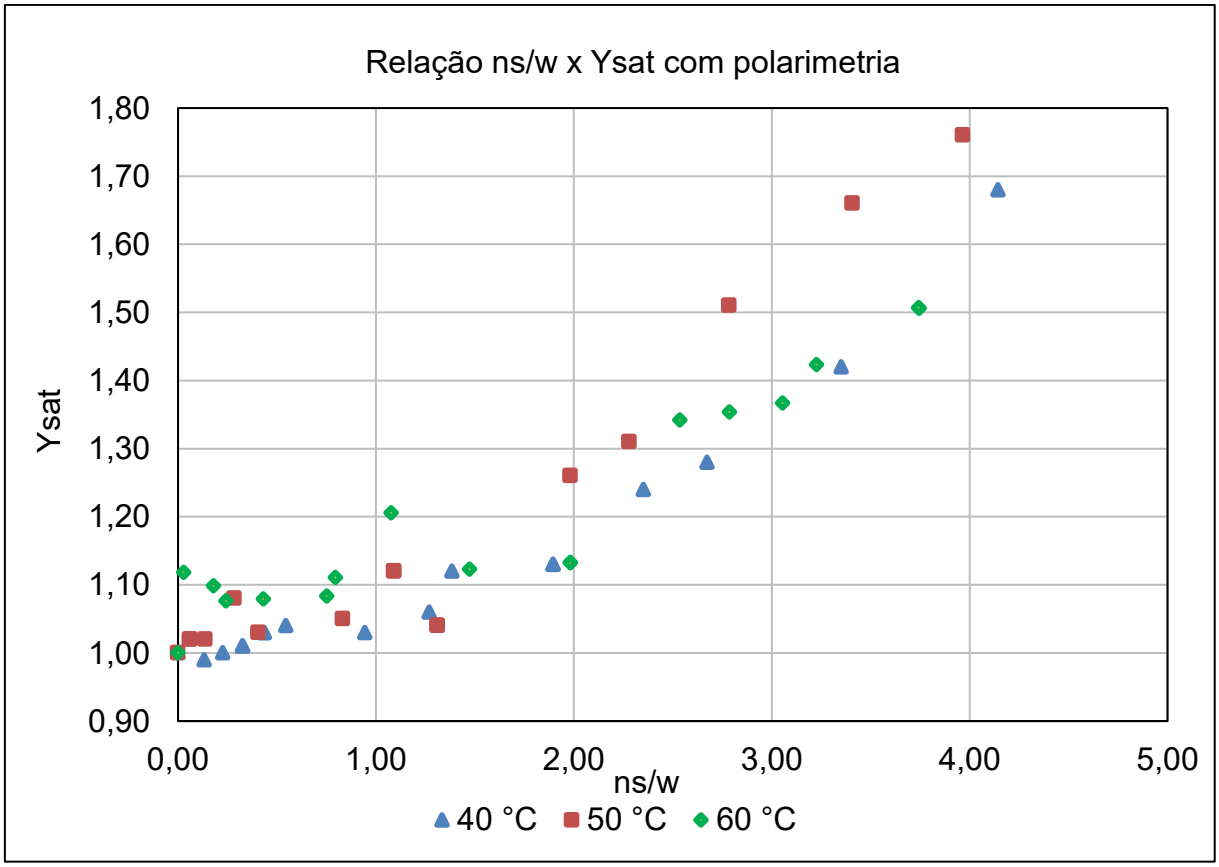
Amostra	Denominação da amostra	Destino da amostra	$TS\%$	$m_s\%$	$q\%$	$m_{ns/w}$	Y_{sat}	Método de medição
60EC1A18X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	84,50	45,69	54,1	2,504	1,02	HPLC e refratômetro Atago
60EC1A14X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	82,90	48,31	58,3	2,023	0,98	HPLC e refratômetro Atago
60EC111X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	82,45	54,36	65,9	1,601	1,07	HPLC e refratômetro Atago
60EC108X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	80,35	61,31	76,3	0,969	1,08	HPLC e refratômetro Atago
60EC105X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	78,20	61,60	78,8	0,762	0,98	HPLC e refratômetro Atago
60EC104X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	77,75	65,32	84,0	0,559	1,02	HPLC e refratômetro Atago
60EC103X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	77,65	61,63	79,4	0,717	0,96	HPLC e refratômetro Atago
60EC102X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	77,20	68,15	88,3	0,397	1,04	HPLC e refratômetro Atago
60EC101X	Mel saturado	Ensaios a 60 °C	74,80	64,12	85,7	0,424	0,88	HPLC e refratômetro Atago

Fonte: Autor (2021)

A amostra cuja identificação na Tabela 24 é finalizada com a letra “Y”, corresponde ao ensaio em duplicata realizado.

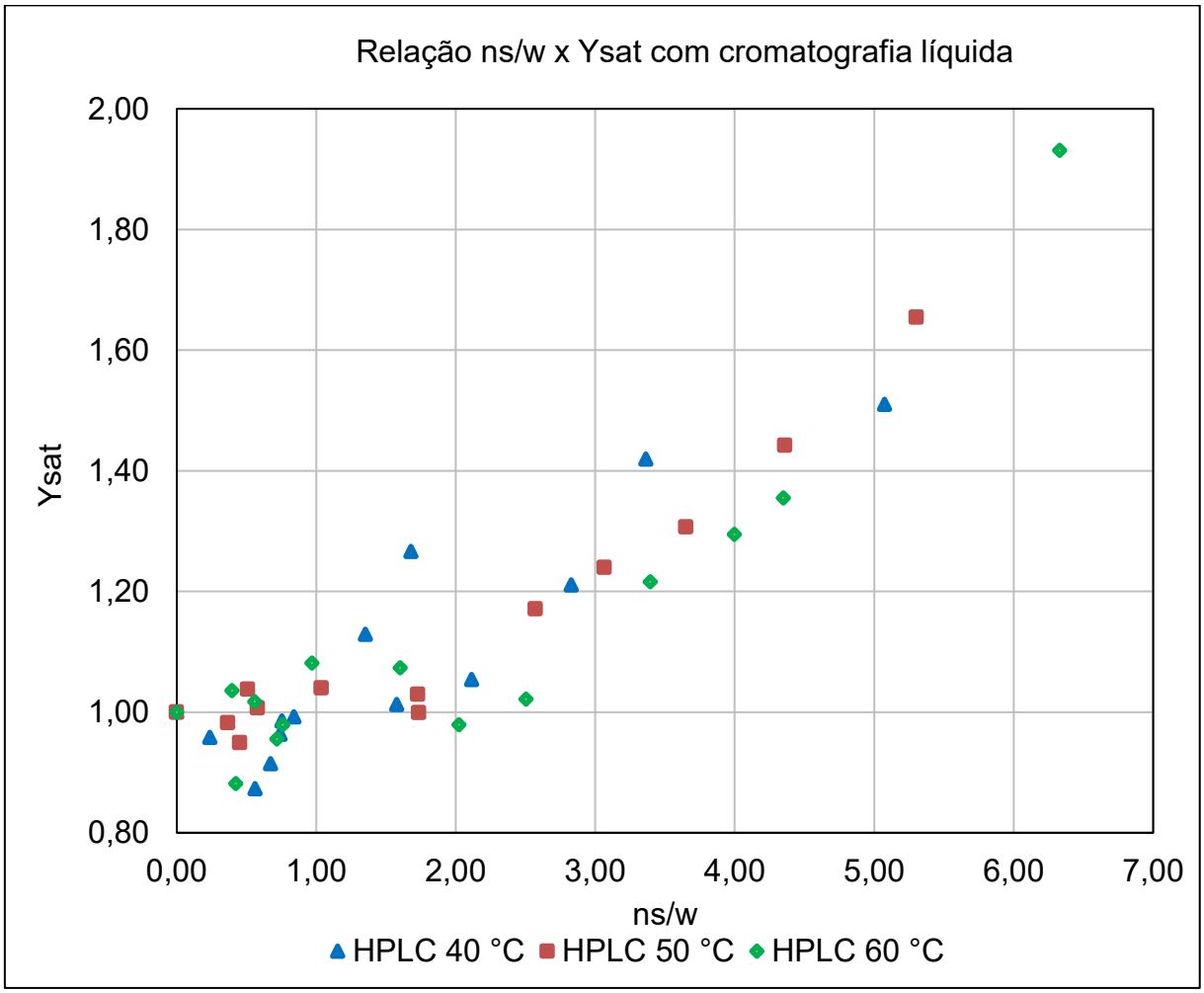
As Figuras 38 e 39 apresentam respectivamente as distribuições $[m_{ns/w}, Y_{sat}]$ encontradas com os ensaios de saturação de amostras açucaradas a 40 °C, 50 °C e a 60 °C, com distintos sistemas de medição de sacarose: polarimetria e cromatografia líquida de alto desempenho – HPLC.

Figura 38 - Relação $m_{ns/w}$ x Y_{sat} com medição por polarimetria



Fonte: Autor (2021)

Figura 39 - Relação $m_{ns/w}$ x Y_{sat} com medição por cromatografia HPLC



Fonte: Autor (2021)

A observação das Figuras 38 e 39 sugere a conclusão de que a relação $m_{ns/w}\ x\ Y_{sat}$, não apresenta dependência com a temperatura do ensaio de saturação. Considerando que o coeficiente de saturação Y_{sat} corresponde à relação entre $m_{s/w,i,sat}$ e $m_{s/w,p,sat}$, ou seja:

$$Y_{sat} = \frac{m_{s/w,i,sat}}{m_{s/w,p,sat}} \tag{125}$$

sendo:

$m_{s/w,i,sat}$ a relação mássica entre sacarose e água de uma solução técnica impura e saturada.

$m_{s/w,p,sat}$ a relação mássica entre sacarose e água de uma solução pura e saturada.

Pode-se inferir que a independência da temperatura decorre da sua influência comum, tanto no numerador, como no denominador da equação 125. Assim, pode-se buscar uma função para a representação da distribuição $m_{ns/w}\ x\ Y_{sat}$.

5.2 REGRESSÃO EXPO-LINEAR DE *VAVRINECZ*

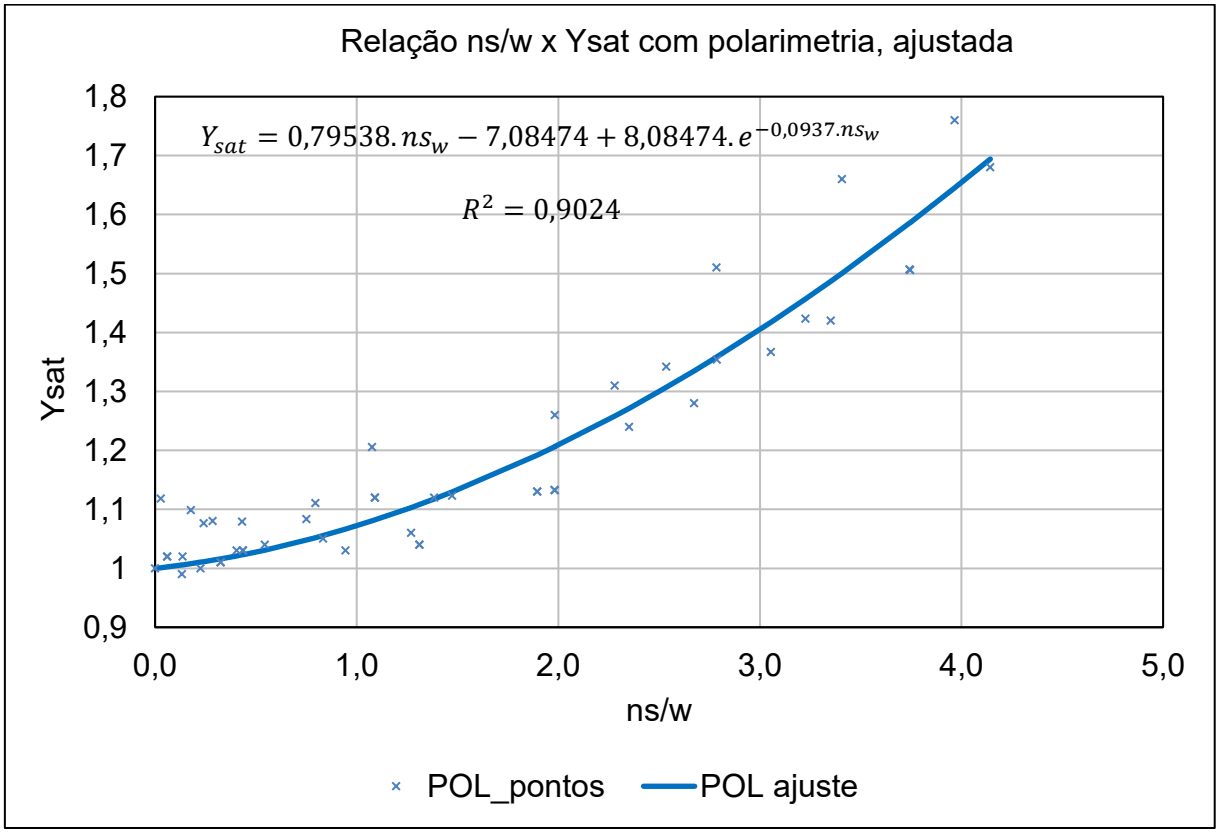
Novamente a observação das Figuras 38 e 39 com ambas as distribuições, por polarimetria e por cromatografia HPLC, permite a opção pelo ajuste por regressão, da função combinada exponencial e linear, segundo o modelo:

$$Y_{sat} = a.m_{ns/w} + b + (1 - b).e^{-c.m_{ns/w}} \quad (126)$$

Este modelo de função foi proposto por *Vavrinecz*, inicialmente em 1978, por ocasião dos seus estudos sobre a saturação de melados de beterraba açucareira (VAVRINECZ, 1979).

