Estudo da evolução da cor no processo de refinação de ramas de cana-de-açúcar

Joana Rita de Jesus Quaresma

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Alimentar

Orientadores: Professora Doutora Maria Isabel Nunes Januário

Engenheira Telma Paula Feliciano da Silva

Jurí:

Presidente: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Associada com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutor Vítor Manuel Delgado Alves, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Engenheira Telma Paula Feliciano da Silva, Process Department Manager na Sidul Açúcares, Unipessoal Lda.

2019

Agradecimentos

No final da realização da presente tese, ganha-se a consciência de que nada disto seria possível sem o apoio, paciência, carinho e compreensão de muitas pessoas, às quais não podia deixar de expressar o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha Orientadora Prof.ª Doutora Isabel Januário, pelo incentivo, carinho, apoio e disponibilidade que sempre demonstrou para me ajudar em tudo o que precisei ao longo deste ano.

Quero agradecer ao Engenheiro Sérgio Marques por toda a disponibilidade e pela oportunidade de estagiar e realizar a minha tese de mestrado na Sidul Açúcares.

À Engenheira Telma Silva e ao Engenheiro Joaquim Ribeiro um muito obrigado por todos os conhecimentos que me transmitiram, por todo o apoio e paciência.

Ao Engenheiro Filipe Baptista por todo o acompanhamento que me deu a nível laboratorial e ao Engenheiro Francisco Ferrão, por todo o auxílio na análise dos resultados. A todos os analistas do processo e da qualidade, um grande obrigado. Em especial gostava de agradecer à Adriana, à Cátia e ao Luís, por todos os conselhos, companheirismo e amizade.

À minha colega de estágio, Patrícia Costa, agradeço por todo o companheirismo e entreajuda. A Sidul para além de criar doces momentos criou também grandes amizades.

Estou ainda muito grata ao Julien Arnold, técnico da *AquaTECH*, por toda a compreensão, ajuda e conhecimento que me transmitiu sobre este produto. E ainda a todos os colaboradores da Sidul, que me ajudaram a andar para frente com o projeto ao nível industrial, OBRIGADA.

Aos meus amigos de Albergaria-a-Velha e Vila Real, aos da faculdade, Rui Ribeiro e Lúcia Alves e às minhas colegas de casa, em especial à Diane Marques, um obrigado do fundo do coração. Nestes dois anos, Lisboa tornou-se a minha segunda casa graças a vocês!

Aos meus pais, à minha avó, à minha madrinha e aos meus primos um obrigado do fundo do coração por tudo o que me proporcionaram, sem vocês nada disto seria possível. Obrigado por toda a paciência, compreensão e por todos os sacrifícios que tiveram de fazer para que pudesse acabar com sucesso mais uma etapa da minha vida.

Por último, mas não menos importante, um ENORME OBRIGADO ao meu namorado pois foi a pessoa que mais compreensão e paciência teve que ter ao longo desta minha jornada. Obrigado por todo o amor e carinho, motivação, conselhos, ajuda e por acreditares nos meus sonhos e estares sempre a meu lado.

Resumo

A cor da rama, matéria-prima nas refinarias de açúcar, é uma das características fundamentais; quando acentuada pode afetar o bom funcionamento deste tipo de indústria. A descoloração do licor, remoção dos compostos de cor que estão originalmente na rama da cana-de-açúcar e os que se formam durante o processo de refinação, é uma das fases mais importantes numa refinaria uma vez que no final se pretende produzir açúcar branco.

Nos últimos anos a refinaria SIDUL, onde se realizou o presente trabalho, recebeu ramas com intensidades de cores bastante elevadas, o que causou um aumento na cor do licor bruto e consequentemente do licor filtrado que segue para descoloração nas resinas. Uma vez que estas não foram dimensionadas para cores de entrada tão altas, a sua *performance* diminuiu. Como resultado a cor do licor branco aumentou, o que levou ao interesse pela procura de agentes descolorantes que pudessem melhorar estes parâmetros.

Numa primeira fase deste trabalho, estudou-se o desempenho de diferentes tipos de polímeros catiónicos, Amber (2009, 2006 e 2001 HMW), tendo o Amber 2001 HMW apresentado a melhor relação percentagem de descoloração/preço. Este produto foi de seguida utilizado nos estudos de descoloração a nível industrial, sendo verificado que esta aplicação era vantajosa, sob os pontos de vista tecnológico e económico, para cores de licor bruto a partir de 2000 UI.

Uma vez que a evaporação é a etapa após a descoloração em que pode ocorrer a formação de compostos de cor, sendo por isso importante minimizar esta ocorrência, foi ainda estudado o eventual aumento de cor do licor no evaporador com a variação da pressão do vapor de aquecimento (115 kPa, 120 kPa e 125 kPa). Contrariamente ao esperado, não houve elevação expressiva da temperatura do licor, resultando na ausência de um aumento significativo de cor.

Palavras-chave: Rama de açúcar, Descoloração, Compostos com cor, Amber 2001 HMW, Evaporação.

Abstract

The color of the raw sugar, raw material in the sugar refineries, is one of the fundamental characteristics; when accentuated may affect the proper functioning of this type of industry. The discoloration of the liquor, that is, the removal of the color compounds that are originally in the raw cane sugar and those formed during the refining process, is one of the most important phases in a refinery in order to produce white sugar.

In recent years, the SIDUL refinery, where the present work was carried out, received raw sugar with very high colors, which caused an increase in the color of the raw liquor and consequently of the filtered liquor that follows for discoloration in the resins. Since these were not designed for such high input colors, their performance declined. As a result the color of the white liquor increased, what caused an interest in the search of decolorizing agents that could improve these parameters.

The experimental work reported here began with the study at laboratory level of the performance of different types of cationic polymers Amber (2009, 2006 and 2001 HMW); the Amber 2001 HMW presented the best discoloration percentage / price ratio. This product was then evaluated in the discoloration at the industrial level and it was found that this application was advantageous from the technological and economic point of view for raw liquor colors from 2000 IU.

Since evaporation is the stage after discoloration where the formation of colored compounds may occur, the possible increase of liquor color in the evaporator with the variation of steam pressure (115 kPa, 120 kPa and 125 kPa) was also studied. Contrary to expectations, no significant increase of color has occurred.

Keywords: Raw sugar, Discoloration, Colorants, Amber 2001 HMW, Evaporation.

Índice Geral

Agradecimentos i
Resumo ii
Abstract iii
Índice de Figuras v
Índice de Tabelas vii
Lista de Abreviaturas viii
1 Introdução 1
1.1 Enquadramento geral e Objetivos 1
1.2 Breve descrição da Refinaria de Açúcar Sidul 3
2 Revisão Bibliográfica 5
2.1 Cana-de- açúcar e seu Processamento 5
2.2 Compostos com Cor na Rama de cana-de-açúcar 11
2.3 Processo de Refinação 16
2.4 Remoção de Cor no Processo de Refinação 27
2.5 Produto Acabado 32
3 Procedimento Experimental 34
3.1 Estudo da Eficiência de remoção de cor com a utilização de um Agente descolorante 34
3.2 Avaliação do Impacto na Cor do Aumento da Pressão de Vapor no Evaporador 38
3.3 Análises Laboratoriais 39
4 Resultados e Discussão 41
4.1 Avaliação da eficiência descolorante do Amber 41
4.2 Análise custo-benefício 47
4.3 Evolução da cor no Evaporador 49
5 Conclusões 52
6 Referências Bibliográficas 54
7 Anexos 58
Anexo A- Protocolo laboratorial da Determinação do Brix 59
Anexo B- Protocolo laboratorial da Determinação do pH 62
Anexo C- Protocolo laboratorial da Avaliação da Cor 64
Anexo D- Análise Estatística dos Resultados de Descoloração, com e sem Amber, a nível do Processo 73
Anexo E- Efeito da cor do licor bruto na % de Descoloração 76
Anexo F- Análise Estatística dos Resultados de Descoloração, com e sem âmbar, a nível do Processo, para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI 77

Índice de Figuras

Figura 1- Vista aérea das Instalações fabris da Sidul Açúcares 3
Figura 2- Reação de condensação e formação da molécula de sacarose. 6
Figura 3- Esquema do processo de produção da Rama. 8
Figura 4 - Esquema representativo do processo de refinação realizado na Sidul. 17
Figura 5- Processo de regeneração de resinas com salmoura 22
Figura 6- Esquema do sistema de regeneração *down-flow* e entrada em *backwash* da água e do ar nas células. 22
Figura 7- Evaporador de Placas, idêntico ao utilizado pela Sidul 24
Figura 8- Modo de interação do *Talofloc* com as moléculas com cor 29
Figura 9- Reação de formação da poliamina 30
Figura 10 - Reação de formação do poliDADMAC 31
Figura 11 - Comparação da percentagem de descoloração do Carvão Ativado com o Amber 34
Figura 12- Diferentes tipos e concentrações de Amber utilizados 35
Figura 13- Esquema do processo de Carbonatação da Sidul com indicação (a tracejado) do tanque onde foi incorporado o Amber 36
Figura 14- *Layout* do processo de incorporação do Amber (tanque IBC, bomba e mangueiras) 37
Figura 15- Amostras dos licores recolhidos ao longo do processo 37
Figura 16 - Esquema do equipamento de Evaporação da Sidul com a localização (a tracejado) dos pontos de amostragem. 38
Figura 17- Refratómetro Rudolph J57HA Automatic 39
Figura 18- Aparelho medidor de pH (*Metrohm 632 pH-meter*) e Agitador Magnético 39
Figura 19- Espectrofotómetro Hitachiu-2001 40
Figura 20 -Percentagem de descoloração de cada um dos produtos Amber para cada uma das concentrações (ppm) aplicadas ao licor carbonatado. 41
Figura 21 - Cartas de controlo das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, considerando-se todos os resultados. 44
Figura 22- Teste de hipóteses das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, considerando-se todos os resultados. 45
Figura 23 - Teste de hipóteses das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, para valores de cor de Licor Bruto ≥2000 UI. 46
Figura 24- Evaporação água (t/h) e a Eficiência do evaporador (tH_2O evaporada/ tvapor) 49
Figura 25- Temperatura em cada efeito do evaporador consoante as diferentes pressões de vapor 50
Figura 26- Evolução da cor do licor ao longo do Evaporador. 50
Figura 27 - Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração da Carbonatação para todos os resultados obtidos. 73
Figura 28- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração das Resinas para todos os resultados obtidos. 74

Figura 29- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração Total para todos os resultados obtidos. 75
Figura 30- (1) Relação entre a % de Descoloração da Carbonatação e a cor do Licor Bruto; (2) Relação entre a % de Descoloração Total e a cor do Licor Bruto. 76
Figura 31- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração da Carbonatação para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI. 77
Figura 32- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração das Resinas para os valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI. 78
Figura 33- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração Total para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI. 78

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Valor indicador (IV) dos diferentes compostos com cor no açúcar. 12
Tabela 2 - Origem dos compostos de cor do açúcar. 13
Tabela 3- Integração dos compostos com cor nos cristais de rama de açúcar. 15
Tabela 4- Resumo com a média dos resultados obtidos com a aplicação de Amber 2001 HMW (75ppm) no licor carbonatado, a nível do processo. 43
Tabela 5- Análise custo-benefício para a utilização do Amber em licor bruto com cor de 2000 UI .. 47
Tabela 6- Análise custo-benefício para o incremento no uso de resinas em licor bruto com cor de 2000 UI 48

Lista de Abreviaturas

ANOVA- Análise de variância

CIP- *Clean in Place*

DVB- Divinilbenzeno

EF- Açúcar granulado extrafino

EG - Açúcar granulado extragrosso

FDA - *Food and Drug Administration*

G - Açúcar granulado

GB - Açúcar granulado branco

GE - Açúcar granulado especial

GF - Açúcar granulado fino

GG - Açúcar granulado grosso

HADP - Produtos da degradação alcalina das hexoses (*Hexose alcaline degradation products)*

HMM - Elevada massa molecular (*High molecular mass*)

IBC - Tanque de armazenamento intermédio (*Intermediate Bulk Container*)

ICUMSA - *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*

IFS- *International Food Standard*

ISO- *International Organization for Standardization*

I.V. - Valor indicador (*Indicator Value*)

HMF- Hidroximetilfurfural

LMM - Baixa massa molecular (*Low molecular mass*)

MMM - Média massa molecular (*Medium molecular mass)*

ppm - partes por milhão

PPO – Polifenoloxidase (*Poliphenoloxidase*)

UE - União Europeia

UI - Unidades de cor ICUMSA

UV - Ultra violeta

VHMM - Muito elevada massa molecular (*Very high molecular mass*)

º Brix- Grau Brix

1 Introdução

1.1 Enquadramento geral e Objetivos

O trabalho de dissertação aqui apresentado resulta de um estágio empresarial realizado na empresa Sidul Açúcares, Unipessoal Lda. A realização deste estágio foi bastante importante pois permitiu compreender e vivenciar o mundo do trabalho no setor alimentar.

Na maioria das indústrias a qualidade da matéria-prima é um dos fatores cruciais para o bom funcionamento da empresa e é fundamental para se obter no final um produto de elevada qualidade. Para uma refinaria a qualidade da matéria-prima, a rama, muda consoante a qualidade da cana-de-açúcar que lhe dá origem e com as condições de processamento nas açucareiras. Contudo, independentemente disso, a qualidade do açúcar refinado tem que estar de acordo com a legislação (Decreto-Lei n.º 290/2003) e tem que ir ao encontro dos requisitos do cliente.

Consequentemente, quando a rama recebida pela refinaria apresenta uma cor muito elevada, faz com que seja necessário tomar medidas ao nível do processo, para que no final o açúcar obtido esteja dentro das especificações. Esta foi uma das razões pelas quais a Sidul propôs um tema de estágio ligado à área do processo.

Este tema surgiu pois numa refinaria é a União Europeia que define quais são os países onde se pode comprar a matéria-prima, o que se traduz na compra de matéria-prima de qualidade bastante variável. Para além disso, a empresa utilizava o hidrossulfito de sódio ($Na_2S_2O_4$) como agente descolorante durante a cristalização, contudo apesar das quantidades utilizadas serem inferiores ao teor máximo autorizado, a empresa achou por bem, dado tratar-se de um produto alergénico, eliminar a sua utilização.

Tornou-se então um desafio para a empresa, arranjar um agente descolorante que pudesse ser utilizado sempre que recebiam matéria-prima com uma percentagem de cor muito elevada e que não tivesse contraindicações para a saúde do consumidor.

Foi neste contexto que surgiu a proposta para o desenvolvimento do presente trabalho em que fundamentalmente se pretendeu avaliar a ação de remoção de cor de vários agentes descolorantes no processo de refinação.

Por outro lado, a fase de evaporação, sendo posterior à etapa de descoloração, é bastante importante no que diz respeito à possibilidade do aumento de cor no processo, pois são aí aplicadas temperaturas muito elevadas. Uma vez que a utilização dos agentes descolorantes visa remover os compostos de cor, pretende-se que após a sua incorporação não haja a sua formação de novo, nomeadamente relacionada com a elevação da pressão do vapor de aquecimento no evaporador vs. eficiência de funcionamento deste equipamento. Daí que o

estudo deste último especto tenha sido também abordado neste trabalho, uma vez que está ligado ao tema da evolução de cor no processo de refinação do açúcar.

Em resultado do acima referido, os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

Objetivo principal:

- Remover a cor no processo de refinação pela utilização de agentes descolorantes.

Objetivos específicos:

- Estudo à escala laboratorial de vários agentes descolorantes e seleção do mais adequado;
- Aplicação à escala industrial do produto selecionado, avaliação do seu desempenho e análise custo-benefício;
- Estudo do impacto do aumento da pressão de vapor usada na evaporação sobre a cor do licor.

1.2 Breve descrição da Refinaria de Açúcar Sidul

A Sidul Açúcares Unipessoal, Lda., uma grande empresa localizada em Santa Iria de Azóia (**figura 1)**, foi onde se efetuou o trabalho experimental que está na base da presente dissertação de mestrado.

Figura 1- Vista aérea das Instalações fabris da Sidul Açúcares.
(imagem adaptada de https://www.sidul.pt/article/empresa)

A história da empresa inicia-se em 1890, ano em que foi fundada em Lisboa a primeira refinaria, "Companhia do Assucar de Moçambique". Em 1909, o rei D. Manuel II e o seu tio, príncipe D. Afonso inauguraram oficialmente a Refinaria Colonial, em Alcântara. Esta apresentava uma capacidade anual de produção de cerca de 20 000 toneladas e era maioritariamente produzido açúcar branco e amarelo. No ano de 1950, a Refinaria Colonial passou a designar-se SIDUL (Sociedade Industrial do Ultramar, SA) (Sidul, 2018).