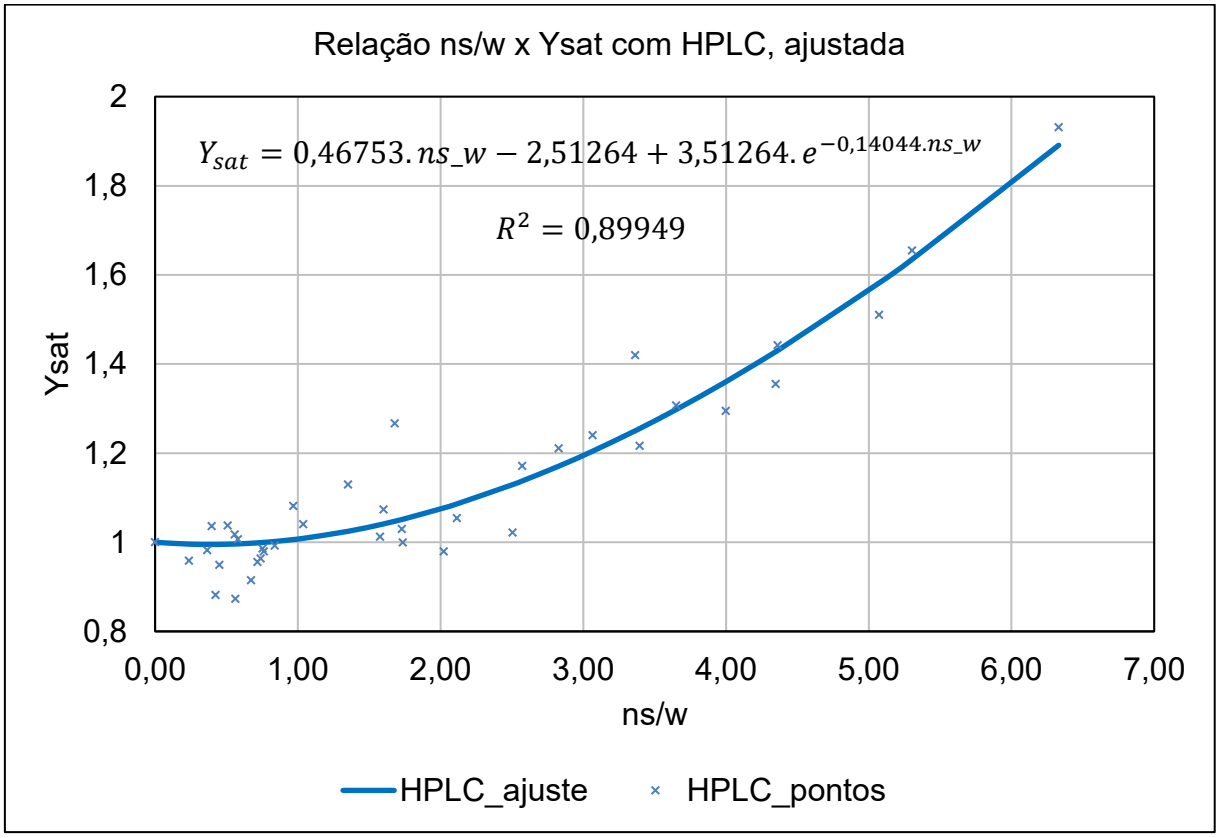
O uso do software *Origin*® permitiu a regressão das distribuições $m_{ns/w}\ x\ Y_{sat}$ obtidas por polarimetria e por cromatografia líquida HPLC, à função escolhida. As Figuras 40 e 41 mostram os ajustes realizados com todos os pontos reunidos, obtidos nos ensaios de saturação a 40 °C, a 50 °C e a 60 °C e confirmam a possibilidade da escolha, apresentando coeficientes de correlação de Pearson próximos à unidade.

Figura 40 - Regressão expo-linear com medição por polarimetria



Fonte: Autor (2021)

Figura 41 - Regressão expo-linear com medição por cromatografia HPLC



Fonte: Autor (2021)

Assim, a regressão expo-linear da distribuição dos pontos obtidos com polarimetria, apresenta a seguinte função $Y_{sat} = f(m_{ns/w})$:

$$Y_{sat} = 0{,}79538.m_{ns/w} - 7{,}08474 + 8{,}08474.e^{-0{,}0937.m_{ns/w}} \quad (127)$$

$$R^2 = 0{,}9024$$

A regressão expo-linear da distribuição dos pontos obtidos com cromatografia líquida HPLC, apresenta a seguinte função $Y_{sat} = f(m_{ns/w})$:

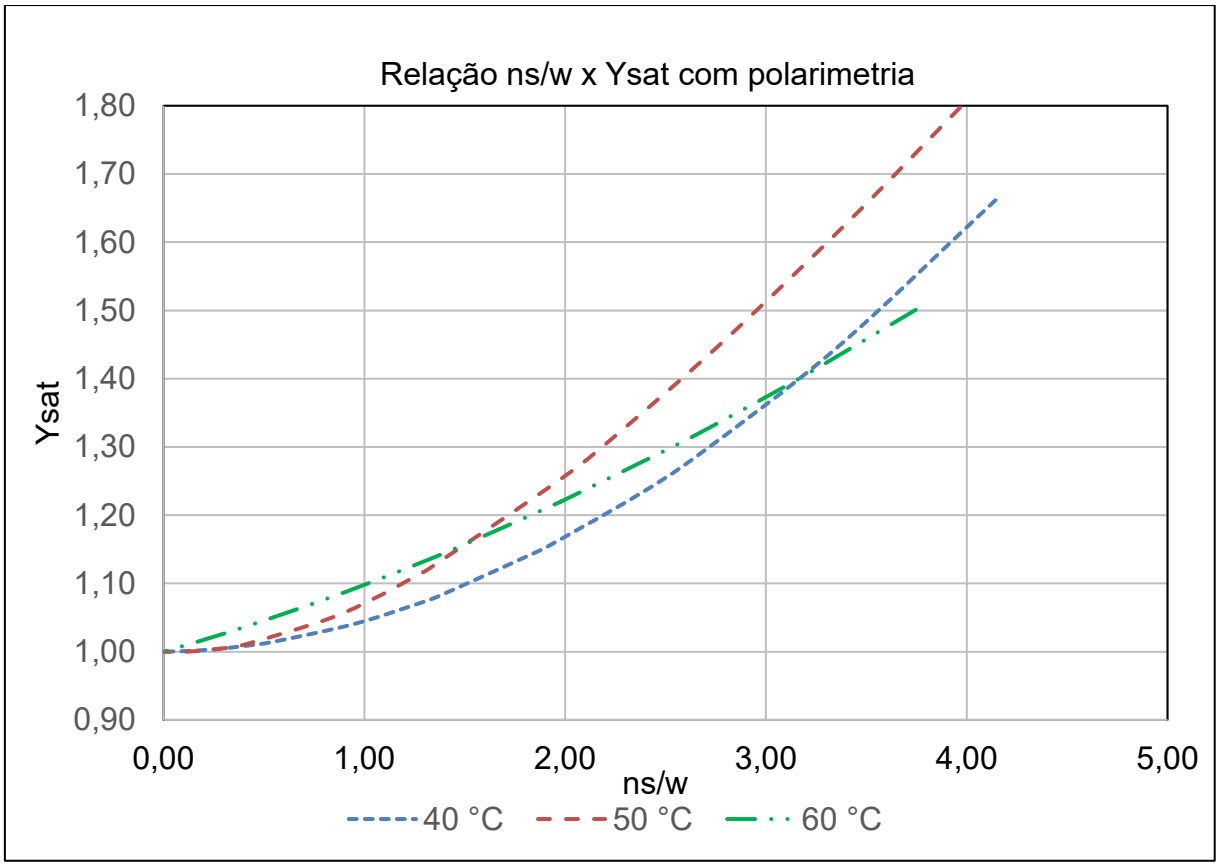
$$Y_{sat} = 0{,}46753.m_{ns/w} - 2{,}51264 + 3{,}51264.e^{-0{,}14044.m_{ns/w}} \quad (128)$$

$$R^2 = 0{,}89949$$

Os resultados obtidos neste estudo aproximam-se daqueles já obtidos em estudos passados de solubilidade em melados de beterraba açucareira, mas divergem dos resultados antigos para o melado da cana-de-açúcar, atribuídos a Thieme, em 1928, tal como apresentados nas Figuras 1 e 2.

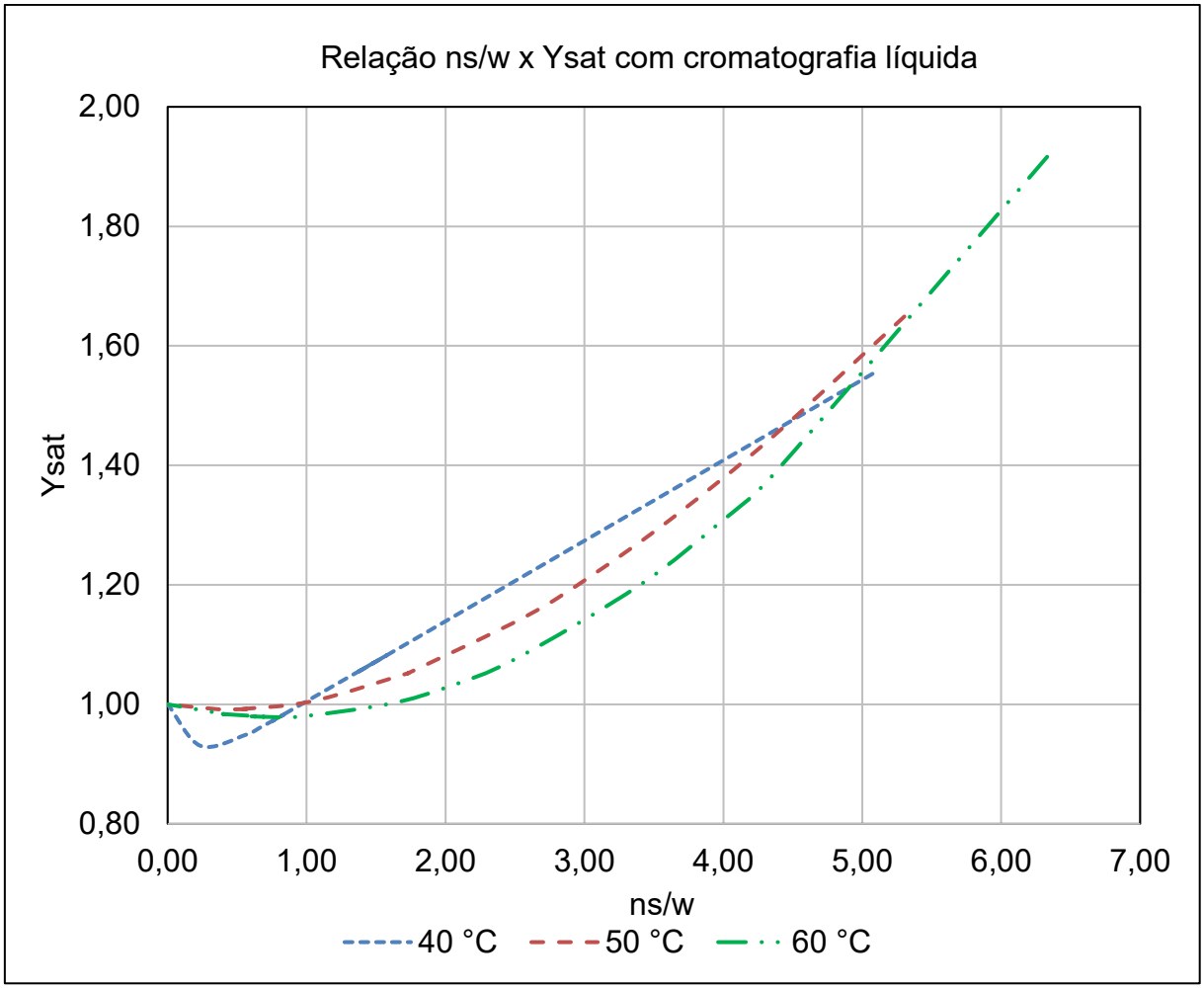
As regressões separadas por tipo de medição (polarimetria ou cromatografia líquida) e pela temperatura do ensaio de saturação, podem ser observadas nas Figuras 42 e 43.

Figura 42 - Regressões separadas por tipo de medição - polarimetria - e pela temperatura



Fonte: Autor (2021)

Figura 43 - Regressões separadas por tipo de medição - HPLC - e pela temperatura



Fonte: Autor (2021)

A Tabela 25 apresenta os coeficientes a, b e c, de ajuste da equação da regressão expo-linear de Vavrinecz (1979), obtidos para cada uma das situações apresentadas nas Figuras 42 e 43, através do uso do *software Origin*®.