Nos anos 60, a indústria de refinação de açúcar em Portugal sofreu bastantes alterações o que levou a que as pequenas refinarias se unissem e nascesse a SORES (Sociedade de Refinadores de Santa Iria, SA), sedeada em Santa Iria de Azóia. Passados 3 anos, após a fusão, a SORES apresentou uma capacidade de produção de aproximadamente 260 toneladas por dia o que levou a que tivesse capacidade de colocar no mercado o açúcar que produziam (Sidul, 2018).

Nos anos 90, ocorreu a fusão entre as duas empresas (SIDUL+SORES), passando toda a atividade de refinação para Santa Iria de Azóia, onde ainda hoje se mantém. Em 2010, a empresa foi comprada pela Companhia Americana de Refinarias de Açúcar (American Sugar Refining Company - ASR), continuando a ser conhecida como Sidul Açúcares e mantendo as marcas que a caracterizam – Sidul e Sores (Sidul, 2018).

A Sidul Açúcares é a maior refinaria nacional de açúcar, apresentando um volume de negócio de cerca de 156 milhões de euros. A empresa apresenta uma produção nominal anual de aproximadamente 200 mil toneladas, onde cerca de 90% desta se destina ao mercado Nacional e Espanhol (Sidul, 2018).

A qualidade do açúcar refinado pela empresa, o rigoroso cumprimento das normas e processos internacionais, o seu *know-how* e o seu compromisso em garantir a qualidade e segurança alimentar, levou a que se tornasse uma empresa com prestígio, sendo ainda hoje considerada como uma marca de referência. A empresa considera que o desenvolvimento sustentável deve ser realizado em simultâneo com as melhores práticas ambientais e que a qualidade é uma ferramenta essencial para alcançar o sucesso, para isso a empresa adquiriu em 1997 a Certificação da Qualidade ISO 9001 e em 2011, até ao presente ano, a Certificação da IFS (International Food Standard) (Sidul, 2018).

Os ideais da empresa referidos anteriormente fizeram com que conseguissem criar relações duradouras com os clientes e consequentemente alargar e adaptar o seu *portfolio* de produtos aos requisitos e necessidades destes. Desta forma, o açúcar refinado produzido pela empresa é utilizado numa diversidade de indústrias e no fabrico de produtos alimentares, como é o caso dos produtos de confeitaria e padaria, compotas, chocolates, gelados, refrigerantes, produtos lácteos e de produtos farmacêuticos (Sidul, 2018).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cana-de- açúcar e seu Processamento

2.1.1 Breve caracterização do Açúcar e da Cana-de-açúcar

Açúcar, nome comumente dado à sacarose, é definido como um hidrato de carbono "doce", que quando se encontra no seu estado puro apresenta cor branca (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

A sacarose é o produto resultante da fotossíntese que ocorre nas folhas de todas as plantas. As células clorofilinas utilizam a energia solar, o CO_2 e a água do solo para formar sacarose, sendo esta preferencialmente armazenada no caule e nas raízes (Sidul, 2010). Este é um processo mais eficiente em gramíneas do género *Saccharum*, como é o caso da cana-de-açúcar (Sidul, 2010; Clarke e Godshall, 1988).

Na cana-de-açúcar os dois principais constituintes, são a celulose na fibra e a sacarose na fração líquida da cana, sendo ambos compostos por açúcares simples (Clarke e Godshall, 1988). A celulose é constituída por unidades de glucose e a sacarose por uma unidade de frutose (levulose) e outra de glucose (dextrose) (Chen e Chou, 1993).

Os hidratos de carbono são compostos por elementos de carbono, hidrogénio e oxigénio e são classificados como monossacarídeos, ex. frutose e glucose, quando não podem ser hidrolisados, por ácidos ou enzimas, em moléculas mais simples. Os monossacarídeos designam-se aldoses (ex. glucose) se possuírem o grupo funcional aldeído ou são denominados como cetoses (ex. frutose) se possuírem o grupo funcional cetona (Baikow, 1982) (Chen e Chou, 1993).

A sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ **(figura 2)**, é um dissacarídeo que resulta da condensação dos monossacarídeos glucose e frutose (ambos com a fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$). Por outro lado, a sacarose pode sofrer hidrólise, e dá origem a uma molécula de glucose e uma molécula de frutose, usualmente designados como açúcar invertido. Esta inversão pode ocorrer pelo aquecimento de soluções de sacarose na presença de ácidos ou por ação enzimática (Baikow, 1982).

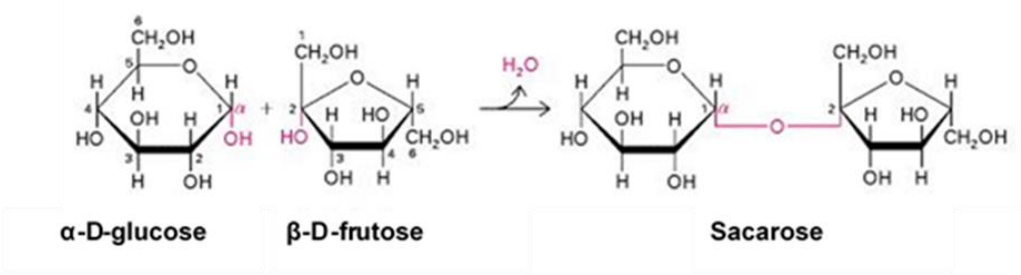


Figura 2- Reação de condensação e formação da molécula de sacarose.
(adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAhWIIAG/trabalho-1-quimica-organica-sacarose)

O mais antigo registo referente à cana-de-açúcar foi encontrado na India e remonta aos anos de 1400-1000 A.C.. No entanto, após inúmeros estudos e investigações definiu-se a Nova Guiné como a região de origem da espécie *Saccharum officinarum* L., considerada a cana nobre. Atualmente, as variedades de cana-de-açúcar cultivadas são híbridos complexos resultantes do melhoramento genético daquela espécie com outras espécies do género *Saccharum*, apresentando maiores quantidades de açúcar e de fibra (Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

A cana-de-açúcar desenvolve-se preferencialmente em climas tropicais e subtropicais, podendo atingir os 6 m de altura e 3 a 8 cm de diâmetro, sendo colhida durante os meses mais secos de cada hemisfério, ao fim de cerca de 12 meses (Chen e Chou, 1993; Sidul, 2010). A sua composição química é influenciada por vários fatores internos e externos, incluindo a variedade, a idade da cana, as condições em que a cana é cultivada, o tipo de solo, os fertilizantes utilizados e as pragas e doenças (Clarke e Godshall, 1988).

No momento da colheita da cana, o corte é feito junto à raiz, pois apesar do açúcar se encontrar distribuído por todo o caule, é na sua parte inferior que existe uma maior concentração. Depois do corte da cana o que resta da planta é deixado no solo, para emitir novos caules e crescer até ao ano seguinte, repetindo-se este procedimento por um período de 7 anos (Sidul, 2010; Chen e Chou, 1993).

A cana-de-açúcar depois de colhida não pode ser armazenada, pois a partir desse momento e independentemente da qualidade da cana, o processo de deterioração inicia-se. A deterioração pode ocorrer quer antes da colheita, devido a doenças, pragas ou danos causados pelo clima, quer por processos enzimáticos, químicos e microbianos após o corte (Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

Na deterioração enzimática, a enzima invertase que ocorre naturalmente na cana, converte a sacarose em açúcar invertido (glucose e frutose), diminuindo a sua pureza.

A deterioração química engloba a inversão causada pelas condições ácidas, que aumentam à medida que a cana envelhece, e ainda a inversão causada como efeito colateral do crescimento microbiano. Os produtos da inversão com o passar do tempo levam à formação de ácidos e compostos com cor (Chen e Chou, 1993).

A deterioração microbiana é causada essencialmente pela bactéria *Leuconostoc mesenteroides*. Embora muitos outros tipos de bactérias se desenvolvam na cana danificada, esta estimula a formação de dextrana. Além de representar uma perda de sacarose, a dextrana traz problemas ao nível do processo, nomeadamente o aumento da viscosidade, dificuldades de filtração e baixos rendimentos. O intervalo que vai desde o corte da cana até à sua moenda é o período no qual os níveis de dextrana aumentam de forma mais acentuada (Chen e Chou, 1993).

É então muito importante que a colheita e o processamento da cana sejam processos feitos tão próximo no tempo quanto possível de forma a produzir um produto passível de ser armazenado, a rama de açúcar (Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

2.1.2 Processo de produção de Rama de açúcar

O açúcar até chegar à forma que o conhecemos, açúcar de mesa, tem que passar por duas etapas distintas. Numa primeira fase extrair o sumo da cana-de-açúcar (guarapa) e transformá-lo em rama (94-98% sacarose), em açucareiras, ou seja, fábricas que estão situadas nas áreas de cultivo da cana. Numa segunda fase, e em geral em outra unidade industrial, refinar a rama para se obter açúcar branco (99,9% sacarose) ou outros tipos de açúcar comercial (ex. açúcar amarelo) (Clarke e Godshall, 1988). Neste subcapítulo será feita uma breve descrição desta primeira fase do processo de forma a perceber como se obtém a matéria-prima das refinarias, a Rama **(figura 3)**.

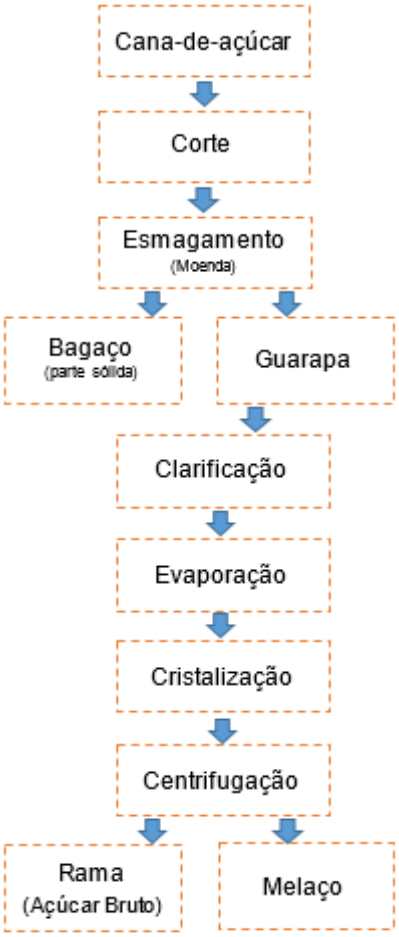


Figura 3- Esquema do processo de produção da Rama.
(adaptado de https://www.sidul.pt/o-acucar/como-se-fabrica)

A cana, que apresenta na sua constituição 73-76% água e 24-27% de sólidos dos quais 11-16% são fibras e 10-16% são sólidos solúveis, é colhida e posteriormente esmagada para extrair a guarapa (fração líquida contendo sacarose) e separar o bagaço. O bagaço contém o açúcar que não foi extraído, as fibras da cana e 45-55% de água. Este subproduto é utilizado como combustível na açucareira e na fabricação de papel (Baikow, 1982; Sidul, 2010). Os sólidos solúveis presentes na fração líquida, por ordem de abundância, são a sacarose, a glucose e frutose, os minerais, os ácidos orgânicos (aminoácidos e ácidos carboxílicos), o não-açúcar orgânico (ceras, amido, proteína, gorduras e fosfatídeos) e os constituintes minoritários (Clarke e Godshall, 1988; Wojtczak *et al*., 2013).

Após a obtenção da guarapa esta sofre um processo de clarificação por aquecimento e adição de cal, a qual vai neutralizar o pH naturalmente ácido do líquido que contém também a enzima invertase. Estes fatores contribuem para a hidrólise da sacarose e por esse motivo é necessário proceder à sua eliminação (Clarke e Godshall, 1988). Seguidamente, a guarapa clarificada, que apresenta aproximadamente 85% de água, sofre um processo de evaporação, em evaporadores de múltiplo-efeito, de forma a obter-se um xarope com cerca de 65% de sólidos e 35% água (Chen e Chou, 1993).

Posteriormente, o xarope é transferido para o equipamento de cristalização, onde continua a ser concentrado sob vácuo, possibilitando a utilização de temperaturas mais baixas e minimizando as perdas de sacarose, até atingir o estado de sobressaturação. Nesta fase, são introduzidos microcristais como núcleos de cristalização que vão permitir a formação e o crescimento dos cristais até ao tamanho desejado. A mistura obtida, de cristais com xarope concentrado, é designada como “massa cozida” (Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

Por fim, de forma a separar os cristais de sacarose do xarope concentrado, a “massa cozida” sofre uma centrifugação, onde os cristais ficam retidos no cesto perfurado da centrífuga e o xarope é removido devido à força centrifuga exercida, dando origem ao melaço. Os cristais obtidos são depois armazenados em silos, obtendo-se assim a rama, que constitui a matéria-prima das refinarias de açúcar (Baikow, 1982; Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

Em termos técnicos, 1 tonelada de cana-de-açúcar resulta em cerca de 100 kg de rama (Sidul, 2010).

2.1.2.1 Composição da Rama de cana-de-açúcar

A qualidade da rama, que afeta o processo e o rendimento da refinaria, está relacionada com a sua composição química e com as suas características físicas (Baikow, 1982).

Os compostos que podem estar presentes na rama e que mais afetam a refinação são o amido e a cinza. A elevada quantidade de amido é indesejável pois a degradação destas moléculas é bastante difícil, afetando negativamente a filtração. Em consequência disto, a eficiência de filtração da refinaria diminui sendo necessária a utilização de auxiliares de filtração que tornam o processo menos económico. Por outro lado, a elevada quantidade de cinza é uma desvantagem para o processo pois requer uma maior capacidade de descoloração quer por adsorção, quer por troca iónica (Baikow, 1982).

As características físicas, como a aglomeração dos cristais da rama, a sua forma e tamanho e o seu teor de humidade são fatores que influenciam o processo de refinação.

Relativamente à forma e ao tamanho dos cristais da rama, os cristais pequenos apresentam uma maior superfície por unidade de massa quando comparados com os cristais grandes. Uma vez que à superfície dos cristais se encontra um filme de impurezas, os cristais pequenos são os que apresentam uma maior quantidade de impurezas, sendo necessárias lavagens mais intensas para a sua remoção. Além de que, se o cristal não for rígido e afiado, na fase de lavagem dissolve-se uma maior quantidade de sacarose (Baikow, 1982).

Por outro lado, os cristais podem conglomerar, ou seja, os pequenos cristais ficam todos selados uns aos outros. Neste tipo de cristais uma grande quantidade de impurezas fica aprisionada entre os cristais fundidos e é impossível removê-las sem que se dissolva uma grande quantidade de sacarose. Contudo, se as impurezas não forem removidas, o licor bruto conterá uma grande quantidade de matéria com cor e a pureza diminuirá (Baikow, 1982). Neste caso, como a percentagem de cor a remover na fase de descoloração é maior faz com que o normal ciclo da descoloração das resinas diminua, tendo estas de ser regeneradas mais frequentemente. Para além disso, por vezes para a remoção destes compostos é necessária a incorporação de agentes descolorantes o que acarreta gastos adicionais ao processo (Baikow, 1982).

Posto isto, para um bom processo de refinação os cristais devem preferencialmente ser uniformes, de tamanho médio-grande sem aglomerados, não arredondados e rígidos (Baikow, 1982).

O teor de humidade da rama é um fator importante para o processo de refinação uma vez que, se for elevado pode tornar-se um meio de contaminação com microrganismos. A presença de uma pequena quantidade de água pode reduzir o filme de impurezas em torno do cristal permitindo uma mais fácil penetração dos microrganismos levando a que se dê o início da deterioração. A rama deve então ser armazenada num curto período de tempo e ter uma humidade entre 0,25 e 1,1 % (Baikow, 1982; Mettler Toledo, s.d.).

2.2 Compostos com Cor na Rama de cana-de-açúcar

A sacarose presente na cana-de-açúcar não está associada a compostos com cor, no entanto, na cana existem percursores que durante o processo podem reagir e desenvolver compostos que apresentem cores amareladas a castanho-escuras. A formação deste tipo de compostos no processo varia consoante as condições observadas, como é o caso da temperatura, pH e presença e concentração de precursores e não-açúcares que podem ter uma ação catalítica ou inibidora na formação de cor (Bento, 2009a).

A cor é o principal parâmetro de controlo dos produtos de açúcar numa refinaria, é apresentada em unidades de cor, em geral UI (unidades ICUMSA) e obtém-se após filtração com membranas de 0,45 µm, acerto do pH a 7 e leitura da absorvância a 420 nm (Schneider, 1979). Porém, para ter uma informação integral sobre os compostos que apresentam cor seria necessário completar esta informação com um espectro UV (Bento, 2009a).

A matéria com cor presente no açúcar é usualmente caracterizada pela sua composição química, cor, massa molecular (MM), carga e sensibilidade ao pH (Bento, 2009a; Clarke e Godshall, 1988).

A massa molecular dos compostos com cor presentes nos licores de uma refinaria varia entre valores inferiores a 350 e superiores a 50 000 Da (Clarke e Godshall, 1988). De acordo com a distribuição da massa molecular, estes compostos podem ser divididos em quadro grupos distintos: Baixa massa molecular (LMM), Média massa molecular (MMM), Elevada massa molecular (HMM) e Muito Elevada massa molecular (VHMM). Os compostos com cor de LMM, como é o caso dos flavonoides, ácidos fenólicos e os produtos da reação entre os polifenóis e o ferro, apresentam massa molecular **inferior a 2 500 Da**. Por outro lado, os HADP (produtos da degradação alcalina das hexoses), caramelo e os polímeros de HMF (hidroximetilfurfural) são compostos que apresentam uma MMM, que varia de **2 500 a 12 000 Da**. Os compostos que apresentam massas moleculares entre **12 000 e 50 000 Da** constituem os HMW, estando incluídos neste grupo as melanoidinas e os produtos da reação de escurecimento envolvendo fenóis. Por último, como compostos VHMM, com massa molecular **superior a 200 000 Da**, compreendem polissacáridos ligados a fenóis ou aos seus produtos de oxidação (Bento, 2009a; Nguyen, 2013; Godshall *et al.*, 2001).

O Valor Indicador (I.V.) é a forma utilizada para medir a sensibilidade dos compostos ao pH, devido às extremas mudanças de absorvância que se verificam quando se altera o pH (Chen e Chou, 1993). Visto que a capacidade de remoção dos compostos da rama que apresentam cor é muito variável, devido à sua diferente natureza, ao fazer variar o pH do produto em análise, é possível ter uma noção da natureza da matéria com cor presente (Bento, 2009a).

Conforme indicado na **tabela 1**, os compostos de cor que apresentam uma maior sensibilidade ao pH são os polifenóis, seguindo-se com um I.V. intermédio os produtos da degradação alcalina e na extremidade inferior da escala temos as melanoidinas.

Tabela 1 – Valor indicador (I.V.) dos diferentes compostos com cor no açúcar.
(Fonte: Bento, 2009a)

Compostos com cor	IV
Compostos fenólicos e flavonoides	5,0 - 40
Produtos da degradação alcalina das hexoses (HADP)	1,5 - 3,2
Caramelo	1,0 - 1,5
Melanoidinas	1,0 - 1,2

Geralmente, compostos de HMM apresentam um I.V. mais baixo que os compostos de LMM, o que significa que para valores elevados de I.V., elevada sensibilidade ao pH e maior quantidade de compostos de LMM está presente (Clarke e Godshall, 1988; Bento, 2009a; Arnold, 2017).

Os compostos de cor presentes nos produtos da cana-de-açúcar provêm dos pigmentos que se formam naturalmente na planta (compostos fenólicos e os seus produtos de reação) e de uma elevada quantidade de substâncias que se formam durante o processo (melanoidinas e os produtos da degradação dos açúcares) (Clarke e Godshall, 1988).

Na **tabela 2**, resume-se a origem dos diferentes compostos presentes no açúcar e que apresentam cor, os quais serão abordados detalhadamente mais à frente.

Tabela 2 - Origem dos compostos de cor do açúcar.
(Adaptado de: Bento, 2009a)

Percursores de cor	***Reação***	***Agentes de Reação***	***Composto com cor***
Compostos Fenólicos	Reações de escurecimento enzimático	-	Produtos da coloração enzimática
	Reações de escurecimento não-enzimático	Compostos amina	Produtos da coloração não-enzimática (Melaninas)
		Oxidação	Produtos da coloração não-enzimática (produtos de escurecimento de fenóis)
		Fe	Complexo Ferro-Fenol
	Sem reação	-	Polissacarídeos da parede celular (CWP)
			Flavonoides
			Ácidos Fenólicos
Açúcares	Produtos da degradação das hexoses	Compostos amina	Melanoidinas
		OH^-	HADP
		Calor	Caramelo

Os pigmentos presentes na cana são principalmente as clorofilas, carotenos, xantofilas e flavonoides. Os primeiros três pigmentos referidos são insolúveis em água o que facilita a sua separação durante o processo de clarificação do líquido extraído da cana (Bento, 2009a).

Os compostos fenólicos que se encontram presentes na cana-de-açúcar desempenham um papel importante na formação de cor no açúcar (Bento, 2009a). Este tipo de compostos está envolvido em reações de escurecimento enzimático e não enzimático e apresentam reatividade com os metais (caso do ferro) originando produtos de reação muito escuros (Bento, 2009a; Clarke e Godshall, 1988). Durante a extração nas açucareiras, se a guarapa entrar em contacto com o ferro podem formar-se complexos com os compostos fenólicos, dando origem a compostos de cor escura de elevada estabilidade (Bento, 2009a).

Nesta abordagem, os compostos fenólicos e os seus produtos de degradação podem ser agrupados em flavonoides, ácidos fenólicos e produtos de oxidação dos compostos fenólicos (Clarke e Godshall, 1988).

A presença de flavonoides na cana-de-açúcar depende da variedade da cana, da sua maturidade, da presença de doenças e de fatores ambientais e de cultivo. A cor formada por este tipo de compostos não tem origem na sacarose e o facto de estes compostos serem solúveis e ligeiramente carregados negativamente faz com que não seja fácil a sua separação durante o processo de extração e refinação (Bento, 2009a). Estima-se que, a pH 7, os flavonoides contribuam em cerca de 2/3 da cor da rama (Clarke e Godshall, 1988).

Das cinco classes de flavonoides que se encontram presentes na cana, os mais importantes são as antocianinas e as flavonas. As antocianinas apresentam cor (vermelha) sob condições ácidas, no entanto são compostos instáveis sob condições neutras e alcalinas e pela ação do calor são parcialmente decompostos, formando compostos incolores (Bento, 2009a). Daí estes serem compostos que apresentam um contributo muito reduzido na cor do açúcar (Chen e Chou, 1993). Contrariamente, as flavonas resistem às condições do processo das açucareiras uma vez que são compostos estáveis na forma aniónica e a pH elevado, bem como em condições de acidez moderada (Bento, 2009a; Thamaphat *et al*, 2015).

Os ácidos fenólicos são difíceis de remover durante a extração e refinação podendo permanecer em quantidades vestigiais no açúcar branco (Bento, 2009a; Clarke e Godshall, 1988). Estes são compostos que estão normalmente unidos por ligações éster a álcoois, fenóis e a polissacarídeos. Um exemplo deste tipo de ligações são os CWP (polissacarídeos da parede celular), que são compostos solúveis, ligeiramente carregados negativamente e que apresentam elevada massa molecular, o que faz com que sejam muito difíceis de remover e tragam problemas durante processo de refinação (Bento, 2009a).

O escurecimento enzimático ocorre como resultado da oxidação dos polifenóis na presença de complexos enzimáticos, como é o caso da PPO (polifenoloxidase), dando origem a quinonas. As quinonas podem reagir com difenóis, aminoácidos, proteínas e outras quinonas, resultando na formação de polímeros. A formação de compostos de escurecimento enzimático na guarapa depende da variedade da cana, do tipo e da concentração dos compostos fenólicos e da atividade da enzima envolvida na reação de oxidação (Bento, 2009a).

Os fenóis podem ainda ser oxidados por reações não enzimáticas, ou seja através de reações químicas. Este tipo de reação é mais lenta que as reações enzimáticas, contudo o aumento da alcalinidade e temperatura aumentam a velocidade da reação (Bento, 2009a).

As quinonas reagem com aminoácidos ou outros compostos amina e polimerizam em moléculas de coloração escura e de elevada massa molecular. Estas moléculas, denominadas melaninas, nas açucareiras, têm tendência a ficarem retidas no interior do cristal dificultando posteriormente a sua remoção durante o processo de refinação (Bento, 2009a).

Na **tabela 3**, indica-se a localização dos compostos de cor nos cristais de rama. Pode observar-se que na superfície do cristal estão os compostos que apresentam massa molecular acentuadamente inferior à dos que se encontram no interior do cristal (Clarke e Godshall, 1988).

Tabela 3- Integração dos compostos com cor nos cristais de rama de açúcar.
(Adaptado de: Bento, 2009a)

Interior do cristal	Superfície do Cristal
CPW (polissacarídeos da parede celular)	Melanoidinas (21,9 KDa)
Produtos do escurecimento enzimático	HADP
Melanoidinas	Caramelo
Compostos fenólicos neutros	Flavonoides
	Ácidos fenólicos

Durante o processo de extração e refinação, a sacarose e o açúcar invertido (glucose e frutose) podem reagir devido à presença de compostos amina, compostos inorgânicos, elevadas temperaturas e valores baixos ou altos de pH, formando-se compostos que apresentam cor. Estes compostos são melanoidinas, HADP e caramelo. Comparativamente com os pigmentos que se encontram naturalmente na cana, o valor do I.V. é mais baixo e os compostos apresentam massa molecular mais elevada (2 500 - 50 000 Da) (Bento, 2009a).

As melanoidinas, que apresentam uma elevada massa molecular e uma cor intensa, resultam da reação entre o grupo carbonilo e o grupo amina. Nas soluções de açúcar, as principais fontes do grupo carbonilo são o açúcar invertido bem como os compostos resultantes da degradação alcalina das hexoses e da oxidação dos polifenóis. A formação das melanoidinas depende da natureza e concentração dos açúcares e dos compostos aminados, temperatura, pH e tempo de reação. Os não-açúcares (ex. ferro, cobre e fosfatos) podem catalisar este tipo de reações. A pH neutro, as melanoidinas apresentam carga negativa baixa e a pH ácido apresentam carga positiva (Bento, 2009a; Davis, 2001; Kelly e Brown, 1978).

As reações de *Maillard* podem ocorrer à temperatura ambiente, mas as reações de caramelização acontecem a temperaturas elevadas. Para que se dê a formação de caramelo, a temperatura do açúcar tem de ser superior ao seu ponto de fusão, que varia entre 160-188ºC (Bento, 2009a; Clarke e Godshall, 1988). Apesar das temperaturas do processo não serem tão elevadas, pode acontecer que o açúcar fique, instantaneamente, em contacto com temperaturas suficientemente altas que se dê a caramelização (Bento, 2009a). A formação de

caramelo é muito mais lenta que a formação de melanoidinas ou de HADP, ocorrendo particularmente em superfícies metálicas aquecidas, como é o caso dos evaporadores (Chen e Chou, 1993). A presença vestigial de não-açúcares pode catalisar a formação de caramelo (Bento, 2009a). Quando ocorre a decomposição térmica da sacarose forma-se uma mistura complexa de produtos de reação (mono-, oligo- e polissacarídeos), juntamente com substâncias que apresentam cor (Chen e Chou, 1993; Clarke e Godshall, 1988).

O caramelo abrange um conjunto de compostos de baixa carga aniónica resultantes da degradação térmica da sacarose, entre os quais estão os polímeros de HMF, compostos de cor escura que se formam quando o açúcar é aquecido a pH ácido. Os HMF podem ainda formar-se, de forma espontânea, durante as reações de *Maillard* (Bento, 2009a; Chen e Chou, 1993; Verde e Decloux, 2006; Kelly e Brown, 1978; Polovková e Simko, 2017).

Os HADP, produtos da degradação alcalina das hexoses, são polímeros de ácidos carboxílicos, que resultam da degradação de monossacarídeos em condições alcalinas. A presença de ferro catalisa este tipo de reações (Bento, 2009a; Davis, 2001).

O conhecimento das propriedades dos compostos referidos anteriormente é importante para a fase de descoloração numa refinaria pois com este conhecimento os agentes descolorantes utilizados podem ser adaptados aos tipos de compostos presentes e desta forma realizar o processo de forma mais eficiente (Clarke e Godshall, 1988).

A cor da rama recebida por uma refinaria varia consoante o país de origem desta matéria-prima; no histórico da Sidul têm sido processadas ramas com cor compreendida entre 2000 e 9000 UI.

2.3 Processo de Refinação

A rama é um produto impuro e microbiologicamente contaminado, sendo necessário purificá-lo de forma a se obter um produto, o açúcar, que apresente as características alimentares e qualitativas exigidas. O processo de refinação é baseado em técnicas de separação física e tem como principal objetivo remover as impurezas e cor, de forma a produzir um açúcar com aproximadamente 99,9% de pureza (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

Este é um processo composto por várias etapas, sendo a primeira a Afinação. Nesta etapa dá-se a remoção mecânica da película de impurezas aderente aos cristais da rama, aumentando assim a sua pureza (Baikow, 1982). De seguida, a rama afinada é dissolvida e filtrada com o objetivo de remover a matéria em suspensão. Contudo, antes da Filtração, o licor bruto é habitualmente tratado com cal e submetido a Carbonatação; com este pré-tratamento uma grande quantidade de matéria que apresenta cor é precipitada, o que resulta numa remoção de cor que pode ser igual ou superior a 50% (Baikow, 1982).

A refinação, para além das operações referidas anteriormente, inclui ainda Descoloração por resinas de permuta iónica, Evaporação, Cristalização, Centrifugação, Secagem e a Recuperação, como se encontra representado na **figura 4**; será feita uma descrição detalhada destas diferentes etapas do processo de refinação nos próximos subcapítulos.

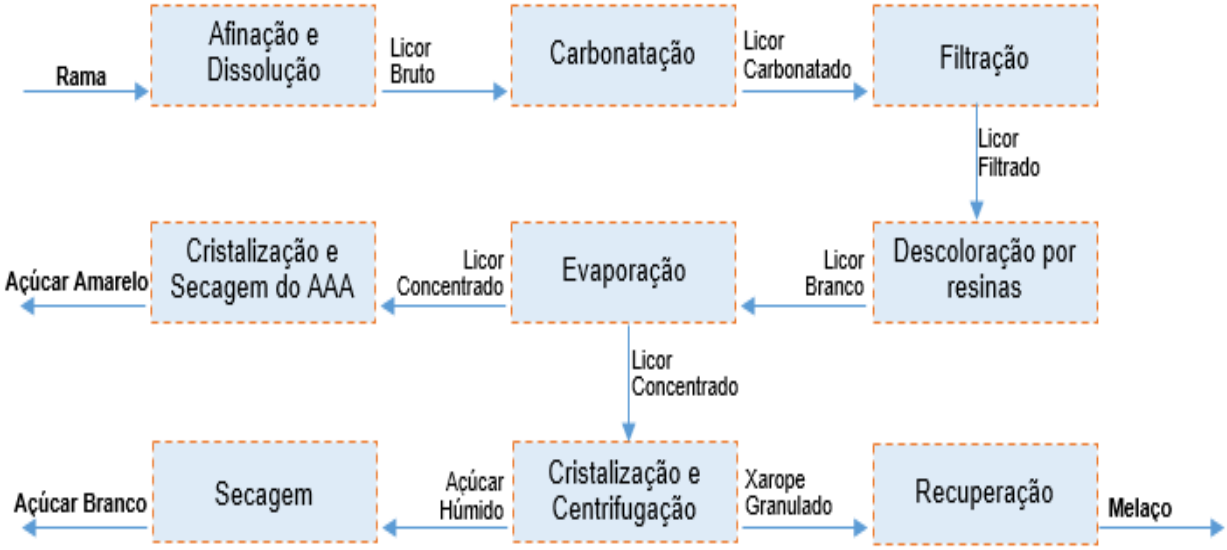


Figura 4 - Esquema representativo do processo de refinação realizado na Sidul.
(Adaptado de: https://www.sidul.pt/o-acucar/como-se-fabrica)

A matéria-prima, rama de cana-de-açúcar, é importada de diferentes países e entregue, no caso da Sidul Açúcares, no porto de Lisboa. Posteriormente é transportada em camiões para a refinaria e armazenada sob a forma de pilha no armazém, tendo este uma capacidade de aproximadamente 60 000 toneladas (Sidul, 2010). De seguida, através de pás carregadoras, a rama é colocada numa tremonha e com o auxílio de transportadores de tela e de um elevador de alcatruzes é aprovisionada no silo que se encontra no interior da refinaria (Sidul, 2010).