Tabela 25 - Coeficientes da regressão expo-linear, separados por tipo de medição e pela temperatura do ensaio de saturação

Temperatura	Método	a	b	c	R^2
40 °C	Polarimetria	0,94399	-9,39326	0,09049	0,99018
50 °C	Polarimetria	0,35154	0,32110	0,53334	0,96869
60 °C	Polarimetria	0,58088	-7,65483	0,05742	0,86634
40 °C	HPLC	0,13471	0,86967	6,35936	0,84354
50 °C	HPLC	0,30842	-0,30402	0,26640	0,98137
60 °C	HPLC	1,08028	-16,9588	0,06321	0,95914

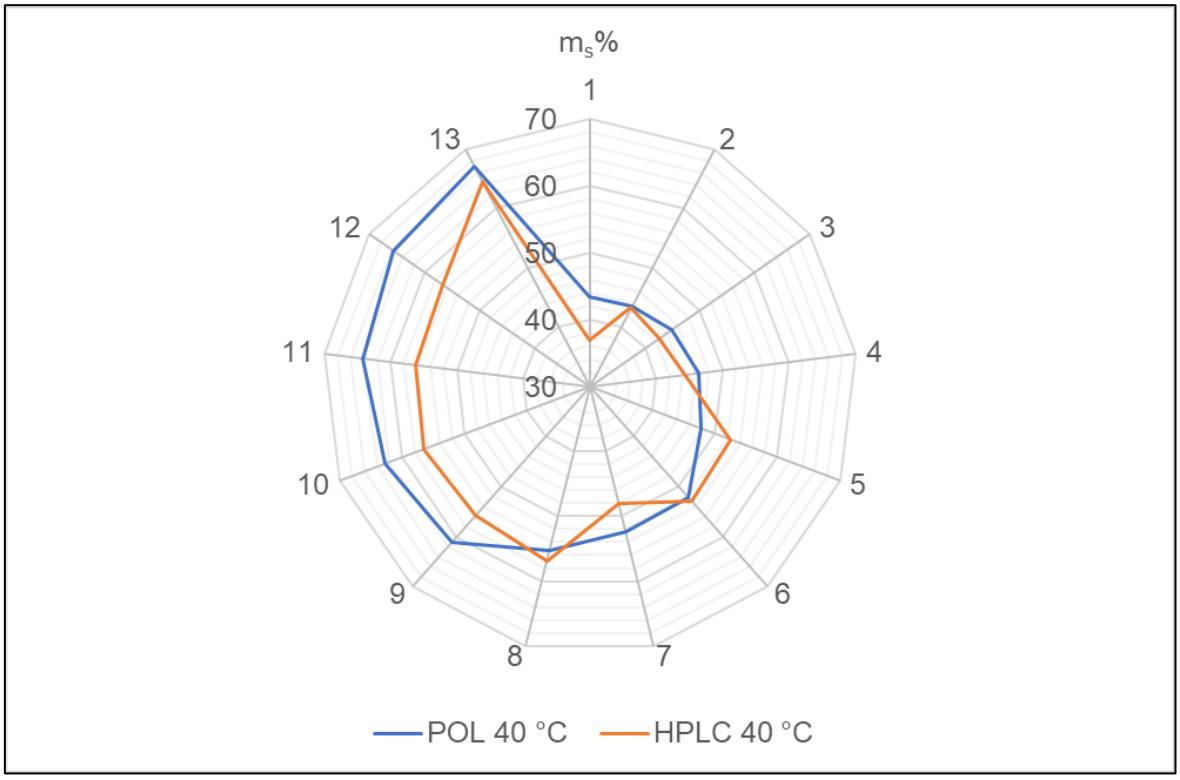
Fonte: Autor (2021)

As diferenças que podem ser observadas nos valores de Y_{sat}, obtidos com as distribuições dos pontos obtidos por polarimetria e por cromatografia líquida HPLC se explicam através dos métodos de medição aplicados.

Embora com formatos semelhantes entre si, a curva ajustada com os pontos obtidos por medição por cromatografia líquida HPLC, no ensaio de saturação à 40 °C, apresenta-se distinta das demais, mesmo considerando a medição por polarimetria no ensaio de saturação à mesma temperatura. Sendo esta, uma situação única entre as outras 5 curvas traçadas, pode-se atribuir o desvio à variação na qualidade da medição.

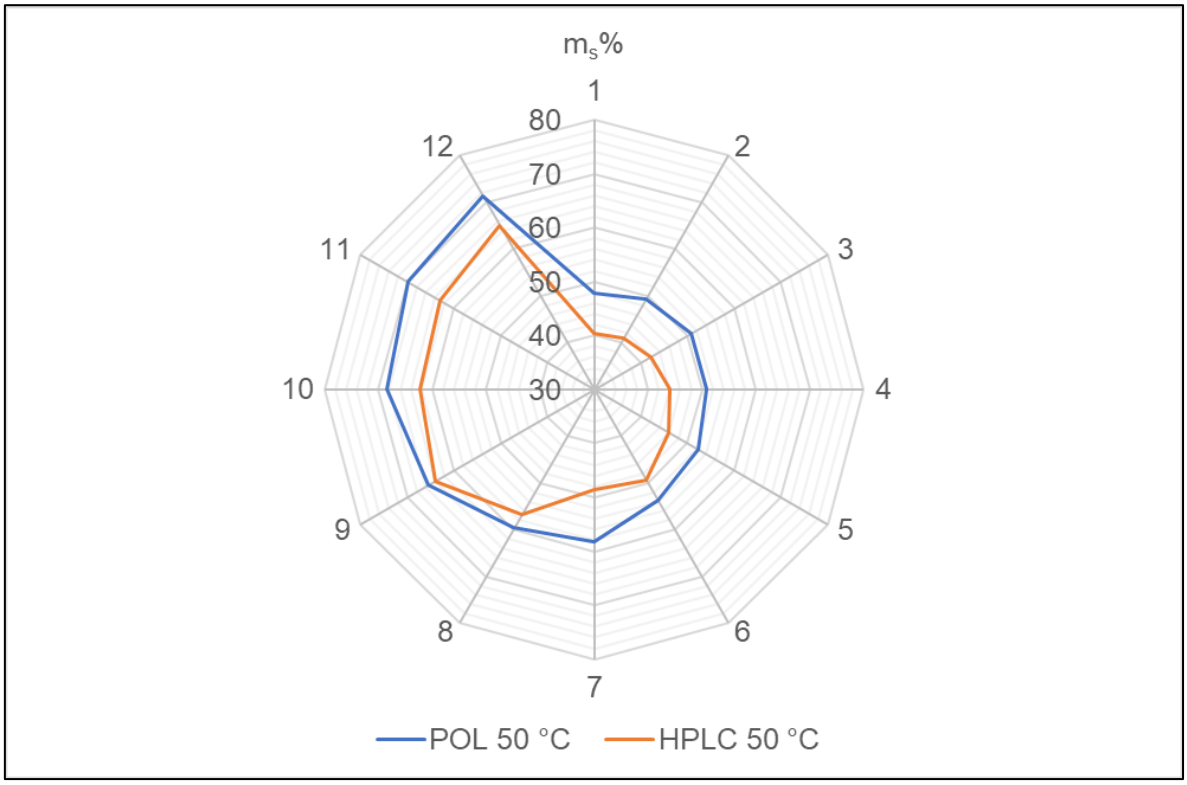
As Figuras 44, 45 e 46, mostram as diferenças nos valores da fração mássica porcentual de sacarose em cada uma das amostras analisadas por polarimetria e por cromatografia líquida HPLC, em cada uma das temperaturas estudadas.

Figura 44 - Fração mássica porcentual de sacarose m_s% nas amostras saturadas a 40 °C



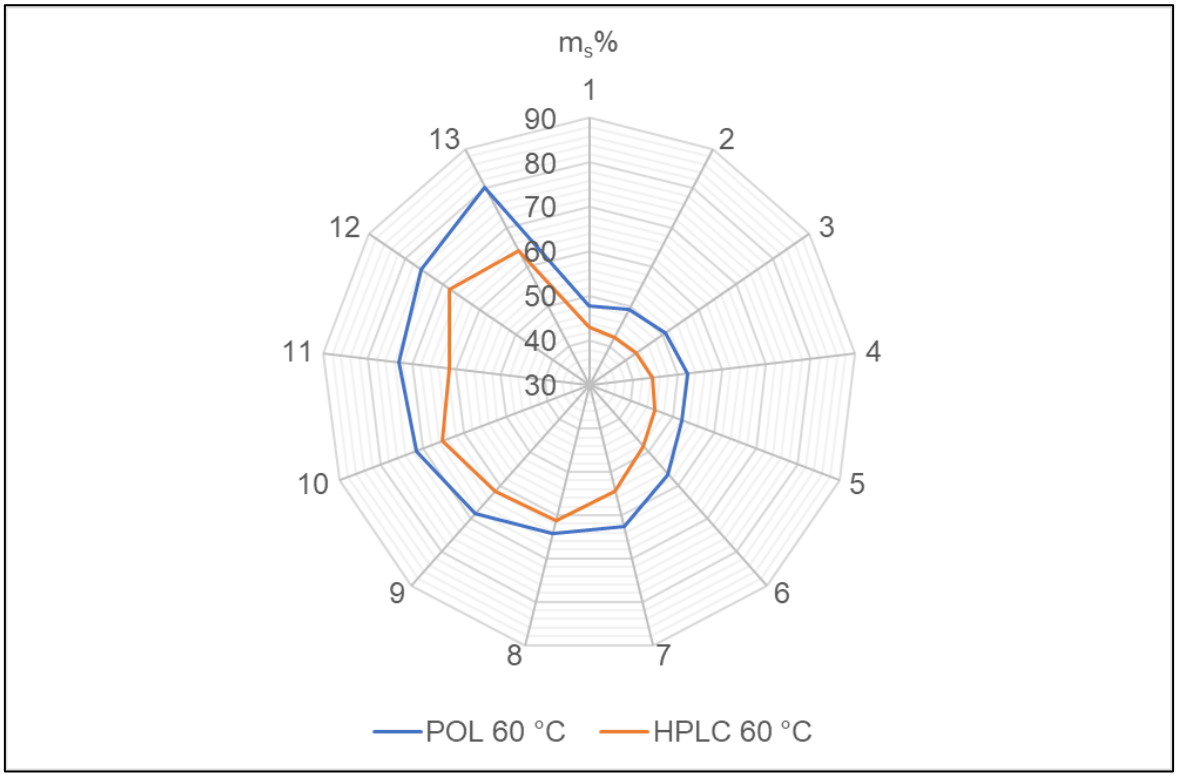
Fonte: Autor (2021)

Figura 45 - Fração mássica porcentual de sacarose m_s% nas amostras saturadas a 50 °C



Fonte: Autor (2021)

Figura 46 - Fração mássica porcentual de sacarose m_s% nas amostras saturadas a 60 °C



Fonte: Autor (2021)

A presença de glicose e frutose, decorrentes da hidrólise da molécula de sacarose, por processo fermentativo natural em soluções açucaradas, assim como a dextrana, formada a partir da glicose presente, por ação bacteriana nas soluções açucaradas de cana, exercem influência na leitura do polarímetro, uma vez que todas essas substâncias têm atividade óptica. Sacarose, glicose e dextrana apresentam rotação positiva no polarímetro, enquanto a frutose apresenta rotação negativa. Enquanto sacarose, glicose e frutose possuem rotações específicas de mesma grandeza, respectivamente +66,5 $°.cm^3.g^{-1}.dm^{-1}$, +52,7 $°.cm^3.g^{-1}.dm^{-1}$ e -92,0 $°.cm^3.g^{-1}.dm^{-1}$, a dextrana possui rotação específica consideravelmente maior, com valores entre 199 $°.cm^3.g^{-1}.dm^{-1}$ e 235 $°.cm^3.g^{-1}.dm^{-1}$, dependendo do peso molecular (SNYDER; ISBELL; DRYDEN; HOLT, 1954). Assim, as quantidades dos compostos, associadas às respectivas rotações específicas no polarímetro, quando somadas, podem apresentar leituras da quantidade de sacarose com desvio em relação a sua quantidade efetiva.

Embora a dextrana não se mostre bem definida na cromatografia liquida de alto desempenho, em função da variação do seu peso molecular, a análise de HPLC permite ao menos a melhor definição na determinação da quantidade de sacarose em cada uma das amostras analisadas, excluindo as quantidades presentes de glicose e de frutose. Assim, justificam-se os valores mais baixos do coeficiente de saturação, Y_{sat}, encontrados com a medição por HPLC.

6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ESL DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS E IMPURAS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE NYVLT

Procura-se aplicar a modelagem matemática do equilíbrio sólido – líquido proposta por Nyvlt, Hostomsky e Giulietti (2001), aos dados de solubilidade obtidos experimentalmente.

6.1 A EQUAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE NYVLT

Para a modelagem matemática do equilíbrio sólido líquido da sacarose nesta dissertação, foi utilizado o modelo de solubilidade proposto por Nyvlt (NYVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001) e modificado por Crestani, Bernardo, Costa e Giulietti (2018), com base nos estudos de Frew (1973). As equações 129, 130 e 131 apresentam o modelo matemático proposto.

$$\ln\left(x_{s,sat,p}\right) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3.\ln\left(T\right) \tag{129}$$

$$x_{s,sat,i,k} = D.x_{s,sat,p} \tag{130}$$

$$D = 1 - N.\left[x_{s,sat,p}.\frac{\left(1-\frac{q\%}{100}\right)}{\left(1-x_{s,sat,p}\right)}\right] \tag{131}$$

onde:

$x_{s,sat,p}$ = é a fração molar da sacarose na solução pura e saturada.

$x_{s,sat,i,k}$ = é a fração molar da sacarose na solução impura e saturada.

$q\%$= é a pureza da solução em %.

T = é a temperatura absoluta da solução (K).

A_1, A_2, A_3 = são parâmetros de ajuste da equação de Nyvlt.