A rama armazenada quando entra em processamento é quantificada através de uma balança que pesa continuamente 270 kg por ciclo (Sidul, 2010). Usualmente, o consumo médio de rama é de 36 t/h, sendo o objetivo mínimo de refinação as 870 toneladas por dia.

2.3.1 Afinação

A afinação, como referido anteriormente, é a primeira fase do processo e tem como principal objetivo remover a camada de impurezas que se encontra em volta dos cristais da rama, obtendo-se uma rama afinada com 99% de pureza e o mínimo de cor e cinza. Este filme de impurezas e matéria com cor apresenta uma pureza média de cerca de 70, ou seja, 70% é sacarose e os restantes 30% são outros sólidos (Baikow, 1982).

Este é um processo meramente mecânico em que a rama é misturada com xarope aquecido e saturado (72-75 ºBrix e 73-75ºC), por um lado para evitar a dissolução dos cristais e por outro para provocar o amolecimento da camada de impurezas, que se encontrada à superfície do cristal. Sendo por isso designada esta mistura como **magma de afinação** (Baikow, 1982; Sidul, 2010). O magma de afinação deve ser mantido com aproximadamente 93°Brix, uma vez que existindo uma maior quantidade de sólidos em solução as perdas de sacarose por dissolução são menores, obtendo-se assim melhores resultados na afinação e uma maior remoção de cor (Baikow, 1982).

Nesta fase do processo pode ainda ser adicionado leite de cal, que apresenta como principal objetivo o controlo do pH do magma de afinação, uma vez que o pH da rama é bastante baixo variando entre 5 e 6. O aumento do pH pela adição do óxido de cálcio tem como finalidade a diminuição da inversão de sacarose (Sidul, 2010).

De seguida, ocorre a centrifugação do magma de afinação, onde se separam os cristais do xarope de afinação. Uma parte deste xarope de afinação retorna aos *minglers,* equipamento onde ocorre a mistura da rama com o xarope de afinação e se forma o magma de afinação, e o restante segue para a recuperação (Baikow, 1982). Durante o ciclo de centrifugação, a rama afinada fica retida na rede da centrífuga, seguindo-se a lavagem dos cristais com água quente (85ºC), de forma a remover o maior número de impurezas (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

Nesta fase da refinação é possível, apenas por meios mecânicos, remover aproximadamente 60% a 70% da cor da rama. Este valor percentual de cor removida é obtido pela **equação 2.1**:

$$\frac{A-B}{A} \times 100 = \%\, Cor\ removida \qquad (2.1)$$

onde: A é a cor da rama e B a cor rama afinada (Baikow, 1982).

Contudo, a quantidade de impurezas e matéria corante presente no cristal varia consoante a forma de produção da rama nas açucareiras e por isso, a matéria com cor que se encontra no interior do cristal não é removida no processo de afinação mesmo com lavagens sucessivas do cristal na centrífuga (Baikow, 1982).

2.3.2 Dissolução

Depois de obtida a rama afinada, ocorre a sua dissolução num tanque denominado, *melter*, dando origem ao Licor Bruto. Estes são tanques largos e rasos, tendo no seu interior uma placa perfurada e pás agitadoras. A rama afinada é dissolvida no interior do tanque, através da utilização de água quente, entre 70-80ºC, limpa, neutra, isenta de sais solúveis inorgânicos e de bactérias. As substâncias mais pesadas que têm tendência a assentar, mantêm-se em suspensão pela ação das pás agitadoras que se encontram no interior do *melter* (Baikow, 1982).

Seguidamente, de forma a eliminar quaisquer impurezas sólidas provenientes da rama, o Licor Bruto passa por um peneiro (Baikow, 1982). Antes de entrar para os carbonatadores, este licor é aquecido num permutador de placas, com o objetivo de atingir uma temperatura entre os 80-85ºC (Sidul, 2010).

2.3.3 Carbonatação

Na etapa de carbonatação, ocorre a precipitação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), que por adsorção arrasta as impurezas do licor, matéria com cor e coloidais, e cuja formação envolve as seguintes reações (a,b e c) (Baikow, 1982):

$$CaO\ (s) + H_2O\ (l) \rightarrow Ca(OH)_2\ (aq) \qquad (a)$$

$$CO_2(g) + H_2O\ (l) \rightarrow H_2CO_3\ (aq) \qquad (b)$$

$$Ca(OH)_2\ (aq) + H_2CO_3\ (aq) \rightarrow CaCO_3(s) \downarrow\ + 2H_2O\ (l) \qquad (c)$$

Esta etapa do processo ocorre geralmente em dois estágios. No primeiro, com um pH entre 9,5-10, é adicionada cal (CaO) ao licor bruto, sendo este posteriormente atravessado por uma mistura de gases purificados contendo dióxido de carbono. Assim, as impurezas aglomeram-se, levando à formação de precipitados volumosos (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

A cal, na forma de CaO, uma vez que apresenta um elevado poder oxidante, faz com que toda a matéria orgânica e microrganismos sejam degradados (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

No segundo estágio, adiciona-se apenas CO_2 de maneira a controlar o pH e fazer reagir toda a cal que possa não ter reagido anteriormente (Baikow, 1982; Sidul, 2010). No entanto, é preciso ter especial atenção à quantidade introduzida, uma vez que um excesso deste composto leva à formação de ácidos que diminuem o pH e provocam a inversão da sacarose (Sidul, 2010).

Nesta etapa podem ainda ser adicionados ao licor polímeros que auxiliem na formação do precipitado facilitando a sua sedimentação e filtração (Sidul, 2010).

2.3.4 Filtração

A filtração tem como principal objetivo remover o precipitado ($CaCO_3$ e impurezas) formado durante a carbonatação, dando origem ao licor filtrado. São utilizados filtros de membrana sob pressão, usualmente designados como Filtros *Putsch*, que utilizam a *Perlite* como coadjuvante de filtração (Baikow, 1982; Sidul, 2010). Este é um coadjuvante inerte e insolúvel tendo como finalidade a formação de uma pré-camada antes da filtração, levando a um aumento da velocidade de filtração e evitando a oclusão do filtro (Sidul, 2010).

O precipitado que fica retido nos filtros é posteriormente seco dando origem a um produto secundário vulgarmente designado como “lamas”. Sendo este um produto que apresenta um pH elevado é usualmente utilizado na agricultura como melhorador da estrutura do solo e fertilizante (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

2.3.5 Descoloração

A Descoloração é a última fase do processo em que é possível remover do licor a matéria que possui cor e algumas impurezas que possam ainda estar presentes, sendo por isso uma etapa crucial no processo de refinação (Baikow, 1982).

As resinas de descoloração podem ser divididas em dois grupos consoante a composição e o tipo de material polimérico utilizado na sua matriz. As resinas estirénicas, em que o poliestireno apresenta ligações cruzadas de divinilbenzeno (DVB), resultando numa matriz hidrofóbica, e as resinas acrílicas que contêm poliacrílico com ligações cruzadas de divinilbenzeno (DVB) resultando numa matriz mais hidrofílica (Purolite, 2013). As resinas podem ainda ser classificadas consoante a sua porosidade, podendo encontrar-se na forma macroporosa ou em gel (Chen e Chou, 1993).

As resinas acrílicas têm uma seletividade ligeiramente menor para com os compostos de cor presentes no licor, mas, ao contrário das resinas de poliestireno, estas podem ser completamente regeneradas com soluções de cloreto de sódio devido ao caráter mais hidrofílico da matriz da resina (Purolite, 2013).

Relativamente às resinas de estireno, estas apresentam uma maior capacidade de descoloração do que as resinas acrílicas, devido à sua capacidade de fixar as moléculas com cor através de ligações iónicas e por interações hidrofóbicas. Contudo, a remoção de cor durante a fase de regeneração da resina não é realizada de forma eficaz, resultando numa diminuição da sua capacidade de remover cor ao longo do tempo (Purolite, 2013; Sidul, 2010).

Este tipo de indústria utiliza essencialmente resinas com matriz de poliestireno de permuta aniónica de base forte e com grupo funcional de amónio quaternário (Purolite, 2013). Na Sidul, as resinas utilizadas são de permuta aniónica de base forte tipo I, ou seja, os seus grupos funcionais são constituídos por amónio quaternário ligado ao grupo iónico fixo desta

resina (R-N+ $(CH_3)_3$); por outro lado, o ião móvel do grupo funcional é o ião cloreto (Cl^-), daí a regeneração das resinas ser realizada com NaCl. Esta é uma resina com matriz poliestirénica de elevada macroporosidade e projetada especificamente para a adsorção de matéria orgânica e compostos com cor a partir de soluções aquosas (Purolite, 2013; Sidul, 2010).

Segundo Bento (2009b), este tipo de resinas removem de forma eficiente os HADP e as melanoidinas, porém não são tão eficientes na remoção de caramelo.Um estudo realizado em 2001 demonstrou que estas resinas removem aproximadamente 82% melanoidinas, 69% HADP e 38% de caramelo.

A remoção dos compostos de cor nas resinas de troca aniónica de base forte pode ser realizada por dois mecanismos: ligação iónica entre compostos de cor aniónicos e o grupo iónico fixo da resina, e interação hidrofóbica entre as partes não-polares dos compostos com cor e a matriz polimérica (Bento, 2009b; Purolite, 2013).

Como os compostos de cor presentes têm uma natureza aniónica, este tipo de resinas são agentes descolorantes eficientes. No entanto, se no mesmo composto de cor atuarem os dois mecanismos ocorre uma amplificação das ligações químicas e a posterior remoção destes compostos das resinas torna-se mais difícil (Bento, 2009b; Purolite, 2013). No caso dos compostos com cor que apresentam grupos aromáticos, estes são totalmente adsorvidos pelas resinas estirénicas, uma vez que estas contêm grupos aromáticos na sua estrutura (Bento, 2009b).

A regeneração das resinas é um processo complexo que engloba várias etapas entre as quais o desadoçamento, seguido de expansão, regeneração, dessalinização e adoçamento (Sidul, 2010).

Após o vazamento do licor das células da resina, é iniciada a etapa do **desadoçamento**, que tem como objetivo remover, pela introdução de água, quaisquer vestígios de licor que ainda possa estar presente nas resinas. Segue-se a fase de **expansão** em que as células são várias vezes enchidas com água tratada e ar, em *backwash*, de forma a eliminar os caminhos preferenciais criados pela passagem de licor e retirar quaisquer partículas de resinas partidas. Depois faz-se a **regeneração**, ou seja, adiciona-se salmoura (NaCl + NaOH) que passa pelas resinas e lhes retira os compostos com cor, substituindo-os por iões Cl^-, **(figura 5)**. A salmoura é posteriormente recuperada por nano-filtração.

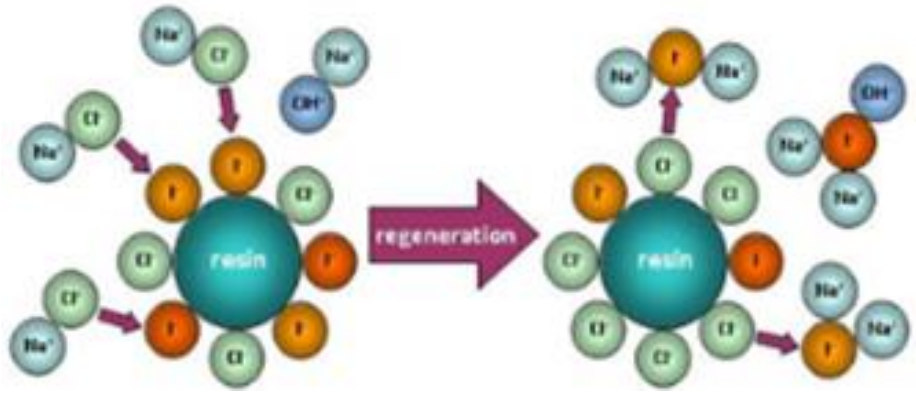


Figura 5- Processo de regeneração de resinas com salmoura.

(Adaptado de: Sidul, 2010)

Na **dessalinização** é retirado o excesso de sais das resinas com água tratada e por fim no **adoçamento** faz-se passar licor até se chegar ao Brix que se pretende; atingindo-se esse valor, as resinas iniciam novo ciclo de descoloração. No fundo das células existe um material filtrante, designado por areão, que tem como principal objetivo "agarrar" as resinas de modo a que o licor não as arraste consigo para os evaporadores. Como na Sidul o sistema de regeneração é *down-flow*, **figura 6**, o areão tem de ser mais pesado do que as resinas (Sidul, 2010).

No final da regeneração, as melanoidinas são praticamente todas removidas, todavia os HADP e o caramelo não são removidos de forma eficiente, resultando na diminuição da eficiência de descoloração da resina (Bento, 2009b). Sendo por isso necessário, ocasionalmente, realizar uma regeneração ácida (HCl) de forma a remover completamente os compostos orgânicos que permaneceram incorporados na resina após a regeneração com salmoura (Purolite, 2013; Sidul, 2010).

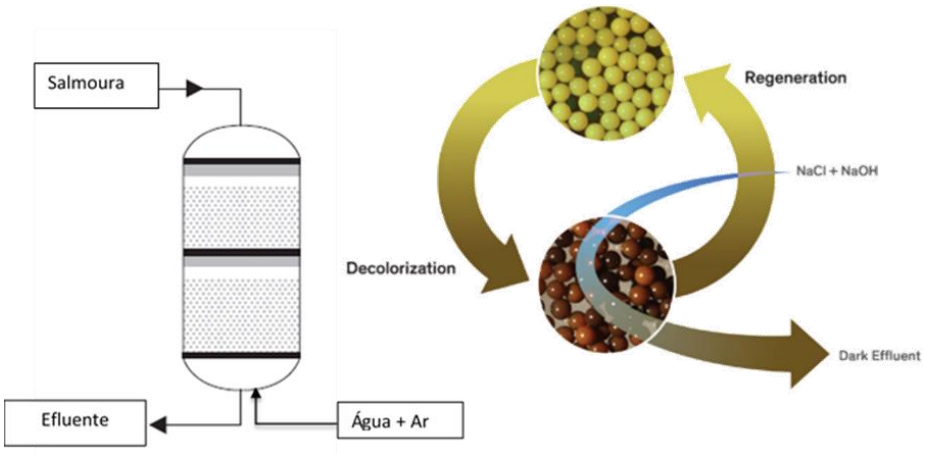


Figura 6- Esquema do sistema de regeneração *down-flow* e entrada em *backwash* da água e do ar nas células.

(Adaptado de: The Dow Chemical Company, 2016; Purolite, 2013)

2.3.6 Evaporação

O licor filtrado, após passar pelas resinas de permuta iónica, origina o licor branco que sofre posteriormente um processo de evaporação. Este processo realiza-se em duas fases. A primeira fase ocorre nos evaporadores e tem como objetivo concentrar o licor branco. A segunda fase, que será explicada a seguir, processa-se nos evapo-cristalizadores e tem como intuito cristalizar o açúcar do licor concentrado (Chen e Chou, 1993).

Na evaporação uma grande parte da água presente no licor branco é retirada, entre 20 e 30%, levando a que ocorra um aumento do Brix de cerca de 10% (Sidul, 2010; Chen e Chou, 1993).

Nos evaporadores o requisito básico para garantir a operação de evaporação é que a temperatura de ebulição do líquido em cada efeito subsequente seja menor que a temperatura do vapor que entra no efeito, o que significa que do primeiro para o último efeito os valores de pressão e temperatura vão diminuindo. Esta diferença de temperatura fornece a força motriz para que ocorra a transferência de calor do vapor para o líquido (Chen e Chou, 1993). Para além disso, o licor é transferido de um efeito para o outro devido ao aumento gradual de vácuo, sendo no último efeito onde existe um vácuo maior (Baikow, 1982). Podemos então concluir que existe um gradiente de pressão e temperatura ao longo dos efeitos do evaporador no sentido decrescente do primeiro para o último (Baikow, 1982).