N = e um parâmetro adicional de ajuste da solubilidade da sacarose em soluções impuras.

A equação 131 pode ser reescrita no seguinte modo:

$$\frac{x_{s,sat,i,k}}{x_{s,sat,p}} = 1 - N.\left[x_{s,sat,p}.\frac{\left(1-\frac{q\%}{100}\right)}{\left(1-x_{s,sat,p}\right)}\right] \tag{132}$$

ou ainda:

$$x_{s,sat,i,k} = x_{s,sat,p} - N\left[x_{s,sat,p}^{2}.\frac{\left(1-\frac{q\%}{100}\right)}{\left(1-x_{s,sat,p}\right)}\right] \tag{133}$$

6.2 REGRESSÃO MATEMÁTICA

Os valores de $x_{s,sat,p}$ para a regressão da equação 130 foram obtidos da Tabela de solubilidade da sacarose em água (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995), para o intervalo de temperatura entre 20 °C (293 K) e 90 °C (363 K), que cobre completamente as temperaturas dos ensaios realizados nesta dissertação. A equação desejada para a regressão foi conFigurada no software Origin® e o método utilizado foi de Lenvenberg-Marquardt, ou mínimos quadrados não lineares. A Tabela 26 apresenta os valores obtidos por regressão, para a equação 129.

Tabela 26 – Coeficientes de ajuste da equação de *Nyvlt*

Parâmetro	Valor	Unidade
A_1	-94,08628	-
A_2	3575,33763	K
A_3	14,00164	-
R^2 (Pearson)	0,99995	-

Fonte: Autor (2021)

A Tabela 27 apresenta os valores trabalhados no cálculo da regressão da equação 129.

Tabela 27 - Parâmetros de ajuste da equação de *Nyvlt* (continua)

Temperatura T (°C)	Temperatura T (K)	$m_s\%$	$x_{s,sat,p}$ (BUBNIK, *et al.*, 1995)	$x_{s,sat,p}$ (NYVLT, *et al.*, 2001)
20	293	66,72	0,09543	0,09518
21	294	66,86	0,09600	0,09577
22	295	67,01	0,09658	0,09637
23	296	67,16	0,09718	0,09700
24	297	67,31	0,09779	0,09764
25	298	67,47	0,09842	0,09829
26	299	67,63	0,09906	0,09896
27	300	67,79	0,09972	0,09964
28	301	67,95	0,10040	0,10034
29	302	68,12	0,10109	0,10106
30	303	68,29	0,10180	0,10179
31	304	68,46	0,10253	0,10254
32	305	68,63	0,10327	0,10330
33	306	68,81	0,10403	0,10408
34	307	68,99	0,10481	0,10488
35	308	69,17	0,10560	0,10569
36	309	69,35	0,10642	0,10652
37	310	69,54	0,10725	0,10737
38	311	69,72	0,10810	0,10823
39	312	69,91	0,10897	0,10911
40	313	70,10	0,10986	0,11001
41	314	70,30	0,11076	0,11092
42	315	70,49	0,11169	0,11186
43	316	70,69	0,11263	0,11281
44	317	70,89	0,11360	0,11377
45	318	71,09	0,11458	0,11476
46	319	71,29	0,11559	0,11576
47	320	71,50	0,11661	0,11679
48	321	71,70	0,11766	0,11783
49	322	71,91	0,11872	0,11889
50	323	72,12	0,11981	0,11997
51	324	72,33	0,12091	0,12107
52	325	72,54	0,12204	0,12219
53	326	72,75	0,12319	0,12332
54	327	72,96	0,12436	0,12448
55	328	73,18	0,12556	0,12566

Fonte: Autor (2021)

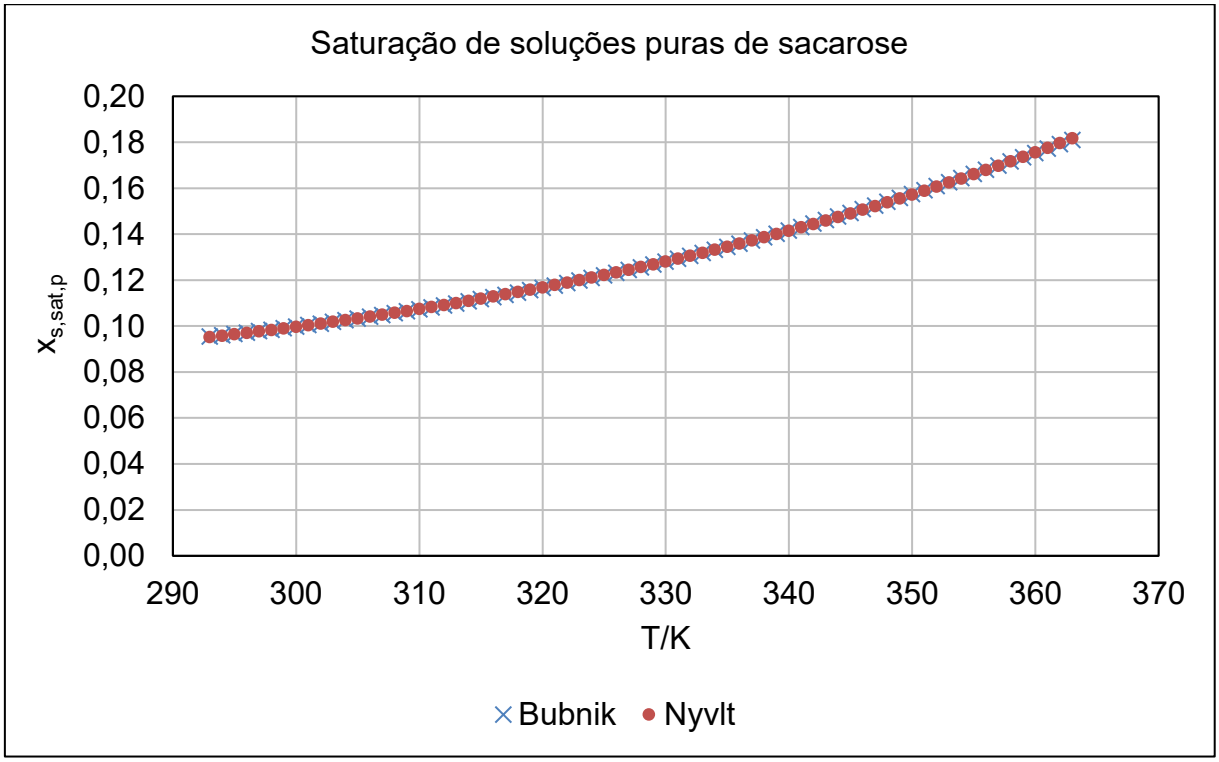
Tabela 27 – Parâmetros de ajuste da equação de *Nyvlt* (conclusão)

Temperatura T (°C)	Temperatura T (K)	$m_s\%$	$x_{s,sat,p}$ (BUBNIK, *et al.*, 1995)	$x_{s,sat,p}$ (NYVLT, *et al.*, 2001)
56	329	73,39	0,12677	0,12686
57	330	73,61	0,12801	0,12808
58	331	73,83	0,12926	0,12932
59	332	74,05	0,13054	0,13058
60	333	74,26	0,13185	0,13186
61	334	74,48	0,13317	0,13316
62	335	74,70	0,13452	0,13449
63	336	74,93	0,13589	0,13584
64	337	75,15	0,13728	0,13721
65	338	75,37	0,13870	0,13860
66	339	75,59	0,14014	0,14002
67	340	75,81	0,14160	0,14145
68	341	76,03	0,14308	0,14292
69	342	76,26	0,14459	0,14440
70	343	76,48	0,14612	0,14591
71	344	76,70	0,14767	0,14745
72	345	76,92	0,14925	0,14900
73	346	77,14	0,15084	0,15059
74	347	77,37	0,15246	0,15220
75	348	77,59	0,15410	0,15383
76	349	77,81	0,15577	0,15549
77	350	78,03	0,15745	0,15718
78	351	78,24	0,15916	0,15889
79	352	78,46	0,16088	0,16064
80	353	78,68	0,16263	0,16240
81	354	78,89	0,16439	0,16420
82	355	79,11	0,16617	0,16602
83	356	79,32	0,16798	0,16788
84	357	79,53	0,16980	0,16976
85	358	79,74	0,17163	0,17167
86	359	79,95	0,17348	0,17361
87	360	80,16	0,17535	0,17558
88	361	80,37	0,17723	0,17758
89	362	80,57	0,17913	0,17961
90	363	80,77	0,18104	0,18167

Fonte: Autor (2021)

A Figura 47 apresenta os dados obtidos da Tabela de solubilidade da sacarose em água, segundo Bubnik, Kadlec, Urban e Bruhns (1995) e os dados da regressão da equação da solubilidade de Nyvlt, Hostomsky e Giulietti (2001).

Figura 47 - Saturação de soluções puras de sacarose em água



Fonte: Autor (2021), adaptado parcialmente de BUBNIK, KADLEC, URBAN E BRUHNS (1995)

O valor do parâmetro N, na equação 133, foi calculado através de regressão no software *Origin*®. Os valores de $x_{s,sat,i}$ foram calculados a partir dos dados experimentais conhecidos dos respectivos valores da relação $m_{s/w,i,sat,k}$, obtidos nos ensaios de saturação das amostras de mel de cana a 40 °C, 50 °C e a 60 °C, para o conjunto de análises por polarimetria.

A Tabela 28 apresenta os valores do parâmetro N, da equação 133, calculados para as temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C, para os conjuntos de análises por polarimetria.

Tabela 28 - Coeficientes de ajuste da equação modificadora da equação de *Nyvlt*

Método de análise	Temperatura de saturação (°C)	Parâmetro N	Coef. de correlação de Pearson (R^2)
Polarimetria	40	-3,97003	0,53074
Polarimetria	50	-5,41262	0,53793
Polarimetria	60	-4,35253	0,63192

Fonte: Autor (2021)

As Tabelas 29, 30 e 31 apresentam os valores trabalhados no cálculo da regressão da equação 133, para as análises por polarimetria. Para o cálculo da fração molar, $x_{s,sat,i,k}$, foi considerada uma mistura binária entre água e sacarose, para uma dada pureza. A equação 134 foi usada nos cálculos.

$$x_{s,sat,i,k} = \frac{\frac{m_{s/w,i,sat,k}}{M_S}}{\frac{m_{s/w,i,sat,k}}{M_S} + \frac{1}{M_W}} \tag{134}$$

Onde:

M_s é a massa molecular da sacarose, ou $M_s = 342{,}3\ g$

M_w é a massa molecular da água, ou $M_w = 18{,}015\ g$

Tabela 29 - Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de *Nyvlt*, com saturação a 40 °C, para os ensaios com medição com polarimetria

Amostra	Pureza $q\%$	$m_{s/w,i,sat,k}$ (g/g)	$x_{s,sat,i,k}$ (experimental)	$x_{s,sat,p}$ (40 °C)	$x_{s,sat,i,k}$ (*Nyvlt* ajustado, eq.134)
40EC1A37X	48,8	3,95	0,17204	0,11001	0,137647
40EC1A30X	49,9	3,34	0,14953	0,11001	0,137041
40EC1A26X	52,8	2,99	0,13609	0,11001	0,135475
40EC1A22X	55,2	2,90	0,13237	0,11001	0,134183
40EC1A18X	58,4	2,66	0,12279	0,11001	0,132473
40EC1A18Y	58,4	2,66	0,12279	0,11001	0,132474
40EC1A14X	65,4	2,62	0,12102	0,11001	0,128686
40EC111X	66,2	2,49	0,11593	0,11001	0,128237
40EC108X	71,8	2,40	0,11230	0,11001	0,125229
40EC105X	81,5	2,45	0,11406	0,11001	0,119972
40EC104X	84,7	2,41	0,11256	0,11001	0,118278
40EC104Y	84,7	2,41	0,11259	0,11001	0,118266
40EC103X	87,9	2,38	0,11121	0,11001	0,116521
40EC103Y	87,9	2,38	0,11121	0,11001	0,116518
40EC102X	91,2	2,35	0,10987	0,11001	0,114756
40EC101X	94,5	2,31	0,10860	0,11001	0,112950

Fonte: Autor (2021)

Tabela 30 - Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de Nyvlt, com saturação a 50 °C, para os ensaios com medição com polarimetria

Amostra	Pureza $q\%$	$m_{s/w,i,sat,k}$ (g/g)	$x_{s,sat,i,k}$ (experimental)	$x_{s,sat,p}$ (50 °C)	$x_{s,sat,i,k}$ (*Nyvlt* ajustado, eq.134)
50EC1A37X	53,5	4,56	0,19347	0,11997	0,161156
50EC1A30X	55,7	4,29	0,18413	0,11997	0,159164
50EC1A26X	58,4	3,91	0,17057	0,11997	0,156807
50EC1A22X	59,8	3,39	0,15127	0,11997	0,155589
50EC1A18X	62,2	3,27	0,14673	0,11997	0,153400
50EC1A14X	67,2	2,69	0,12392	0,11997	0,149012
50EC1A14Y	67,2	2,69	0,12392	0,11997	0,149012
50EC111X	72,7	2,91	0,13278	0,11997	0,144107
50EC111Y	72,7	2,91	0,13278	0,11997	0,144107
50EC108X	76,5	2,71	0,12494	0,11997	0,140757
50EC105X	86,8	2,68	0,12346	0,11997	0,131614
50EC104X	90,7	2,80	0,12830	0,11997	0,128158
50EC103X	95,1	2,64	0,12187	0,11997	0,124332
50EC102X	97,8	2,64	0,12211	0,11997	0,121957
50EC102Y	97,8	2,64	0,12212	0,11997	0,121949

Fonte: Autor (2021)

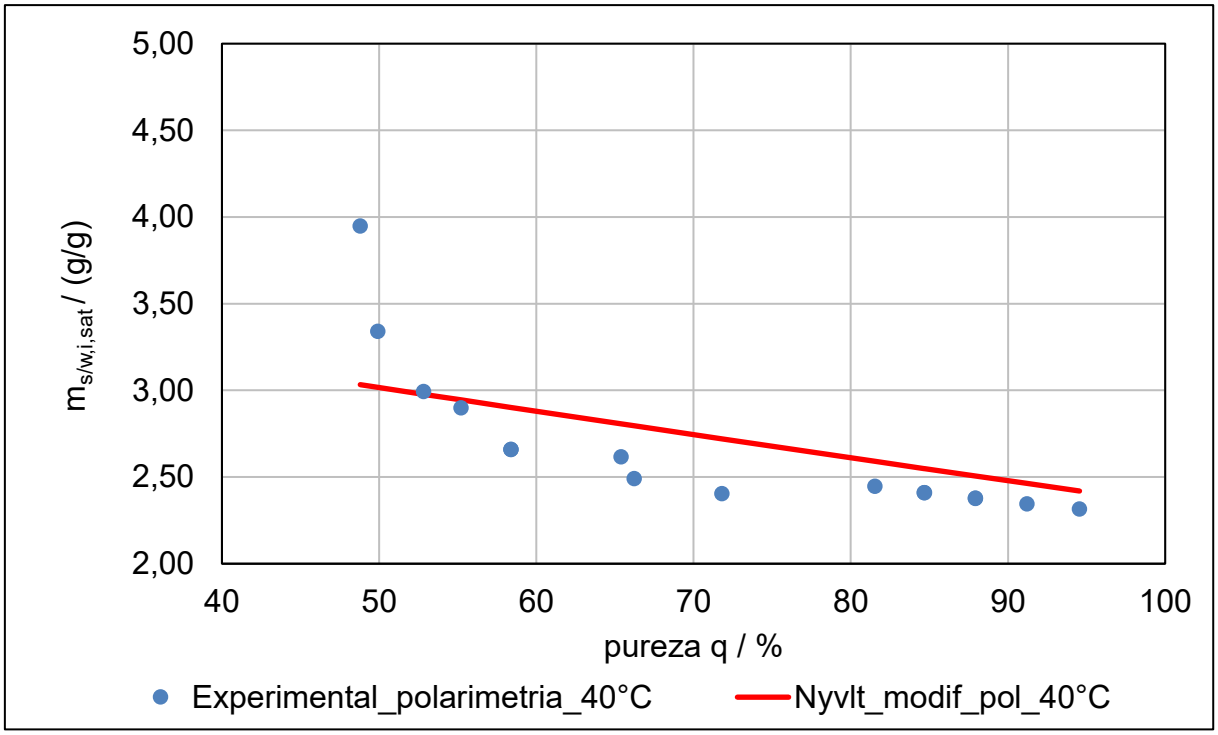
Tabela 31 - Parâmetros de ajuste da equação modificadora da equação de *Nyvlt*, com saturação a 60 °C, para os ensaios com medição com polarimetria

Amostra	Pureza $q\%$	$m_{s/w,i,sat,k}$ (g/g)	$x_{s,sat,i,k}$ (experimental)	$x_{s,sat,p}$ (60 °C)	$x_{s,sat,i,k}$ (*Nyvlt* ajustado, eq.134)
60EC1A37X	53,7	4,34	0,18611	0,13186	0,172220
60EC1A37Y	53,7	4,35	0,18622	0,13186	0,172187
60EC1A30X	56,0	4,11	0,17772	0,13186	0,170218
60EC1A30Y	56,4	3,94	0,17192	0,13186	0,169909
60EC1A26X	58,4	3,91	0,17053	0,13186	0,168148
60EC1A22X	60,4	3,87	0,16929	0,13186	0,166354
60EC1A18X	62,3	3,27	0,14676	0,13186	0,164768
60EC1A18Y	62,2	3,27	0,14674	0,13186	0,164776
60EC1A14X	68,7	3,24	0,14571	0,13186	0,159108
60EC111X	76,4	3,48	0,15475	0,13186	0,152465
60EC108X	80,1	3,20	0,14432	0,13186	0,149193
60EC108Y	80,6	3,13	0,14131	0,13186	0,148747
60EC105X	87,8	3,11	0,14080	0,13186	0,142474
60EC104X	92,8	3,11	0,14049	0,13186	0,138162
60EC103X	94,7	3,17	0,14296	0,13186	0,136504
60EC102X	99,1	3,23	0,14518	0,13186	0,132616

Fonte: Autor (2021)

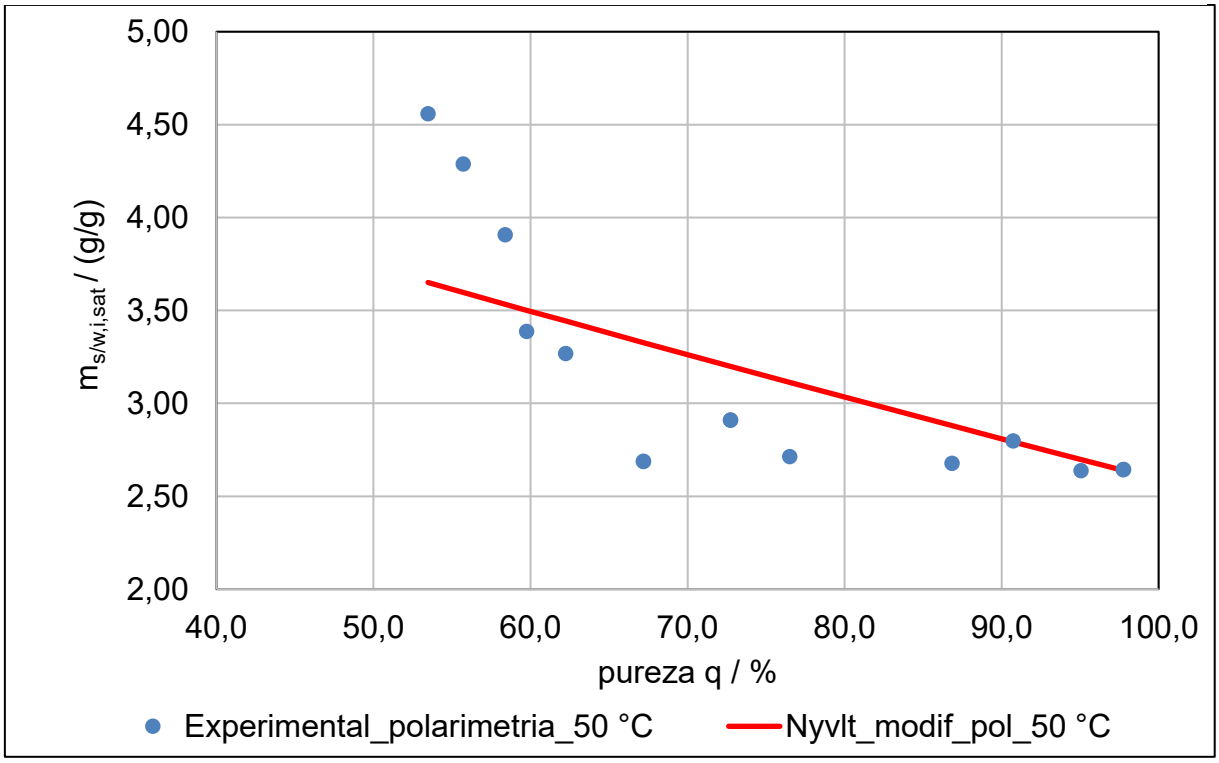
As Figuras 48, 49 e 50 apresentam os dados experimentais da solubilidade da sacarose em soluções impuras e saturadas, obtidos com a análise polarimétrica, em função da pureza da solução e da temperatura do ensaio de saturação. Apresentam também os valores correspondentes da solubilidade da sacarose em soluções impuras e saturadas, esperados pela equação da solubilidade de Nyvlt, ajustada conforme a equação 133.

Figura 48 - Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 40°C



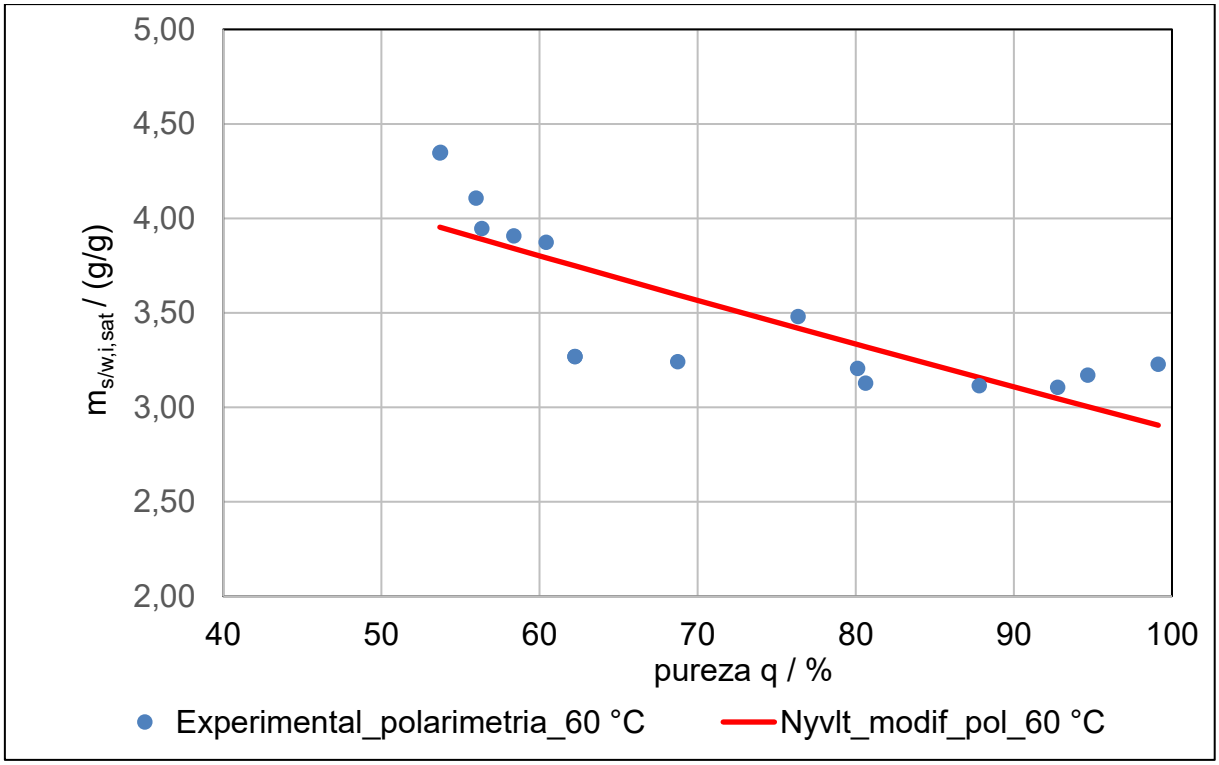
Fonte: Autor (2021)

Figura 49 - Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 50°C



Fonte: Autor (2021)

Figura 50 - Saturação de soluções impuras de sacarose em água (polarimetria) a 60°C



Fonte: Autor (2021)

A análise dos dados apresentados mostra uma correlação excelente entre a equação da solubilidade de Nyvlt e a Tabela de solubilidade da sacarose em água (BUBNIK; KADLEC; URBAN; BRUHNS, 1995), considerando que ambas tratam de soluções puras. Entretanto, no caso de soluções técnicas ou impuras de sacarose, a tentativa de ajuste da equação da solubilidade de *Nyvlt*, modificada por Crestani, Bernardo, Costa e Giulietti (2018) – equação 133, se mostra com muito baixa correlação, quando a pureza da solução cai abaixo de 70%. A quantidade e a qualidade das impurezas afetam a solubilidade da sacarose em água.

7 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO ESL DA SACAROSE EM SOLUÇÕES AQUOSAS IMPURAS ATRAVÉS DAS EQUAÇÕES UNIQUAC.

Procura-se aplicar a modelagem termodinâmica de equilíbrio entre fases, proposta por Abrams e Prausnitz (1975), com aspectos modificados por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) e também por Peres e Macedo (1996).

7.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE DA SACAROSE

O coeficiente de atividade da sacarose pode ser determinado através da somatória das parcelas combinatória (contribuição entrópica) e residual (contribuição das forças intermoleculares, as quais são responsáveis pela entalpia da mistura) da energia de Gibbs em excesso (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). A equação 135 apresenta o cálculo do coeficiente de atividade.

$$ln\gamma_s = ln\frac{\Phi_s}{x_s} + \left(\frac{z}{2}\right).q_s.ln\frac{\theta_s}{\Phi_s} + l_s - \frac{\Phi_s}{x_s}.\sum_j x_j.l_j - q_s.ln\left(\sum_j \theta_j.\tau_{ji}\right) + q_i - q_i.\sum_j\left(\frac{\theta_j.\tau_{ij}}{\sum_k \theta_k.\tau_{kj}}\right) \quad (135)$$

onde

$$l_j = \left(\frac{z}{2}\right).\left(r_j - q_j\right) - \left(r_j - 1\right) \quad (136)$$

$$\theta_i = \frac{q_i.x_i}{\sum_j q_i.x_i} \quad (137)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i.x_i}{\sum_j r_i.x_i} \quad (138)$$

sendo

$z = 10$; número de coordenação.

x a fração molar do composto.

r, q parâmetros estruturais para as diversas moléculas da solução.