A primeira fase da evaporação é frequentemente realizada em evaporadores de múltiplo-efeito, que para além de serem mais económicos também reduzem o tempo de ebulição e cristalização nos evapo-cristalizadores, possibilitando uma maior economia térmica (Baikow, 1982).

Na Sidul, o evaporador utiliza como dispositivo de aquecimento permutadores de placas (Alfa-Laval), **figura 7**, onde ocorre uma maior transferência de calor, visto que existe uma maior superfície de contacto por unidade de volume, outra vantagem deste equipamento é a reduzida necessidade de manutenção (Chen e Chou, 1993). A empresa utiliza no seu processo um pré-evaporador de três-efeitos e um evaporador de três-efeitos. Esta combinação tem como objetivo uma maior economia de vapor para a evaporação e concentração do licor (Baikow, 1982).

No pré-evaporador é introduzido vapor direto da caldeira no primeiro efeito e como este não trabalha sob vácuo, o licor, que apresenta aproximadamente 60º Brix, entra em ebulição à pressão atmosférica, ou a uma pressão superior, e a uma temperatura mínima de cerca de 103º C devido ao aumento do ponto de ebulição (Baikow, 1982; Sidul, 2010). O vapor libertado pelo primeiro e segundo vaso do pré-evaporador é utilizado para aquecer o permutador de calor do terceiro vaso e para aquecer os permutadores de calor da carbonatação e filtração. O vapor libertado pelo último vaso do pré-evaporador é encaminhado para o *vapour melter* e para aquecer a água que chega à refinaria (Sidul, 2010).

Num evaporador de múltiplo-efeito, a taxa de evaporação por m^2 da superfície de aquecimento irá variar inversamente com o número de efeitos, sendo a taxa de evaporação maior num evaporador de três-efeitos e mais baixa num evaporador de cinco-efeitos, isto porque nos evaporadores de três-efeitos é onde se verifica um maior diferencial de temperatura entre os efeitos o que significa que a taxa de evaporação é maior (Baikow, 1982). Por outro lado, a economia de vapor é maior num quíntuplo efeito do que num triplo efeito, pois segundo os princípios de Rilleux, num evaporador de múltiplo- efeito, um kg de vapor irá evaporar n kg de água correspondendo n ao número de efeitos, ou seja num evaporador de 3 efeitos, evaporam-se apenas aproximadamente 3 kg de água (Chen e Chou, 1993; Baikow, 1982).

Esta é a última fase do processo em que se pode dar a formação de compostos de cor no licor, uma vez que este está em contacto com superfícies a temperaturas muito elevadas (Baikow, 1982; Sidul, 2010).

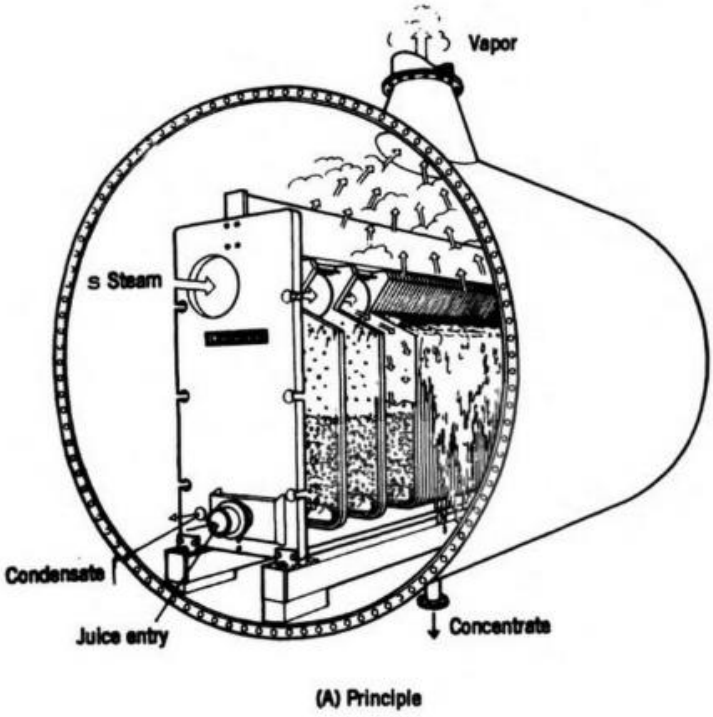


Figura 7- Evaporador de Placas, idêntico ao utilizado pela Sidul.
(Fonte: Chen & Chou, 1993)

2.3.7 Cristalização e Centrifugação

O licor concentrado proveniente dos evaporadores é encaminhado para os evapo-cristalizadores, usualmente designados como aparelhos de cozedura, designação dada ao equipamento de cristalização, que operam também a vácuo resultando menor destruição de sacarose (Sidul, 2010).

Nos evapo-cristalizadores, assim que o licor concentrado atinge o nível de sobressaturação ideal, é adicionado *slurry* (pequenos núcleos de cristalização, consistindo em sacarose moída e suspensa em álcool isopropílico, o qual evapora à temperatura a que se dá a cristalização) de forma a se criar condições para a formação dos cristais de sacarose e por último é introduzido o xarope granulado. O *slurry* promove a migração da sacarose do licor para os cristais e por isso, a quantidade colocada nos aparelhos de cozer depende do tipo de cristais que se pretende obter, ou seja, quanto maior a quantidade de *slurry* mais finos serão os cristais. Outro aspeto importante é a proporção entre o licor concentrado e o xarope granulado, no sentido de condicionar a cor do açúcar; assim, quando se pretende obter um açúcar mais claro deve ser introduzido mais licor concentrado e menos xarope granulado (Sidul, 2010).

Nesta fase do processo são analisados três parâmetros, a Cor (≤ 60 UI), a Granulometria (MA) e o Coeficiente de variação (CV). Este último deve ser o mais baixo possível, o que significa que não existe muito açúcar fino (Sidul, 2010).

Depois de finalizado o processo de cozedura a massa cozida é distribuída em centrífugas onde vai ser separado o açúcar do xarope granulado. De forma análoga à rama afinada, os cristais de açúcar ficam retidos na rede da centrífuga e são lavados. Esta lavagem tem como objetivo retirar todo o xarope granulado que ainda possa estar presente na superfície dos cristais, uma vez que este possui um Brix muito elevado o que torna difícil a sua remoção (Sidul, 2010).

2.3.8 Secagem e Peneiração

Após esta separação nas centrífugas, o açúcar apresenta-se bastante húmido, contendo cerca de 1-2% de humidade, pelo que se procede de seguida à sua secagem para evitar a sua deterioração, nomeadamente por bactérias (Baikow, 1982). Por isso, assim que este sai das centrífugas, passa por um tapete vibratório até uma nora que o transporta diretamente para os secadores (Sidul, 2010). Estes são aparelhos cilíndricos, inclinados na horizontal, através dos quais circula ar quente puxado por ventiladores. Existem vários tipos de secadores, os que funcionam em contracorrente e os em co-corrente. No caso dos secadores em contracorrente o açúcar obtido é mais baço, isto porque o açúcar cai de uma altura superior e parte mais o cristal. Por outro lado, os secadores em co-corrente apresentam um tempo de

residência maior, a distância de queda do cristal é menor e por isso os cristais obtidos serão mais brilhantes (Sidul, 2010).

Depois de sair do secador, passam por peneiros vibratórios (malhas de 2,0 e 2,5 mm) de forma a retirar os torrões formados e se poder classificar o açúcar em termos de granulometria. Os torrões removidos vão posteriormente para dissolução, sendo reintroduzidos no *melter*. Os pós de açúcar formados na sala dos secadores são sugados por um ciclone que contém um chuveiro no seu interior de forma a dissolver o pó na água, obtendo-se águas doces também introduzidas no *melter* (Sidul, 2010).

Depois de sofrer peneiração, o açúcar branco, com um teor de humidade ≤ 0,06%, é encaminhado, por intermédio de sem-fins, para os silos de acondicionamento ou para os silos de ensacamento e empacotamento (Sidul, 2010).

2.3.9 Recuperação

Esta etapa visa recuperar a maior quantidade de sacarose possível dos xaropes resultantes da fase de afinação (xarope de afinação) e de cristalização (xarope granulado) (Baikow, 1982). Para alcançar este objetivo, os xaropes passam por sucessivas cozeduras e centrifugações. Neste sistema de recuperação ocorrem quatro cozeduras e centrifugações, obtendo-se o **Açúcares A_1, A, B e C**. Os dois primeiros como possuem uma maior percentagem de sacarose e uma cor mais baixa voltam a ser encaminhados para o *melter*. Os **Açúcares B** e **C** voltam a ser incorporados na recuperação, de forma a permitir um maior esgotamento dos xaropes em sacarose (Sidul, 2010).

Na última cozedura obtém-se, para além do **Açúcar C**, o **Melaço.** O melaço possui até 50% de sacarose, no entanto, já não é economicamente viável fazer nova extração dado que o gasto energético é comparativamente muito superior aos ganhos de um maior esgotamento da sacarose (Sidul, 2010; Baikow, 1982).

O melaço é uma mistura muito consistente (85-88º Brix), que pode ser usada em alimentação animal ou humana (por exemplo em *ketchup*, bolos) (Sidul, 2010; Baikow, 1982). Quanto maior a concentração de minerais no melaço, sobretudo potássio, maior será a retenção de sacarose, o que significa mais perdas de sacarose para a refinaria (Chen e Chou, 1993).

2.4 Remoção de Cor no Processo de Refinação

As impurezas e cor vão sendo removidas ao longo de todo o processo por técnicas físicas e mecânicas de separação (Baikow, 1982). Contudo, neste estudo deu-se particular atenção à descoloração do açúcar alcançada com os diferentes produtos propostos para estudar pela Sidul.

2.4.1 Agentes Descolorantes

O licor após sofrer o processo de carbonatação ainda contém uma grande quantidade de matéria com cor, que deve ser removida antes do processo de cristalização para que se consiga produzir açúcar de melhor qualidade (Clarke e Godshall, 1988).

Consegue-se então perceber que o processo de descoloração é uma parte importante do processo de refinação e que representa um custo considerável para a empresa. Isto significa que a escolha dos métodos de descoloração deve ser feita de forma criteriosa.

Existem três sistemas de descoloração tradicional, o “Bone Char”, o carvão ativado granulado e o carvão ativado em pó, todos estes são adsorventes e a sua composição é essencialmente carbono. De entre estes agentes descolorantes o único que será ensaiado neste trabalho é o carvão ativado em pó, uma vez que foi o único que foi estudado pela empresa. Para além dos produtos referidos anteriormente, as resinas de permuta iónica constituem outro método de descoloração (Clarke e Godshall, 1988).

2.4.1.1 Carvão Ativado em pó

O carvão ativado é geralmente preparado a partir de matérias-primas de origem vegetal (turfa e madeira), podendo ser ativado termicamente, com ácidos ou por desidratação utilizando reagentes químicos (Baikow, 1982). Quando este produto tende a ser ácido, deve-se proceder a um ajuste do pH, de modo a evitar a formação de açúcar invertido (Clarke e Godshall, 1988).No carvão ativado o seu poder de descoloração depende mais do modo como é ativado do que propriamente da matéria-prima de que foi feito (Baikow, 1982; Clarke e Godshall, 1988).

A matéria com cor é adsorvida à superfície do carvão e por isso quanto mais finas forem as partículas de cavão mais compostos de cor são adsorvidos, uma vez que a superfície total é maior, em contrapartida mais difícil será o processo de filtração (Baikow, 1982).

Os carvões ativados, para além de removerem compostos com cor (polifenóis, melanoidinas e caramelo), removem ainda alguns coloides, elementos minerais e reduzem a formação de espumas (Baikow, 1982; Sibiya e Singh, 2011). Outra das suas vantagens do carvão ativado utilizado nas refinarias, é o facto de ser um produto que após ser utilizado não requer regeneração, ou seja, trata-se de um produto "descartável" (Baikow, 1982).

O carvão tem como desvantagem o facto de ao ser colocado no processo ter um período de atuação de 15-20 min, após esse tempo os compostos que foram adsorvidos podem migrar novamente para a solução. Como desvantagens refira-se ainda que na zona de preparação da mistura forma-se muito pó e ainda que o processo de filtração deve ser muito bem vigiado pois se o licor filtrado apresentar partículas de carvão, estas poderão ficar retidas no açúcar branco obtido (Baikow, 1982).

2.4.1.2 Peróxido de Hidrogénio

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) para ser utilizado a nível alimentar deve apresentar-se em solução, isto é, na concentração de 35% (m/m) de H_2O_2 em água (Neoquímica, 2016).

Este produto é utilizado como agente branqueador, ou seja, na realidade não promove a remoção das impurezas com cor presentes no licor, provocando antes a alteração química destes compostos e a sua decomposição (Neoquímica, 2016; Mandro et al., 2017; Bento, 2004). Os produtos decompostos pelo peróxido de hidrogénio são os polifenóis, melaninas, melanoidinas, caramelo e ainda amido e aminoácidos (Mandro et al., 2017).

No entanto, este é um produto que possui aspetos negativos, como é o caso dos elevados custos, dos problemas de processamento e de ser um produto químico com elevada reatividade o que impede a sua aplicação em larga escala na indústria do açúcar (Mbanjwa et al., 2010).

2.4.1.3 Precipitantes de cor

Os precipitantes de cor apresentam uma ação diferente comparativamente com os outros métodos de remoção de cor, na medida em que reagem com as moléculas de cor que se encontram presentes no licor formando compostos insolúveis. Assim que as moléculas se tornam insolúveis estas podem ser removidas do licor por meios físicos, como é o caso da filtração (Elvin, 1996).

Na indústria açucareira, a utilização de precipitantes de cor já há muitos anos que é documentada (Elvin, 1996). A *Tate & Lyle Reserch Centre* descobriu, em 1965, que os compostos com cor e outras impurezas aniónicas de elevada massa molecular podiam ser precipitados do licor com a adição de surfactantes catiónicos, moléculas que apresentam na sua

estrutura um centro catiónico ligado a uma longa cadeia de hidrocarbonetos. O centro catiónico atrai e liga-se às moléculas de carácter aniónico (moléculas de cor), enquanto a cadeia de hidrocarbonetos uma vez que apresenta um caracter hidrofóbico torna as moléculas de cor insolúveis, proporcionando os meios para que o complexo formado precipite e possa ser posteriormente removido (Baikow, 1982; Moodley, 1993).

Foram realizados inúmeros estudos relativamente à relação entre a estrutura molecular dos surfactantes catónicos e a sua atividade como precipitantes de compostos de cor, chegando-se à conclusão que os compostos de amónio quaternário dialquilo contendo duas cadeias de hidrocarbonetos C16 ou C18, eram os surfactantes que apresentavam melhores resultados (Baikow, 1982).

Um dos primeiros precipitantes de cor catiónicos, produzido para ser utilizado a nível alimentar, foi o Talofoc (*cloreto dimetil dioctadecil amónio*), um composto de amónio quaternário (Baikow, 1982). Ao adicionar o Talofloc, normalmente na concentração de 200 ppm em sólidos, a precipitação dos compostos de cor leva alguns minutos até que se possa visualizar. Os compostos precipitados podem ser removidas por carbonatação e fosfatação, no entanto o processo mais eficaz é a fosfatação (Chen e Chou, 1993; Elvin, 1996).

O modo de interação do Talofloc com as moléculas de cor é demonstrado na **figura 8.**

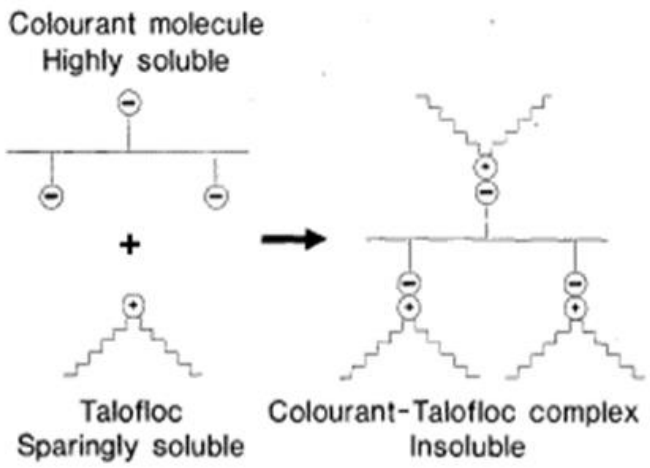


Figura 8- Modo de interação do *Talofloc* com as moléculas com cor.
(Fonte: Moodley, 1993)

Posteriormente foi descoberto que a precipitação de compostos de cor presentes no licor também poderia ser efetuada pelo uso de aminas primárias e secundárias. Foi então desenvolvido o Talocarb (polímero de dimetilamina), um produto aprovado pela FDA como precipitante de cor na indústria açucareira. Vários estudos foram realizados com este polímero, chegando-se à conclusão que a sua utilização, na concentração de 200 ppm em sólidos, aumenta a descoloração da carbonatação em cerca de 25-30%. As poliaminas (copolímeros de dimetilamina e epicloridrina) e outros compostos com propriedades catiónicas têm sido cada vez mais utilizados como precipitantes de cor na indústria açucareira (Moodley, 1993).