O subscrito s corresponde à sacarose e os subscritos i e j, correspondem ambos aos compostos presentes na solução modelada, ou seja, água, frutose, glicose e sacarose.

Segundo Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987), tem-se ainda que:

$$\tau_{ji} = e^{\left(\frac{-a_{ji}}{T}\right)} \tag{139}$$

De acordo com Peres, Macedo (1996)

$$a_{ji} = a_{ji,1} + a_{ji,2}.(T - T_0) \tag{140}$$

onde

$a_{ji,1}$; $a_{ji,2}$ são coeficientes que descrevem a dependência do parâmetros de interação a_{ji}, com a temperatura.

T é a temperatura da mistura (K).

$T_0 = 298{,}15$ K

A Tabela 32 mostra os valores dos parâmetros estruturais para os compostos presentes na solução (PERES, MACEDO, 1996), lembrando que somente água, sacarose, glicose e frutose são os compostos que constituem a presente modelagem termodinâmica.

Tabela 32 - Parâmetros estruturais UNIQUAC

	q_i	r_i
Água	1,4000	0,9200
Glicose	7,9200	8,1528
Frutose	8,0040	8,1529
Sacarose	13,7640	14,5496

Fonte: Autor (2021), adaptado de PERES, MACEDO (1996)

A Tabela 33 apresenta a composição da impureza, em porcentual sobre a sua massa total de sólidos, estimando as participações da glicose e da frutose, com dados extraídos de Rein (2007).

Tabela 33 - Composição simplificada da impureza

	Participação %
Frutose	59,0 %
Glicose	41,0 %

Fonte: Autor (2021), adaptado de REIN (2007)

A Tabela 34 mostra os valores dos coeficientes dos parâmetros de interação para os compostos presentes na solução (PERES, MACEDO, 1996). Na primeira linha de cada composto, o valor de $a_{ji,1}$ e na segunda linha de cada composto, o valor de $a_{ji,2}$.

Tabela 34 - Parâmetros de interação binária para UNIQUAC

	j			
i	Glicose	Frutose	Sacarose	Água
Glicose	0	0	0	-68,6157
	0	0	0	-0,0690
Frutose	0	0	0	-28,2892
	0	0	0	1,7780
Sacarose	0	0	0	-89,3391
	0	0	0	0,3280
Água	96,5267	42,3676	118,9952	0
	0,2770	-2,2511	-0,3410	0

Fonte: Autor (2021), adaptado de PERES, MACEDO (1996)

7.2 PROCEDIMENTO DO CÁLCULO E RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

O equilíbrio sólido – líquido da sacarose na solução aquosa impura pode ser calculado tal como apresentado na equação 56. As propriedades físicas da sacarose, usadas na modelagem, encontram-se na Tabela 35 (TSAVAS, VOUSTAS, MOGOULAS, TASSIOS, 2004).

Tabela 35 - Propriedades físicas da sacarose

	ΔH_f (J.mol^{-1})	T_m (K)	ΔC_p (J.mol^{-1}.K^{-1})
Sacarose	40356,0	459,15	88,0

Fonte: Autor (2021), adaptado de TSAVAS, VOUSTAS, MOGOULAS, TASSIOS (2004)

Para os cálculos da modelagem termodinâmica foram utilizados os dados dos ensaios de saturação das amostras a 40 °C, a 50 °C e a 60 °C e medições com polarimetria, somente, uma vez que esta última é a técnica de medição amplamente utilizada no meio industrial. Para cada uma das amostras foi calculado o coeficiente de atividade correspondente da sacarose, através da equação 53, a qual rege o equilíbrio sólido – líquido. Com o conhecimento do coeficiente de atividade da sacarose para uma dada amostra, fez-se uso da ferramenta *Solver*, do software Microsoft Excel, estabelecendo o cálculo da fração mássica correspondente de sacarose na solução, $m_{s/w}$, segundo a equação do modelo para cálculo teórico (equação 135), tendo como meta o atendimento à seguinte restrição:

$$erro = \left(\gamma_{s,j,eq.53} - \gamma_{s,j,eq.100}\right)^2 \leq 1.10^{-5} \quad (141)$$

As Tabelas 36, 37 e 38 apresentam os resultados calculados para a solubilidade da sacarose em soluções aquosas e impuras, em cada uma das amostras analisadas por polarimetria e para cada uma das temperaturas dos ensaios de saturação.

Tabela 36 - Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 40 °C segundo UNIQUAC

40 °C	CÁLCULO UNIQUAC							CÁLCULO ESL (EQUAÇÃO 53)			
Amostra	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$x_{g,k}$	$x_{f,k}$	$x_{w,k}$	$\gamma_{s,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$\gamma_{s,k}$
40EC1A37X	1,4998	26,58	0,0529	0,1637	0,1138	0,6697	0,3275	3,9483	48,80	0,1281	0,3306
40EC1A30X	1,6056	32,39	0,0595	0,1393	0,0968	0,7044	0,2968	3,3408	49,92	0,1164	0,2936
40EC1A26X	1,6989	38,86	0,0659	0,1163	0,0808	0,7370	0,2684	2,9933	52,82	0,1106	0,2652
40EC1A22X	1,7521	42,70	0,0695	0,1045	0,0726	0,7533	0,2547	2,8988	55,22	0,1100	0,2516
40EC1A18X	1,8386	49,23	0,0752	0,0870	0,0604	0,7774	0,2355	2,6597	58,38	0,1053	0,2323
40EC1A18Y	1,8386	49,23	0,0752	0,0870	0,0604	0,7773	0,2355	2,6596	58,38	0,1053	0,2323
40EC1A14X	1,9535	58,53	0,0828	0,0658	0,0457	0,8056	0,2142	2,6160	65,40	0,1079	0,2110
40EC111X	1,9817	60,94	0,0847	0,0609	0,0423	0,8121	0,2095	2,4915	66,23	0,1042	0,2063
40EC108X	2,0290	68,25	0,0889	0,0464	0,0322	0,8325	0,1934	2,4038	71,80	0,1036	0,1966
40EC105X	2,1856	79,79	0,0983	0,0279	0,0194	0,8544	0,1810	2,4462	81,54	0,1088	0,1778
40EC104X	2,1793	83,33	0,0990	0,0222	0,0154	0,8633	0,1733	2,4101	84,68	0,1084	0,1765
40EC104Y	2,1795	83,35	0,0991	0,0222	0,0154	0,8633	0,1733	2,4107	84,70	0,1084	0,1765
40EC103X	2,2603	87,39	0,1033	0,0167	0,0116	0,8683	0,1724	2,3775	87,93	0,1081	0,1692
40EC103Y	2,2603	87,39	0,1033	0,0167	0,0116	0,8684	0,1724	2,3776	87,94	0,1081	0,1692
40EC102X	2,2485	90,86	0,1037	0,0117	0,0081	0,8764	0,1654	2,3452	91,20	0,1077	0,1685
40EC101X	2,3285	94,58	0,1079	0,0069	0,0048	0,8803	0,1653	2,3148	94,55	0,1073	0,1620

Fonte: Autor (2021)

Tabela 37 - Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 50 °C segundo UNIQUAC

50 °C	CÁLCULO UNIQUAC							CÁLCULO ESL (EQUAÇÃO 53)			
Amostra	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$x_{g,k}$	$x_{f,k}$	$x_{w,k}$	$\gamma_{s,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$\gamma_{s,k}$
50EC1A37X	1,9680	33,17	0,0691	0,1560	0,1084	0,6666	0,3539	4,5580	53,47	0,1466	0,3529
50EC1A30X	2,0162	37,17	0,0734	0,1390	0,0966	0,6911	0,3313	4,2883	55,72	0,1441	0,3323
50EC1A26X	2,1060	43,06	0,0798	0,1183	0,0822	0,7197	0,3064	3,9074	58,39	0,1386	0,3054
50EC1A22X	2,1868	48,96	0,0857	0,1002	0,0696	0,7445	0,2854	3,3866	59,76	0,1268	0,2844
50EC1A18X	2,2419	53,07	0,0897	0,0889	0,0618	0,7597	0,2728	3,2674	62,24	0,1255	0,2718
50EC1A14X	2,3887	64,54	0,1000	0,0616	0,0428	0,7955	0,2446	2,6877	67,19	0,1112	0,2436
50EC1A14Y	2,3887	64,54	0,1000	0,0616	0,0428	0,7955	0,2446	2,6877	67,19	0,1112	0,2436
50EC111X	2,4449	69,15	0,1040	0,0520	0,0361	0,8079	0,2354	2,9093	72,73	0,1213	0,2344
50EC111Y	2,4449	69,15	0,1040	0,0520	0,0361	0,8079	0,2354	2,9093	72,73	0,1213	0,2344
50EC108X	2,5025	75,04	0,1084	0,0404	0,0281	0,8230	0,2238	2,7129	76,52	0,1165	0,2248
50EC105X	2,6319	86,65	0,1175	0,0203	0,0141	0,8481	0,2064	2,6763	86,85	0,1193	0,2074
50EC104X	2,6715	90,36	0,1203	0,0144	0,0100	0,8553	0,2016	2,7966	90,75	0,1252	0,2026
50EC103X	2,7370	95,24	0,1245	0,0070	0,0048	0,8637	0,1968	2,6369	95,07	0,1205	0,1958
50EC102X	2,7640	97,85	0,1264	0,0031	0,0022	0,8684	0,1939	2,6430	97,76	0,1215	0,1929
50EC102Y	2,7641	97,86	0,1264	0,0031	0,0022	0,8684	0,1939	2,6433	97,76	0,1215	0,1929

Fonte: Autor (2021)

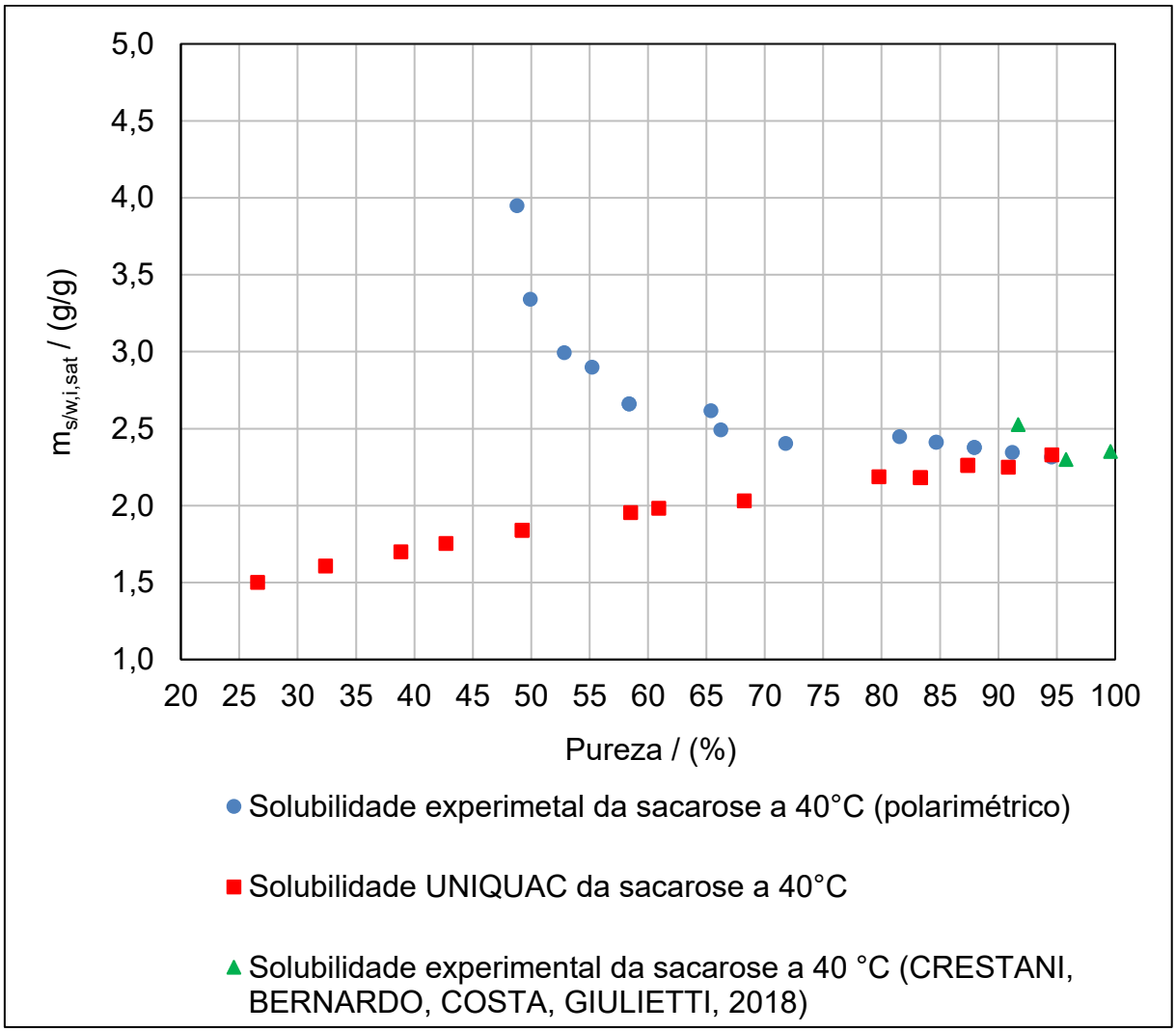
Tabela 38 - Cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa impura a 60 °C segundo UNIQUAC

60 °C	CÁLCULO UNIQUAC							CÁLCULO ESL (EQUAÇÃO 53)			
Amostra	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$x_{g,k}$	$x_{f,k}$	$x_{w,k}$	$\gamma_{s,k}$	$m_{s/w,i,sat,k}$	$q\%_k$	$x_{s,k}$	$\gamma_{s,k}$
60EC1A37X	2,5207	40,22	0,0880	0,1466	0,1019	0,6634	0,3831	4,3450	53,70	0,1427	0,1427
60EC1A37Y	2,5210	40,25	0,0881	0,1466	0,1018	0,6635	0,3830	4,3480	53,74	0,1428	0,1428
60EC1A30X	2,5630	44,27	0,0926	0,1306	0,0908	0,6860	0,3624	4,1066	56,00	0,1405	0,1405
60EC1A30Y	2,5937	45,91	0,0947	0,1250	0,0869	0,6934	0,3563	3,9447	56,35	0,1372	0,1372
60EC1A26X	2,6175	48,44	0,0973	0,1161	0,0807	0,7060	0,3448	3,9065	58,37	0,1386	0,1386
60EC1A22X	2,6642	51,24	0,1006	0,1073	0,0746	0,7174	0,3353	3,8721	60,43	0,1399	0,1399
60EC1A18X	2,7566	58,18	0,1080	0,0871	0,0605	0,7444	0,3124	3,2681	62,25	0,1256	0,1256
60EC1A18Y	2,7565	58,17	0,1080	0,0871	0,0605	0,7444	0,3124	3,2677	62,24	0,1255	0,1255
60EC1A14X	2,8596	65,99	0,1160	0,0670	0,0466	0,7705	0,2910	3,2408	68,74	0,1294	0,1294
60EC111X	2,9536	73,28	0,1231	0,0503	0,0350	0,7916	0,2743	3,4788	76,36	0,1419	0,1419
60EC108X	3,0281	79,20	0,1287	0,0379	0,0263	0,8071	0,2624	3,2047	80,12	0,1352	0,1352
60EC108Y	3,0269	80,12	0,1291	0,0359	0,0250	0,8101	0,2596	3,1268	80,63	0,1328	0,1328
60EC105X	3,1333	87,89	0,1365	0,0211	0,0147	0,8277	0,2471	3,1138	87,82	0,1358	0,1358
60EC104X	3,1958	92,96	0,1411	0,0120	0,0083	0,8386	0,2394	3,1058	92,77	0,1377	0,1377
60EC103X	3,2024	94,72	0,1421	0,0089	0,0062	0,8429	0,2357	3,1695	94,67	0,1408	0,1408
60EC102X	3,2538	99,14	0,1459	0,0014	0,0010	0,8517	0,2296	3,2271	99,13	0,1449	0,1449

Fonte: Autor (2021)

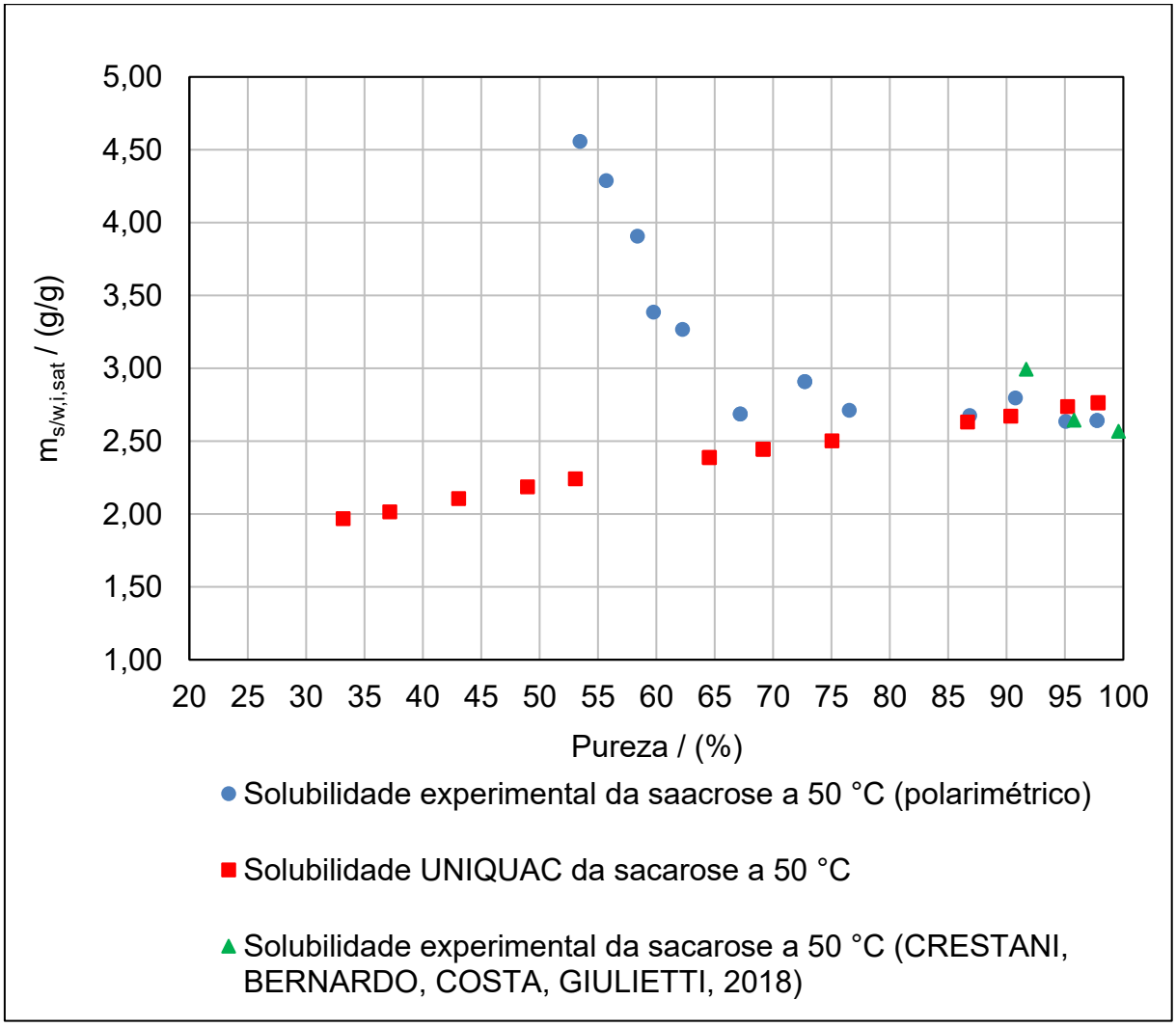
As Figuras 51, 52 e 53 apresentam os resultados gráficos da modelagem termodinâmica, correspondentes às Tabelas 36, 37 e 38, respectivamente.

Figura 51 - Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 40°C



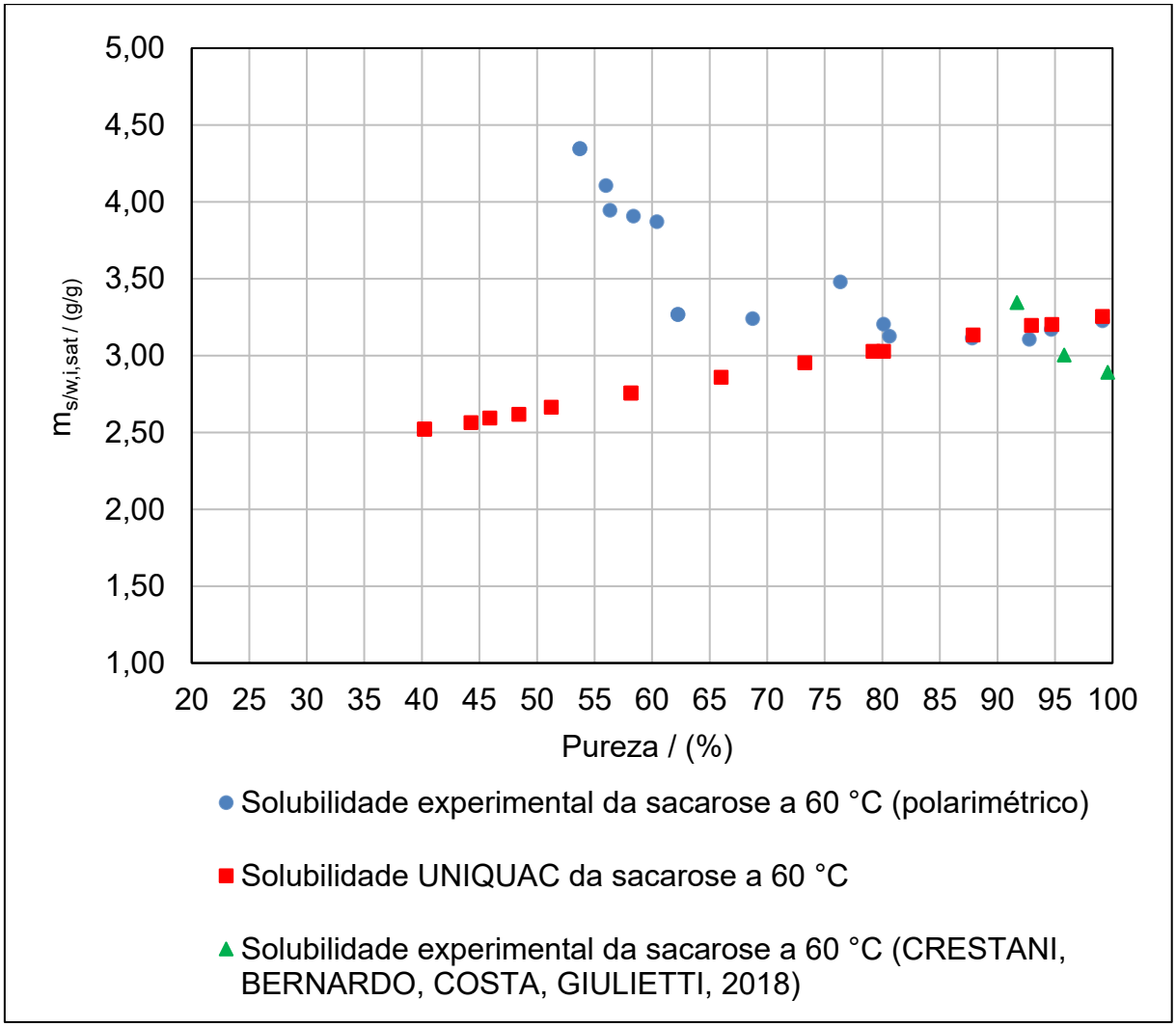
Fonte: Autor (2021)

Figura 52 - Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 50°C



Fonte: Autor (2021)

Figura 53 - Modelagem UNIQUAC e a solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras a 60°C



Fonte: Autor (2021)

Os gráficos apresentados mostram que a modelagem UNIQUAC proposta nesta dissertação não acompanha os dados experimentais de solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras. Enquanto o modelo estabelece somente uma competição dos solutos considerados com a quantidade de água disponível na solução, a prática sugere a existência de interatividade múltipla desses solutos entre si e com a água da solução.

Mostram-se ainda os dados de solubilidade da sacarose em soluções aquosas impuras, obtidos por Crestani, Bernardo, Costa, Giulietti, (2018), nas mesmas temperaturas dos ensaios desta dissertação, os quais apresentam coerência com as curvas experimentais correspondentes.

A modelagem UNIQUAC proposta não apresenta correlação com os dados experimentais obtidos nos ensaios de saturação, uma vez que considera somente a interatividade entre a glicose, a frutose e a sacarose, com a quantidade de água disponível na solução. Os dados experimentais, por sua vez, sugerem a existência de interatividade dos solutos entre si e com a água, o que levaria ao aumento da solubilidade da sacarose com o aumento da quantidade de impureza na solução. A caracterização detalhada da impureza e o conhecimento mais amplo das suas interações, mostram-se assim, muito importantes para a tentativa de construção de um modelo termodinâmico do equilíbrio sólido – líquido da sacarose em soluções aquosas impuras.

O conjunto das impurezas no melado da cana muda segundo a variedade e grau de maturação da cana-de-açúcar, segundo as condições climáticas e a natureza das operações de processamento industrial (CHEN, 2006). Embora não seja possível estabelecer uma análise típica da impureza no melado de cana, uma constituição aproximada pode ser apresentada. Segundo Chen (2006), a impureza no melado de cana é constituída de “cinzas”, na forma de compostos básicos de potássio (K_2O), calcio (CaO) e magnésio (MgO), compostos ácidos de enxofre (SO_3), cloro (Cl) e fosfato (P_2O_5) e ainda silício (SiO_2). A impureza contém ainda quantidades de glicose, frutose, gomas (na forma de dextrana), compostos nitrogenados, como proteínas e ainda ácidos orgânicos, como o ácido aconítico ($C_6H_6O_6$ – tricarboxílico) e o ácido oxálico ($C_2H_2O_4$ – dicarboxilico).

8 CONCLUSÃO E ESTUDOS FUTUROS

Os ensaios de saturação realizados em mel de cana mostram a possibilidade de determinação do coeficiente de saturação Y_{sat}, poderosa ferramenta para determinação da concentração da solução para a realização da semeadura, durante o processo industrial para a obtenção da sacarose cristalina. O conhecimento de Y_{sat} do mel de cana por concentrar por cristalização, assim como o conhecimento da sua pureza $q\%$, permitem a determinação da concentração do mel a ser alcançada por evaporação, para o momento da introdução da semente de cristalização, para uma dada supersaturação estabelecida.