2.4.1.3.1 Amber

O Amber é caracterizado como uma substância polimérica sintética catiónica. Estas substâncias são macromoléculas constituídas por cadeias de unidades repetidas de monómeros, produzidas artificialmente. Estes compostos podem ser classificados consoante a sua natureza iónica: catiónicos, aniónicos ou não iónicos, ou através da sua massa molecular: alta, média ou baixa (Tripathy e De, 2006).

O Amber pode ser baseado numa estrutura de poliamina, **(figura 9),** ou de poliDADMAC (cloreto de polidimetilamina dialildimetilamónio) **(figura 10)**.

As poliaminas, apresentam-se como líquidos transparentes, de cor âmbar, com 50% de material ativo, tendo uma densidade de 1,14-1,18 kg/L e um pH de 5-6. Estas moléculas podem ser lineares como é o caso do Amber 2006, com uma viscosidade de 150-400 mPa s, ou podem ser ligeiramente ramificadas, formando uma estrutura mais compacta, como é o caso do Amber 2001 HMW (3000-8000 mPa s) (AquaTECH, s.d.; Tripathy e De, 2006; Bolto, 1995).

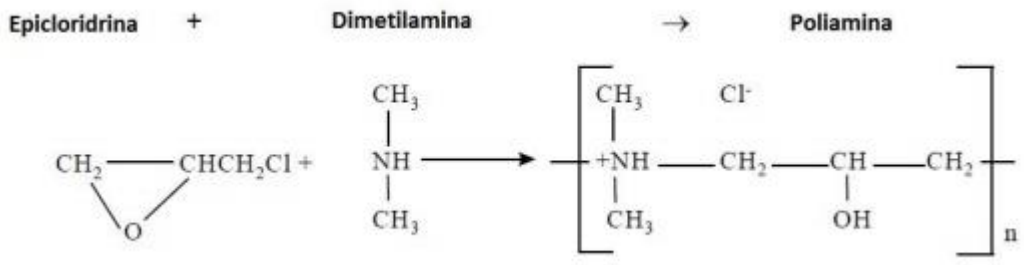


Figura 9- Reação de formação da poliamina.

(Fonte: Nozaic *et al.*, 2001)

O poliDADMAC, apresenta uma viscosidade na faixa dos 500 - 10,000 mPa s, com 40% de material ativo, densidade de 1,06-1,14 kg/L e pH 5-6,5. Trata-se de uma molécula linear e mais rígida. O Amber 2009 é um exemplo deste tipo de molécula, apresentando uma viscosidade de 2000-3000 mPa s (AquaTECH, s.d.). Para a formação deste tipo de compostos, é necessário que ocorra a reação do cloreto de alilo com a dimetilamina, seguindo-se a sua polimerização (Nozaic *et al*., 2001; Bolto, 1995).

Figura 10 - Reação de formação do poliDADMAC.
(Fonte: Nozaic *et al.*, 2001)

No que diz respeito à sua ação, o Amber é utilizado como agente coagulante, uma vez que a sua massa molecular varia entre 200 e 300 kDa e o seu modo de atuação é por neutralização de cargas (AquaTECH, 2018).

A carbonatação é um processo não seletivo que remove a maior parte dos compostos com cor, desde os pigmentos de baixa massa molecular da cana, às melanoidinas e caramelo. O Amber ao ser um produto colocado anteriormente no processo de filtração, vai ter como principal objetivo a aglomeração das partículas, removendo de uma forma mais seletiva alguns dos compostos com cor de elevada massa molecular carregados negativamente, como é o caso das melanoidinas e caramelo. Os complexos formados são posteriormente removidos na fase seguinte, que é a filtração. Assim, as resinas são o último passo de descoloração, onde se removem os compostos de cor remanescentes da carbonatação e filtração, possibilitando desta forma obter a cor desejada do açúcar.

O Amber atua com as moléculas das impurezas da mesma forma que o Talofloc, contudo as quantidades utilizadas são muito menores, utilizando-se em média 75 ppm, o que faz com que o Amber apresente uma relação de custo/desempenho muito mais vantajosa.

Para se proceder à utilização do Amber este tem que ser autorizado por entidades certificadoras a nível alimentar, que assegurem que a sua utilização não põe em risco a saúde do consumidor. O Amber é um produto aprovado pela FDA (Food *and Drug Administration*), para o consumo humano, na concentração de 300 ppm (FDA, 2018). Está ainda presente nos aditivos aceites pela legislação Espanhola, Real Decreto 1488/2009 (BOS, 2009), respeitante à produção de açúcar. Como os produtos Amber são feitos de acordo com as regras islâmicas e também preparados segundo as leis judaicas, apresentam certificação Halal e Kosher. Estas são certificações extremamente importantes para a empresa, pois facilitam a exportação para países do Médio Oriente.

2.5 Produto Acabado

No final do processo de refinação, obtém-se como produto final o açúcar. Este está presente na vida do consumidor mesmo que este não se aperceba, desde o pão que come ao pequeno-almoço, aos refrigerantes e gelados.

No que se refere à produção da Sidul, são produzidos três tipos de açúcar: o açúcar Branco, Amarelo e Moreno.

O açúcar Branco, como referido anteriormente é obtido pela refinação da rama de forma a se obter um produto com cerca de 99,9% de sacarose. No entanto, existem diferentes tipos de açúcar branco que variam na sua definição consoante a cor e a granulometria (Sidul, 2010).

O açúcar utilizado na indústria dos lacticínios e pastelaria apresenta uma granulometria inferior ao açúcar granulado (G), uma vez que é um açúcar que se dissolve mais facilmente. Este tipo de açúcar é designado granulado fino (GF) e extrafino (EF). Por outro lado, o açúcar utilizado no empacotamento de saquetas é granulado grosso (GG) e no caso da indústria farmacêutica é granulado especial (GE). Existem apenas mais duas caracterizações que são o açúcar extra branco (EB) utilizada nas indústrias das bebidas alcoólicas, uma vez que a cor é um fator essencial e o granulado branco (GB) que é um açúcar específico para a coca-cola (Sidul, 2010).

O açúcar amarelo, apresenta cor dourada e o seu teor de humidade é superior ao do açúcar branco, uma vez que no processo de refinação após a fase de evaporação, o açúcar sofre apenas cristalização e secagem. Neste caso, não ocorrendo a centrifugação o melaço que se encontra presente confere ao açúcar um sabor distintivo. O açúcar amarelo representa cerca de 4% da produção total da Sidul (Sidul, 2010 e 2018).

O açúcar moreno é o produto mais recente da Sidul, correspondendo a 0,05% da produção total. Este produto é obtido durante a fase de recuperação, o que lhe confere um aroma a caramelo. O açúcar moreno foi muito bem aceite pelo consumidor, tendo ganho em 2018, o prémio de sabor do ano (Sidul, 2010 e 2018).

A produção mundial de açúcar atingiu aproximadamente 169 milhões de toneladas em 2016, dos quais 80% provêm do processamento da cana-de-açúcar. Nesse mesmo ano, os principais produtores mundiais foram o Brasil, a India e a Tailândia (ISO, 2016).

Embora Portugal não tenha produção de cana-de-açúcar, é provavelmente o único país europeu em que o açúcar consumido é praticamente todo proveniente desta matéria-prima; segundo dados do INE o consumo anual de açúcar *per capita* a nível nacional, em 2016/2017, foi cerca de 30,3 kg/ hab. (INE, 2018).

3 Procedimento Experimental

No presente capítulo serão descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento do projeto. Como já referido, este trabalho dividiu-se em duas fases: estudo da eficiência da remoção de cor com a utilização de um Agente Descolorante, a nível laboratorial e do processo, e avaliação do impacto na cor pelo aumento da pressão de vapor no Evaporador.

3.1 Estudo da Eficiência de remoção de cor com a utilização de um Agente descolorante

3.1.1 Considerações prévias

Dos agentes descolorantes propostos para avaliação, o departamento de qualidade do grupo *ASR* aceitou o polímero sintético catiónico, Amber, e o carvão ativado como produtos válidos para a análise laboratorial. Pelo que foi referido na revisão bibliográfica, o peróxido de hidrogénio apresenta um elevado número de desvantagens o que levou a que o departamento de qualidade o tenha excluído dos produtos a avaliar.

No caso do carvão ativado, este já tinha sido previamente estudado por uma antiga estagiária na Sidul. Os resultados obtidos **(figura 11)** demostraram que o Amber apresentou uma percentagem de descoloração maior que o carvão ativado, daí este ter sido excluído do presente estudo.

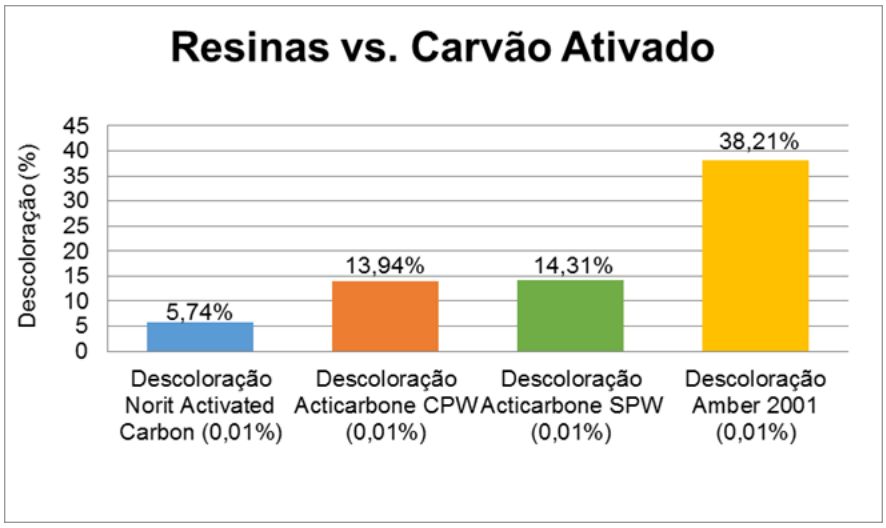


Figura 11 - Comparação da percentagem de descoloração do Carvão Ativado com o Amber.

3.1.2 Avaliação da eficiência descolorante do Amber

3.1.2.1. Material e Métodos Ensaiados

Foram testados, à escala laboratorial, diferentes tipos de Amber: Amber 2009, Amber 2006 e Amber 2001 HMW **(figura 12)** a diferentes concentrações (7,5 ppm; 50 ppm, 75 ppm e 100 ppm) que foram aplicados no licor carbonatado.

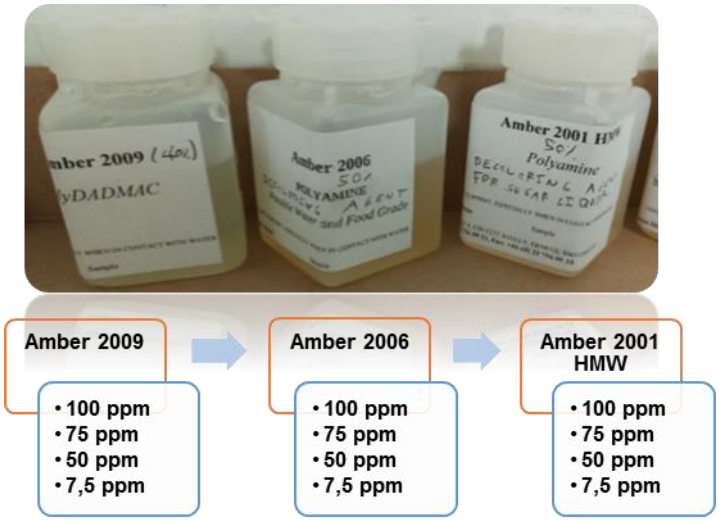


Figura 12- Diferentes tipos e concentrações de Amber utilizados.

Para se proceder aos ensaios e análises laboratoriais foi necessário realizar as seguintes etapas:

1ª Fase: Preparação da amostra de Amber: pesou-se 1g de Amber para um balão volumétrico de 100 ml e perfez-se o volume com água.

2ª Fase: Recolha, em frascos de plástico de 500 mL, do licor do 2º estágio da Carbonatação. De seguida, utilizou-se um copo metálico onde se pesou 1 kg do licor recolhido.

3ª Fase: Seguidamente, colocou-se o copo metálico no banho termostatizado e colocou-se no seu interior o agitador e o termómetro digital, de forma a controlar a temperatura do licor. Assim que a temperatura do licor atingia a temperatura do processo (70-75ºC), adicionou-se o Amber na concentração em estudo e tapou-se com papel de alumínio. No que diz respeito às concentrações, começaram-se as análises pelas concentrações mais baixas 7,5 ppm, de seguida os 50 ppm, os 75 ppm e por último os 100 ppm.

4ª Fase: Atuação do Amber durante 30 min, pois este seria o tempo de residência do produto no processo.

5ª Fase: Retirou-se a amostra e realizaram-se as análises ao Brix, cor e pH.

6ª Fase: Realizou-se o mesmo procedimento para a amostra sem Amber ("branco"), de modo a se obter amostras nas mesmas condições.

Foram realizadas para cada tipo de Amber, 5 repetições por concentração.

Após a análise dos resultados laboratoriais, a Sidul decidiu qual o produto que mais se adequava à refinaria e depois da receção do contentor IBC (Intermediate Bulk Container) de Amber e na presença de um dos técnicos da AquaTECH, empresa fornecedora do produto, e iniciaram-se os testes à escala industrial **(figura 13)**.

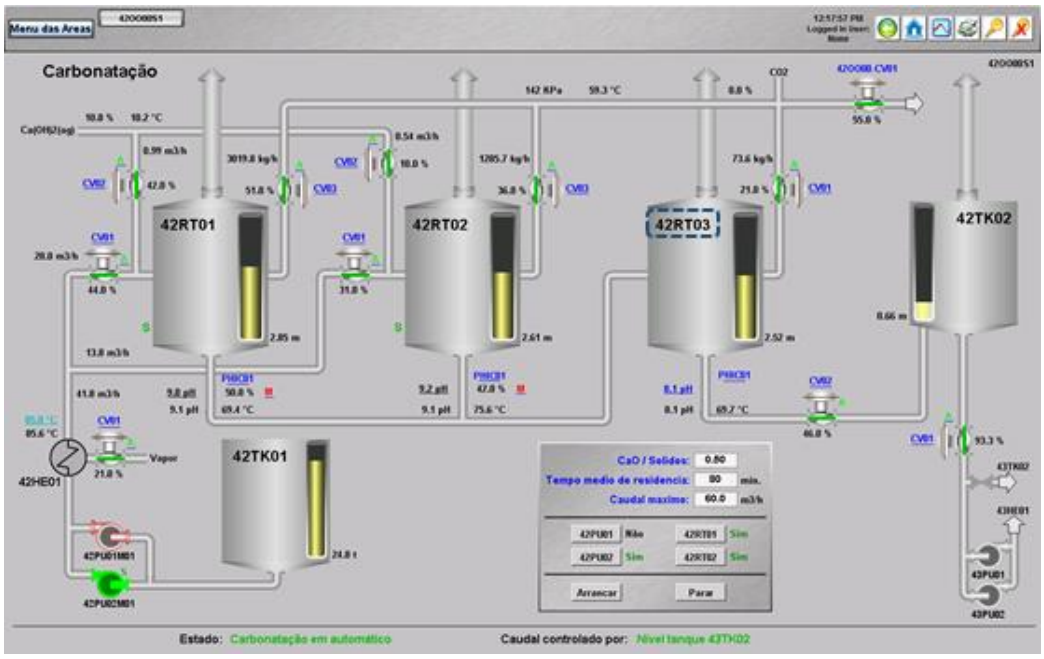


Figura 13- Esquema do processo de Carbonatação da Sidul com indicação (a tracejado) do tanque onde foi incorporado o Amber.

Numa 1ª Fase o contentor IBC foi colocado junto aos tanques da carbonatação e, através de mangueiras ligou-se o contentor à bomba doseadora e esta à entrada do 2º estágio da carbonatação, conforme a **figura 14**. A bomba foi testada e começaram-se a recolher as amostras do licor tratado ao longo do processo **(figura15)**.

Figura 14- *Layout* do processo de incorporação do Amber (tanque IBC, bomba e mangueiras).

Nesta fase foram, por semana, recolhidas em média 6 amostras por dia de 2h em 2h, sendo todas elas analisadas em laboratório a nível do Brix, Cor e pH.

Após o término da recolha das amostras com Amber, e tendo como objetivo determinar a percentagem de descoloração da carbonação (sem utilização do Amber), desligou-se a bomba doseadora e recolheu-se igual número de amostras.

Figura 15- Amostras dos licores recolhidos ao longo do processo.

(Da esquerda para a direita: Licor Bruto, Licor Carbonatado 1º estágio, Licor Carbonatado do 2º estágio, Licor Filtrado e Licor Branco)

3.2 Avaliação do Impacto na Cor do Aumento da Pressão de Vapor no Evaporador

3.2.1 Material e Métodos

No que diz respeito ao estudo do evaporador, e de modo a aumentar a sua *performance* de forma controlada em relação ao aumento de cor foi proposto variar a pressão de vapor e acompanhar a evolução de cor, uma vez que aumentando a pressão a temperatura do licor atinge valores mais elevadas, podendo haver aumento de cor no licor.

No projeto inicial do evaporador o *set point* desta pressão era de 104 kPa, no entanto a esta pressão o vapor não tem força suficiente para entrar nos permutadores de calor e por isso houve a necessidade de a aumentar. Sendo assim, foi proposto estudar 3 valores de pressão e cruzá-los com o aumento de cor e eficiência do evaporador.

Recolheram-se aproximadamente 2 amostras de xarope (cerca de 100mL) por dia durante aproximadamente 2 meses, em todos os estágios da evaporação (entrada do evaporador, nos 3 estágios do pré-evaporador, nos 3 estágios do evaporador e à saída do evaporador), conforme indicado na **figura16**. Para cada uma destas amostras foi medida a temperatura e analisados em laboratório a Cor e o Brix.

Antes de recolher as amostrar registaram-se todos os parâmetros do evaporador na sala de controlo, respetivamente o Brix, Temperatura e caudais (m^3/h), pressão de Vapor (kPa) e temperatura de permutador de todos os locais em que o vapor é aproveitado (*Vapour Melter*, Permutador de água, Carbonatação e Filtração).

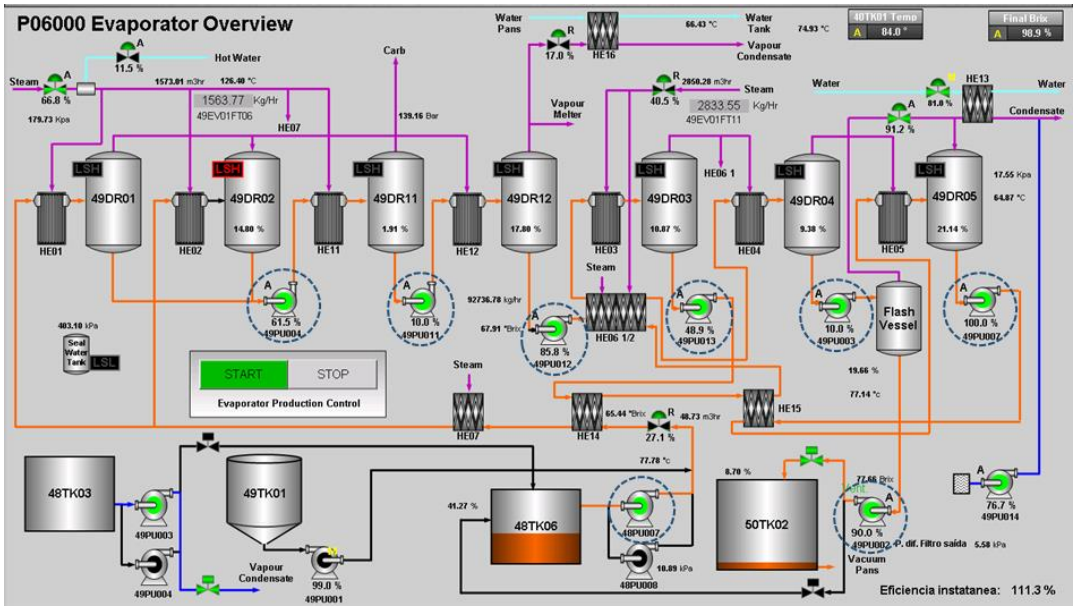


Figura 16 - Esquema do equipamento de Evaporação da Sidul com a localização (a tracejado) dos pontos de amostragem.

3.3 Análises Laboratoriais

Dado que as análises laboratoriais efetuadas foram comuns nos aspetos estudados neste projeto, Brix, Cor e pH, reúne-se neste ponto uma breve descrição da metodologia seguida. Em anexo apresentam-se os protocolos detalhados de cada determinação realizada.

3.3.1 Determinação do Brix

A análise do Brix das amostras foi efetuada no refratómetro indicado na **figura 17**, que determina a % (m/m) de sólidos solúveis à temperatura de 20ºC.

No Anexo **A** encontra-se o protocolo laboratorial.

Figura 17- Refratómetro Rudolph J57HA Automatic.

3.3.2 Determinação do pH

Esta medição de pH foi realizada no aparelho *Metrohm 632 pH-meter* **(figura 18).**

No Anexo **B** encontra-se o protocolo laboratorial.

Figura 18- Aparelho medidor de pH (*Metrohm 632 pH-meter*) e Agitador Magnético.

3.3.3 Avaliação da Cor

Para se proceder a esta análise, a amostra tem que ser diluída, filtrada e no final procede-se ao acerto do pH. A diluição é feita de forma a se obter uma amostra com aproximadamente 40-50% de sólidos. Depois de diluída a amostra é filtrada, sendo utilizada uma membrana filtrante de 0,45 µm de tamanho de poro e 47 mm de diâmetro. Por fim é necessário ajustar o pH a 7,0 ± 0,2, com soluções diluídas de hidróxido de sódio (NaOH) e de ácido clorídrico (HCl).

Para a medição da cor, utiliza-se uma célula com 10 mm de percurso ótico, que se enche com a solução homogeneizada. A absorvância foi lida a 420 nm, com utilização do espectrofotómetro *Hitachiu-2001,* apresentado na **figura 19**.

Se a leitura da solução não for feita a 20ºC é necessário efetuar a correção do valor de Brix para essa temperatura (**tabela II** que se encontra no Anexo C). De seguida, é necessário converter a concentração da solução em ºBrix, expressa em g/100 g, para g/100 cm^3 (**tabela III** apresentada no Anexo C).

A cor das amostras é calculada utilizando a **equação 3.1**

$$Cor\ (ICUMSA) = 1000 \times\ a_s \qquad (3.1)$$

Em que, a_s (índice de absorvância) é definida pela **equação 3.2**

$$a_s = 100\ \times \frac{A_s}{b \times c} \qquad (3.2)$$

Onde $\boldsymbol{A_s}$ é o valor da absorvância da solução, $\boldsymbol{b}$ o comprimento da célula em cm e $\boldsymbol{c}$ a concentração da solução em g/cm^3 (Schneider, 1979).

No Anexo **C** encontra-se o protocolo laboratorial.

Figura 19- Espectrofotómetro Hitachiu-2001.

4 Resultados e Discussão

4.1 Avaliação da eficiência descolorante do Amber

4.1.1 Estudo de eficiência a nível laboratorial

A análise estatística dos resultados obtidos com o Amber 2009, Amber 2006 e Amber 2001 HMW foi realizada no Microsoft Office Excel e, para a comparação entre amostras, procedeu-se à análise de variância (ANOVA), onde se aplicou o teste de Tukey para um nível de significância de 95% ($p<0,05$), tendo sido utilizado o programa estatístico *Statistica versão 13.3*.

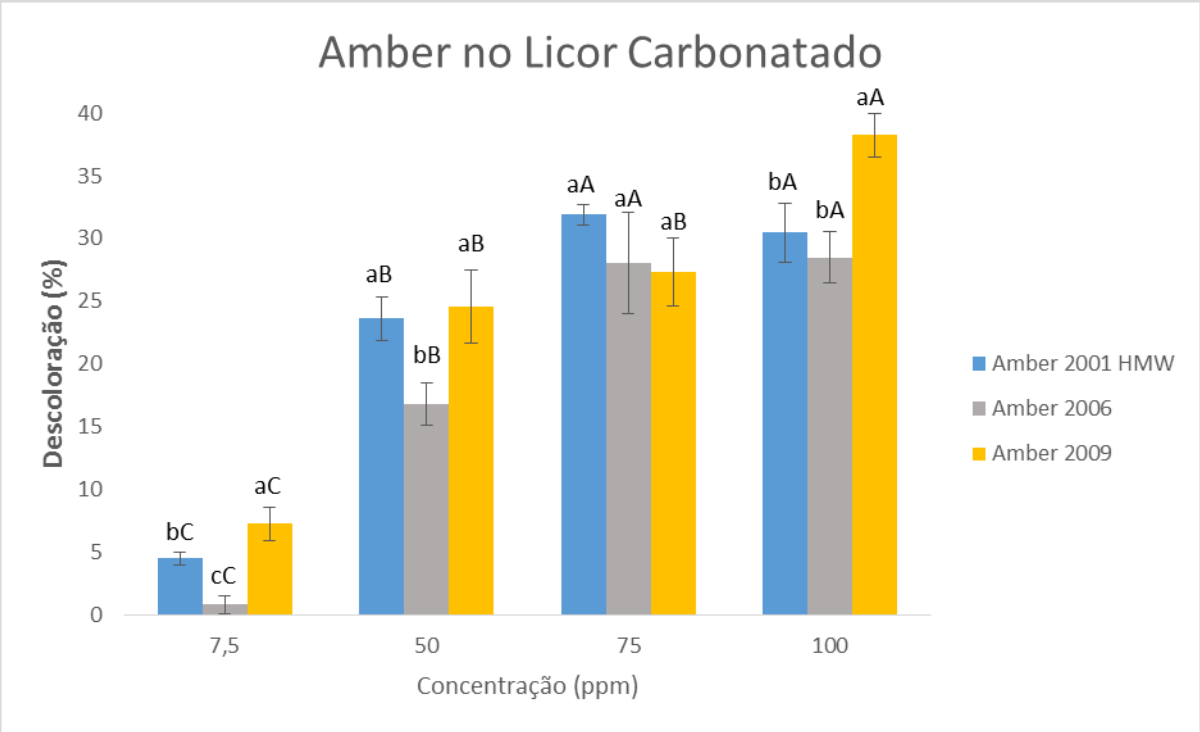


Figura 20 -Percentagem de descoloração de cada um dos produtos Amber para cada uma das concentrações (ppm) aplicadas ao licor carbonatado.

(No topo das colunas, as barras representam o desvio padrão, sendo n=5; a mesma letra minúscula refere-se a diferenças não significativas ($p>0,05$) para a mesma concentração dos diferentes Amber; a mesma letra maiúscula sinaliza diferenças não significativas ($p>0,05$) entre concentrações diferentes do mesmo Amber)

Através da **figura 20** é visível que para uma concentração de 7,5 ppm todos os Amber analisados são significativamente diferentes ($p<0,05$) na percentagem de descoloração. No caso dos 50 ppm observamos que a percentagem de descoloração do Amber 2006 é significativamente inferior ($p<0,05$) quando comparado com os restantes Amber (2001 HMW e 2009), os quais não apresentam entre si diferenças significativas ($p>0,05$). Para 75 ppm não se verificam diferenças significativas ($p>0,05$), na percentagem de descoloração dos diferentes Amber. Por fim, para 100 ppm a percentagem de descoloração do Amber 2009 é significativamente superior ($p<0,05$) à dos restantes Amber analisados, contudo podemos observar que o Amber 2001 HMW e Amber 2006, a esta concentração, não diferem significativamente ($p>0,05$).

Analogamente foram comparadas para o mesmo Amber as diferentes concentrações, verificando-se que, para o Amber 2001 HMW a 7,5 ppm a % de descoloração é significativamente inferior ($p<0,05$) à alcançada com qualquer das restantes concentrações. Quando comparadas as duas concentrações mais altas (75 ppm e 100 ppm) observamos que não existem diferenças significativas ($p>0,05$) entre elas, mas mostram um desempenho significativamente superior aos 50 ppm ($p<0,05$). Podemos então concluir que para o Amber 2001 HMW a utilização de uma concentração de 75 ppm permite alcançar os melhores valores de descoloração.

Relativamente ao Amber 2006 observamos que também neste caso o melhor resultado de descoloração se atingiu para os 75 ppm, não havendo diferenças significativas ($p>0,05$) com o aumento da concentração para 100ppm.

Por último, no Amber 2009 a percentagem de descoloração foi significativamente ($p<0,05$) superior para 100 ppm e inferior para 7,5 ppm. Para uma concentração de 50 ppm não se verificaram diferenças significativas ($p>0,05$) comparativamente aos resultados apresentados a uma concentração de 75 ppm. Concluindo-se que para o Amber 2009 a concentração de 100 ppm é onde se verifica os melhores resultados de descoloração.

De uma forma global, pode-se constatar que o Amber 2006 foi o que registou os valores mais baixos de descoloração, seguindo-se o Amber 2001 HMW e o Amber 2009. A possível origem deste comportamento é que todas estas moléculas possuem uma estrutura diferente, o que faz com que se comportem diferentemente quando incorporadas no licor carbonatado, isto porque a eficiência da descoloração do Amber depende da estrutura do polímero, da sua massa molecular e das características dos compostos com cor (Chorão *et al.*, 2016).

Quando chegou o momento da empresa decidir qual seria o Amber a selecionar para os ensaios à escala industrial, atendeu-se a estes resultados e à relação percentagem de descoloração/preço do produto, tendo-se verificado ser mais favorável utilizar o Amber 2001 HMW na concentração de 75 ppm, sendo por isso estas condições as escolhidas para os ensaios no processo.

4.1.2 Estudo de eficiência a nível do processo

As ramas existentes na Sidul eram provenientes de diferentes países, apresentando diferentes intensidades de cor. Na **tabela 4**, são indicadas as ramas usadas nos ensaios de descoloração a nível do processo, assim como os valores de % de remoção de cor sem adição do agente descolorante e com a aplicação no licor carbonatado do Amber 2001 HMW, a 75 ppm.

Tabela 4- Resumo com a média dos resultados obtidos com a aplicação de Amber 2001 HMW (75ppm) no licor carbonatado, a nível do processo.

	ppm	Rama	Licor Bruto (UI)	IV	Licor Filtrado (UI)	IV	% Descoloração Carbonatação	%Desc. AMBER	Licor Branco (UI)	%Desc. Resinas	% Desc. Total
Sem Amber	-	África do Sul	1186	2,55	666	2,74	42%	-	144	78%	88%
Com Amber	75	Reunião:Guadalupe	2487	2,38	1059	2,94	57%	15%	229	78%	91%
		Guadalupe	1646	2,36	779	2,85	53%	10%	176	77%	89%
		C.Rica/Honduras (1:1) + África do Sul	1520	2,27	650	2,75	57%	15%	180	72%	88%
		Guadalupe	1380	2,29	720	2,68	48%	5%	207	71%	85%

Para ramas de diferentes origens e com diferentes intensidades de cor, nos ensaios que se realizaram a percentagem de descoloração da carbonatação, na ausência do agente descolorante, é em média de 42%.

Com a utilização do Amber, observa-se que a descoloração desta fase do processo aumenta entre os 5 e os 15%, sendo de realçar que para o licor bruto com cor mais elevada, a percentagem de descoloração da carbonatação aumenta em cerca de 15%, mantendo-se a descoloração das resinas nos 78%, pelo que a descoloração total aumenta, como seria de esperar, em cerca de 3%. Por outro lado, para o licor bruto com menor cor, a percentagem de descoloração da carbonatação aumentou 5%, a das resinas diminui aproximadamente 7% e a descoloração total diminuiu.