O modelo proposto por Vavrinecz (1979) mostra-se adequado para o cálculo do coeficiente de saturação do mel da cana. Característica importante desse modelo, que o torna amplamente aplicável na indústria, é o agrupamento de todos os compostos distintos da sacarose, presentes na solução, como “não sacarose”.

Os resultados obtidos neste estudo aproximam-se daqueles já obtidos em estudos passados de solubilidade em melados de beterraba açucareira, mas divergem dos resultados antigos para o melado da cana-de-açúcar, atribuídos a Thieme, em 1928.

Embora as medições por polarimetria apresentem maiores valores na quantificação da fração mássica de sacarose e consequentemente da pureza da solução, isso não se configura um problema para o processo, sempre que a polarimetria seja usada em todas as etapas de medição. As medições por polarimetria realizadas nestes ensaios apresentam ainda desvios decorrentes da precisão da leitura no equipamento analógico utilizado.

Ainda que a cromatografia a líquido de alto desempenho HPLC, possa mostrar dados mais corretos, polissacarídeos presentes, tal como a dextrana, não foram caracterizados na coluna cromatográfica. Segundo Celso Caldas, (Central Analítica, Maceió, comunicação pessoal em 9 de junho de 2021), o peso molecular e o tamanho variável da dextrana na sua forma de um polissacarídeo, presente nos melados processados da cana, certamente atuará como um grande dificultador na sua caracterização em uma coluna cromatográfica, podendo levá-la a saturação, comprometendo a sua capacidade de avaliação da amostra. Assim, a cromatografia

a líquido pode não ser ainda o método mais adequado de medição da fração mássica de sacarose no mel da cana.

A modelagem matemática, testada a partir da equação de Nyvlt para a solubilidade, apresenta excelente correlação no caso de soluções puras de sacarose. No entanto, no caso de soluções impuras, usadas no processo industrial, a tentativa do uso da equação de Nyvlt, ajustada por Crestani, Bernardo, Costa e Giulietti (2018), assim como a modelagem termodinâmica da equação UNIQUAC, se mostram insatisfatórias com o modelo preditivo proposto, da solubilidade destas soluções. Parece razoável afirmar que a quantidade e a qualidade das impurezas, presentes nas soluções açucaradas da cana-de-açúcar, impõem a determinação empírica da curva de solubilidade da sacarose, ainda que seguindo a equação experimental de Vavrinecz.

Enfim, cada unidade industrial de produção pode elaborar ensaios semelhantes a este trabalho e determinar, para as suas condições agroindustriais, os coeficientes de saturação característicos. Ainda que as modelagens propostas mostraram-se pouco satisfatórias, propõe-se que a equação de Nyvlt, ajustada por Crestani, Bernardo, Costa e Giulietti (2018), seja testada no processo industrial, o qual apresenta uma faixa de pureza da solução açucarada entre 70% e 95%, uma vez que o ajuste apresentou mais correspondência com os dados experimentais nessa mesma faixa.

Mais estudos podem ser feitos com outras técnicas e instrumentos de medição, para uma caracterização mais detalhada da solução açucarada. O conhecimento dos grupos químicos e suas respectivas quantidades, presentes na solução, pode viabilizar a aplicação de modernos e sofisticados modelos termodinâmicos para a determinação da solubilidade da sacarose em soluções impuras.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, Denis S.; PRAUSNITZ, John M. Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **Aiche Journal**, Nova Iorque, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.

ALVES, Karla C. M.; CONDOTTA, Rodrigo; GIULIETTI, Marco. Solubility of Docosane in Heptane. **Journal Of Chemical Engineering Data**, Washington, v. 46, n. 6, p. 1516-1519, 10 set. 2001.

BOHN, K.; SCHICK, R.; SCHULT, W.; BARTHEL, D. Ermittlung der Übersättigung bei der Nachprodukt-Kühlungskristallisation. **Zuckerindustrie**: Sugar Industry, Berlim, n. 116, p. 967-971, 1991. Mensal.

BRASIL, Governo do. **Balança comercial consolidada e séries históricas**. 2021. Elaborado pelo Ministério da Economia. Disponível em: https://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/assuntos/comercio-exterior/estatisticas/balanca-comercial-brasileira-acumulado-do-ano. Acesso em: 30 ago. 2021.

BUBNIK, Z.; KADLEC, P. Sucrose solubility. In: MATHLOUTHI, M.; REISER, P. **Sucrose**: properties and applications. Berlim: Springer, 1995. Cap. 5. p. 101-125.

BUBNIK, Z.; KADLEC, P.; URBAN, D.; BRUHNS, M. **Sugar Technologists Manual**: chemical and physical data for sugar manufacturer and users. 8. ed. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens, 1995. 400 p.

CHEN, James C. P. **Manual del Azúcar de Caña**: para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. México, DF: Editorial Limusa S.A. de C.V., 2006. 1 v. Tradução de Carlos A. G. Ferrer.

COSSAIRT, George W. Crystallization. In: MCGINNIS, R. A. **Beet Sugar Technology**. 2. ed. Colorado: Beet Sugar Development Foundation, 1971. Cap. 12. p. 377-428.

COSTA, Caliane B. B.; GIULIETTI, Marco. **Introdução à cristalização**: princípios e aplicações. São Carlos: Edufscar, 2010. 91 p.

COSTA, Ideval Souza; ANDRADE, Fabio Ramos Dias de. Experimentos didáticos de cristalização. **Terrae Didática**, Campinas, v. 10, n. 2, p. 91-104, 2014.

CRESTANI, Carlos E.; BERNARDO, André; COSTA, Caliane B. B.; GIULIETTI, Marco. Experimental data and estimation of sucrose solubility in impure solutions. **Journal Of Food Engineering**, [*s. l*], v. 218, p. 14-23, 2018.

CRESTANI, Carlos Eduardo. **Cristalização da sacarose**: estudos experimentais, modelagem matemática e influência de impurezas. 2016. 298 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

CRIBARI, Isabela. **Cultura do açúcar**. Recife: Massangana, 2010. 180 p. Organizado por Fundação Joaquim Nabuco.

DEERR, Noël. **Cane Sugar**: a textbook on the agriculture of the sugar cane, the manufacture of cane sugar, and the analysis of sugar-house products. 2. ed. Londres: Norman Rodger, 1921. 1 v.

FERREIRA, Olga; BRIGNOLE, Esteban A.; MACEDO, Eugénia A. Phase equilibria in sugar solutions using the A-UNIFAC model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 42, p. 6212-6222, 2003.

FREW, John A. Optimal Control of Batch Raw Sugar Crystallization. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development**, Washington, v. 12, n. 4, p. 460-467, 1973.

GOEHLER, Maximilian. Brix. **Stab**: Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v. 38, n. 2, p. 26-27, 2019.

GRBIC, Jasna; MUCIBABIC, Rada Jevtic. Solubilitty of sucrose in technical sucrose solutions. **Sugar Industry**, Berlim, v. 136, n. 1, p. 30-34, jan. 2011. Mensal.

HONIG, Pieter. **Principios de Tecnología Azucarera**. Cidade do México: Companhia Editorial Continental S.A., 1969. 3 v. Tradução de Jose Luis Pampin Ranier.

HUGOT, Emile. **Manual da engenharia Açucareira**: volume ii. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1977. 2 v. Tradução de Irmtrud Miocque.

INTERNATIONAL COMMISSION FOR UNIFORM METHODS OF SUGAR ANALYSIS. **LIVRO DE MÉTODOS 2019**: ICUMSA Methods Book. 1 ed. Holanda: Verlag Dr. Albert Bartens, 2019. v. 1.

JEWETT, Joseph. **Nutsch Filter**. Titular: Us Patent Office. EUA n. 1661290. Depósito: 8 abr. 1927. Concessão: 6 mar. 1928.

LARSEN, Bent L.; RASMUSSEN, Peter; FREDENSLUND, Aage. A modified UNIFAC group – contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 26, p. 2274-2286, 1987.

LEWIS, Alison; SECKLER, Marcelo; KRAMER, Herman; VAN ROSMALEN, Gerda. **Industrial Crystallization**: fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. 323 p.

MAGON, A.; WURM, A.; SCHICK, C.; PANGLOLI, Ph.; ZIVANOVIC, S.; SKOTNICKI, M.; PYDA, M. Heat capacity and transition behavior of sucrose by standard, fast scanning, and temperature-modulated calorimetry. **Thermochimica Acta**, Amasterdã, v. 589, p. 183-196, 2014.

MANTELATTO, Paulo Eduardo. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. 235 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

MCGINTY, John; YAZDANPANAH, Nima; PRICE, Chris; HORST, Joop H Ter; SEFCIK, Jan. Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization. In: YAZDANPANAH, Nima; NAGY, Zoltan K. **The Handbook of Continuous Crystallization**. Londres: Royal Society of Chemistry, 2020. Cap. 1. p. 1-50.

MERHEB, Graciela de Amaral. **Estudo do processo de cristalização de sacarose a partir de soluções provenientes de cana-de-açúcar por resfriamento controlado**. 2009. 165 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MODENESI, Rui Lyrio. **A evolução dos encargos trabalhistas no Brasil**. 1972. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia, Instituto Brasileiro de Economia da Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1972. Disponível em: http://hdl.handle.net/10438/8647. Acesso em: 29 jul. 2021.

NORDSTRÖM, Frederik L; RASMUSON, Åke C. Determination of the activity of a molecular solute in saturated solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Amsterdã, v. 40, n. 12, p. 1684-1692, dez. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.06.016.

NYVLT, Jaroslav; HOSTOMSKY, Jiri; GIULIETTI, Marco. **Cristalização**. São Carlos: EDUFSCAR / IPT, 2001. 160 p.

OLBRICH, Hubert. **Zucker Museum**. Berlim: Druckhaus Henrich, 1989. 1 v.

PERES, Antonio M.; MACEDO, Eugenia A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified Uniquac model. **Fluid Phase Equilibria**, Amasterdã, n. 123, p. 71-95, 1996.

POEL, P. W. van Der; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar Technology**: beet and cane sugar manufacture. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens, 1998. 1118 p.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rüdiger N.; AZEVEDO, Edmundo Gomes de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1999. 1 v.

REIN, Peter. **Cane Sugar Engineering**. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens, 2007. 768p.

REINEFELD, E.; EMMERICH, A.; FANTAR, N.; GERLACH, M. Grundlagen zur verbesserung der Melasseerschöpfung. **Zuckerindustrie**: Sugar Industry, Berlim, n. 104, p. 599-608, 1979. Mensal.

ROZSA, Lajos. Sucrose solubility in impure cane sugar solutions. **International Sugar Journal**, Londres, v. 102, n. 1217, p. 230-235, 2000.

SCHICK, R. **Grundlagen der Kristallisation**. Berlim: T. U. Berlin / Berliner Zuckerinstitu, 1999. 33 p. Weiterbildung Könnern 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7. ed. India: McGraw Hill Education, 2010. 1 v. Adaptação de B. I. Bhatt.

SNYDER, C. F.; ISBELL, H. S.; DRYDEN, M. R.; HOLT, N. B. Optical Rotations, Refractive Indices, and Densities of Dextran Solutions. **Journal of Ressearch of The National Bureau of Standards**, Washington, v. 53, n. 3, p. 131-137, set. 1954. Bimensal.

SODJA-BOZIC, Jelka; OGRIN, Tomaz. **Polarimetry**. Josef Stefan Instutute, Slovenia. Disponível em: http://www.iiserpune.ac.in/~bhasbapat/phy221_files/SITechPolar.pdf. Acesso em: 2 abr. 2021.

THEISEN, K. -H.; GEYER, I. Microwave technology: a ubiquitous in line measurement instrument for density, total solids, concentration, especially br. **International Sugar Journal**, Londres, v. 109, p. 310-319, 2007. Mensal.

TRABALHISTA, Guia. **Guia da legislação trabalhista**. 2021. Disponível em: http://www.guiatrabalhista.com.br/tematicas/custostrabalhistas.htm. Acesso em: 29 jul. 2021.

TSAVAS, Panagiotis; VOUSTAS, Epaminondas; MAGOULAS, Kostis; TASSIOS, Dimitrios. Phase Equilibrium Calculations in Aqueous and Nonaqueous Mixtures of Sugars and Sugar Derivatives with a Group-Contribution Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, n. 43, p. 8391-8399, 2004.

UNICA. **UNICA**. 2021. Disponível em: https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/ Acesso em: 30 ago. 2021.

VAVRINECZ, Gabriel. The formation and composition of beet molasses: the equation for solubility. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdã, n. 6, p. 117-129, 1979.

WAGNEROWSKI, K.; DABROWSKA, D.; DABROWSKI, C. Probleme de Melasseerschöpfung. **Zeitschrift Für Die Zuckerindustrie**, Berlim, n. 12, p. 664-671, dez. 1962.

WITTENBERG, Arend. **Beitrag zur Optimierung der technischen Saccharosekristallisation**. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens, 2001. 1 v.

WUNSCH, Hansjoachim; AVRAM-WAGANOFF, Pedro. Technology transfer between beet and cane sugar industries: possibilities for energy savings including cogeneration. **Zuckerindustrie**: Sugar Industry, Berlim, v. 124, n. 6, p. 451-455, jun. 1999. Mensal.