Seguidamente procedeu-se à análise estatística dos resultados resumidos na **tabela 4**, com o intuito da sua melhor interpretação. Para o tratamento dos dados deste estudo utilizou-se o programa estatístico Minitab®, onde se construíram cartas de controlo e se realizou o teste de hipóteses para cada uma das três fases de descoloração consideradas: Carbonatação, Resinas e Descoloração Total. Numa primeira etapa trataram-se todos os resultados obtidos com Amber contrapondo-os com os dados históricos da empresa (sem Amber), de forma a observar se a utilização do Amber seria benéfica para a empresa em todo o tipo de licores brutos ou se só para aqueles com cores mais acentuadas, como se tinha concluído na

primeira análise. Partindo dessa informação contruíram-se as cartas de controlo e fez-se o teste de hipótese **(anexo D - figuras 27,28 e 29)**.

A seguir são apresentadas de uma forma resumida as cartas de controlo, **figura 21**, em cuja análise se verificou existirem pontos que se encontram fora dos limites de controlo, pontos esses que resultam de causas estranhas ao processo (AEP, 2006). No entanto, de forma a obter uma perspetiva coerente com o critério habitualmente seguido pela empresa, achou-se por bem considerar todos os valores obtidos uma vez que na indústria as variáveis existentes são difíceis de controlar.

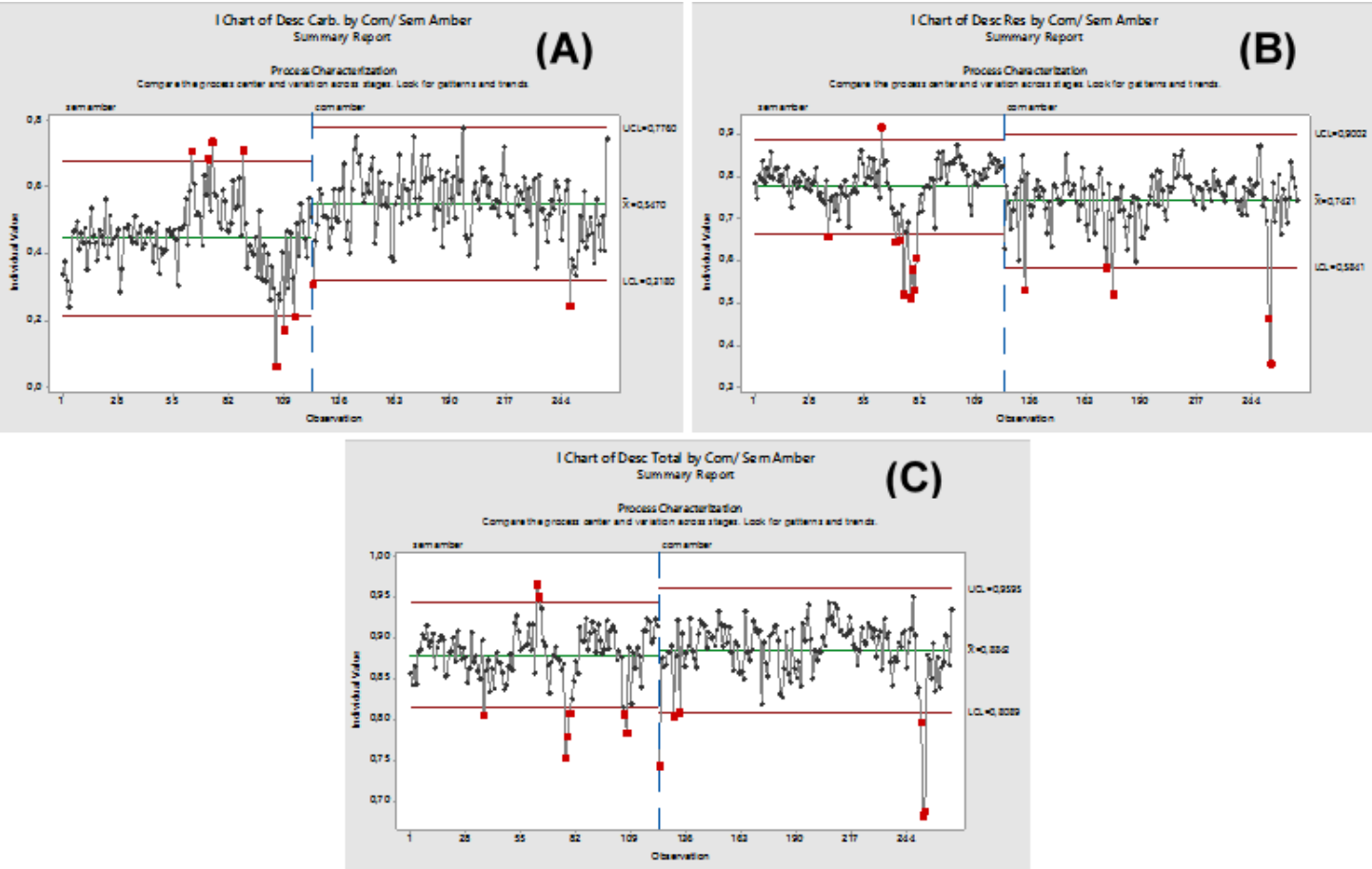


Figura 21 - Cartas de controlo das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, considerando-se todos os resultados.

De acordo com o teste de hipóteses, para um nível de confiança de 90%, os resultados obtidos **(figura 22)** demonstraram que, no que diz respeito à carbonatação, com o Amber a percentagem de descoloração aumentou significativamente, em cerca de 10%.

No caso da descoloração conseguida pelas resinas, quando ocorre a incorporação do Amber esta percentagem decresce cerca de 3%. Esta diminuição deve-se ao facto de as resinas estarem dimensionadas para uma cor de entrada até 800 UI e com a incorporação do Amber existirem menos compostos de cor para serem removidos.

Por fim, observou-se que a descoloração total registou um aumento inferior a 1%.

2-Sample t Test for Desc Carb. by Com/ Sem Amber
Summary Report

(A)

Individual Samples

Statistics	com amber	sem amber
Sample size	144	122
Mean	0,54698	0,44776
90% CI	(0,5338; 0,5602)	(0,43185; 0,46368)
Standard deviation	0,095880	0,10606

Difference Between Samples

Statistics	*Difference
Difference	0,099219
90% CI	(0,078595; 0,11984)

*Difference = com amber - sem amber

2-Sample t Test for Desc Res by Com/ Sem Amber
Summary Report

(B)

Individual Samples

Statistics	com amber	sem amber
Sample size	144	122
Mean	0,74211	0,77538
90% CI	(0,7322; 0,7521)	(0,76514; 0,78561)
Standard deviation	0,072134	0,068192

Difference Between Samples

Statistics	*Difference
Difference	-0,033272
90% CI	(-0,047496; -0,019048)

*Difference = com amber - sem amber

2-Sample t Test for Desc Total by Com/ Sem Amber
Summary Report

(C)

Individual Samples

Statistics	com amber	sem amber
Sample size	144	122
Mean	0,88420	0,87838
90% CI	(0,8787; 0,8897)	(0,87329; 0,88347)
Standard deviation	0,039604	0,033903

Difference Between Samples

Statistics	*Difference
Difference	0,0058152
90% CI	(-0,0016245; 0,013255)

*Difference = com amber - sem amber

Figura 22- Teste de hipóteses das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, considerando-se todos os resultados.

Contudo, não era esse o objetivo da empresa com a incorporação do Amber, mas sim aumentar a percentagem de descoloração da carbonatação e manter a das resinas, o que resultaria num aumento da descoloração total.

Para tentar alcançar estes objetivos, colocaram-se no programa Minitab®, todos os dados em que foi feita a adição do Amber e obteve-se a **equação 4.1,** que relaciona a percentagem de descoloração total, com a descoloração das resinas e da carbonatação:

$$\%Desc.\ T = -0{,}06333 + 1{,}04237X_1 + 1{,}1776\,X_2 - 0{,}10898\,{X_2}^2 - 1{,}0784\,X_1 \times X_2 \quad (4.1)$$

onde, X_1 é a % desc. das Resinas e X_2 a % desc. da Carbonatação

Utilizando a equação da reta com os valores que pretendemos obter, ou seja, uma descoloração total de aproximadamente 91% e uma descoloração das resinas de 78%-79%, constatou-se que a percentagem de descoloração da carbonatação tinha que ser superior a 55%. Verificou-se que, para se ter esta percentagem de remoção de compostos de cor na carbonatação, a cor do Licor Bruto teria que ser superior a 1760 UI **(Anexo E)**; devido à incerteza das análises e à variabilidade inerente, estimou-se que a partir de 2000 UI de cor do licor bruto seria vantajoso utilizar o Amber.

Voltou a fazer-se uma análise gráfica e estatística aos resultados com e sem Amber, apenas com valores de cor de licor bruto iguais ou superiores a 2000 UI, **(Anexo F - figuras 31,32 e 33)**. Neste caso**,** verificou-se que com a utilização do Amber, os resultados apontam para: (i) um aumento de cerca de 15% na percentagem de descoloração da carbonatação, para um nível de confiança de 90%**, figura 23.A**; (ii) a manutenção da percentagem de descoloração das resinas para a qual foram dimensionadas, considerando o nível de confiança de 95%, **figura 23.B**; (iii) um aumento de aproximadamente 3 % na descoloração total (nível de confiança de 90%), **figura 23.C**. Podemos então concluir que quando a cor de entrada é de 2000 UI, ocorre uma maior remoção de compostos com cor na fase de carbonatação, traduzindo-se numa cor de entrada nas resinas para as quais estas estão dimensionadas, daí a percentagem de descoloração nesta fase do processo se manter constante.

2-Sample t Test for % Descoloração Carbonatação by Com/ Sem Amber
Summary Report

(A)

Statistics	Individual Samples com amber	sem amber
Sample size	28	122
Mean	0,59965	0,44776
90% CI	(0,5675; 0,6318)	(0,43185; 0,46368)
Standard deviation	0,099750	0,10606

Statistics	Difference Between Samples *Difference
Difference	0,15188
90% CI	(0,11630; 0,18747)

*Difference = com amber - sem amber

2-Sample t Test for %Descoloração (Resinas) by Com/ Sem Amber
Summary Report

(B)

Statistics	Individual Samples com amber	sem amber
Sample size	28	122
Mean	0,77557	0,77538
95% CI	(0,7497; 0,8014)	(0,76316; 0,78760)
Standard deviation	0,066613	0,068192

Statistics	Difference Between Samples *Difference
Difference	0,00019692
95% CI	(-0,028119; 0,028513)

*Difference = com amber - sem amber

2-Sample t Test for % Descoloração T by Com/ Sem Amber
Summary Report

(C)

Statistics	Individual Samples com amber	sem amber
Sample size	28	122
Mean	0,91262	0,87838
90% CI	(0,9040; 0,9212)	(0,87329; 0,88347)
Standard deviation	0,026773	0,033903

Statistics	Difference Between Samples *Difference
Difference	0,034236
90% CI	(0,024314; 0,044158)

*Difference = com amber - sem amber

Figura 23 - Teste de hipóteses das três fases de descoloração **(A)** Carbonatação, **(B)** Resinas e **(C)** Descoloração Total, para valores de cor de Licor Bruto ≥2000 UI.

Ainda a partir dos dados da **tabela 4** foi possível perceber que o I.V. ao longo do processo aumentava, contrariamente o que seria espectável, ou seja, a sua diminuição de forma contínua no processo de refinação. Tentando perceber quais as razões que poderiam justificar o aumento deste parâmetro do licor bruto para o licor filtrado, afigura-se provável que a sua origem possa estar ligada essencialmente a dois aspetos. Um deles são os valores elevados de pH que fazem com que o meio apresente uma elevada alcalinidade, o que leva à formação de HADP. Por outro lado, verificou-se que o permutador de calor se encontrava muitas vezes bloqueado obrigando ao seu *bypass*, o que significa que é utilizado vapor direto para aquecer

o tanque do Licor Filtrado de forma a manter uma temperatura mínima para uma boa filtrabilidade. Esta situação leva à formação de compostos de cor, devido à elevada temperatura do vapor utilizado (aprox. 120 ºC).

Depois de identificado o problema, a solução encontrada passa pela implementação no permutador de um sistema CIP, o que levará a que se deixe de utilizar vapor direto para aquecer o licor filtrado. Deste modo, a temperatura utilizada será mais baixa, evitando-se a formação de cor e como consequência a cor do licor filtrado tenderá a diminuir.

4.2 Análise custo-benefício

Posteriormente realizou-se uma análise custo-benefício da utilização de Amber para cores de licor bruto 2000 UI, e obtiveram-se os resultados que constam na **tabela 5**, considerando os seguintes parâmetros:

- Produção anual de Rama = 200 336 t
- 239 dias de trabalho
- Caudal do Licor Bruto = 39,63 m^3/h
- Balanço Global de sólidos

Tabela 5- Análise custo-benefício para a utilização do Amber em licor bruto com cor de 2000 UI

ppm	t/ano	custo/uni (€)	Euros/ano	Licor Bruto 1	% Desc. Amber	Licor Bruto 2	% Desc. Carbonatação	Licor Filtrado	% Desc. Resinas	Licor Branco	Lucro
0	-	-	-	2000	0	2000	45	1100	78	242	
50	11,37	2,18	24 778 €	2000	5	1900	45	1045	78	230	1 530 €
75	**17,05**	**2,18**	**37 167 €**	**2000**	**15**	**1700**	**45**	**935**	**78**	**206**	**42 350 €**
100	22,73	2,18	49 557 €	2000	15	1700	45	935	78	206	29 961 €

Se utilizarmos o Amber 2001HMW em licores brutos de 2000 UI, todo o ano, estima-se que o aumento da descoloração total, refletida na redução da cor do licor branco, conduza a um benefício económico de cerca de 42 kEuros. Este lucro é calculado com base na cor do licor branco que ao ser considerada no Balanço Global de Sólidos calcula automaticamente o lucro total, ao qual é subtraído o custo/ano do Amber obtendo-se o valor real do lucro que a empresa teria.

Complementarmente a este estudo, e seguindo-se o mesmo raciocínio, considerou-se a possibilidade de em vez de se incorporação o Amber no processo, passar a realizar seis mudanças de resinas de permuta iónica por ano em vez de cinco e assim perceber qual seria a opção mais vantajosa em termos de beneficio económico.

Os resultados desta análise encontram-se na **tabela 6**, para cuja elaboram se consideraram os seguintes aspetos:

- Um conjunto de resinas são aproximadamente 8 m^3;
- Segundo dados históricos da empresa, é espectável que mais uma mudança das resinas aumente a descoloração em 2%.

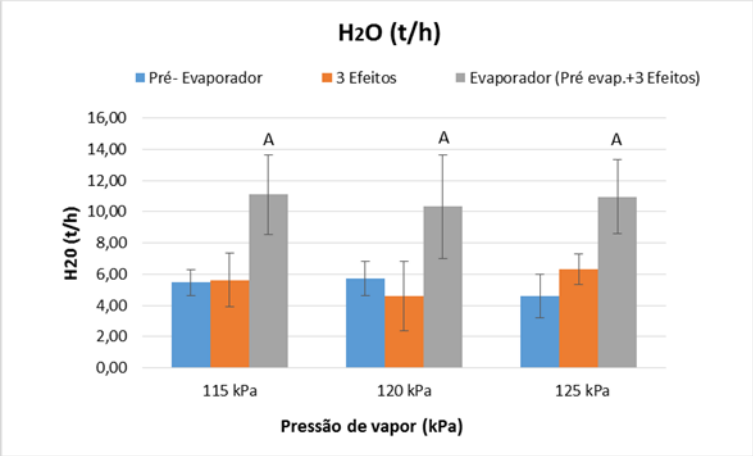
Como se pode verificar esta é uma alternativa economicamente menos vantajosa.

Tabela 6- Análise custo-benefício para o incremento no uso de resinas em licor bruto com cor de 2000 UI

m^3/ano	custo/uni (€)	Euros/ano	Licor Bruto 1	Licor Bruto 2	% Desc. Carbonatação	Licor Filtrado	% Desc. Resinas	Licor Branco	Lucro
0	3,02	0	2000	2000	45	1100	78	242	
8	3,02	24 160 €	2000	2000	45	1100	80	220	**23 807 €**

4.3 Evolução da cor no Evaporador

Na análise dos efeitos da alteração da pressão do vapor usado no evaporador, compararam-se os resultados obtidos para a água evaporada (t H_2O/h), a eficiência do evaporador (t H_2O evaporada/ tvapor) e a evolução da cor durante a operação de evaporação conforme apresentado nas figuras abaixo.



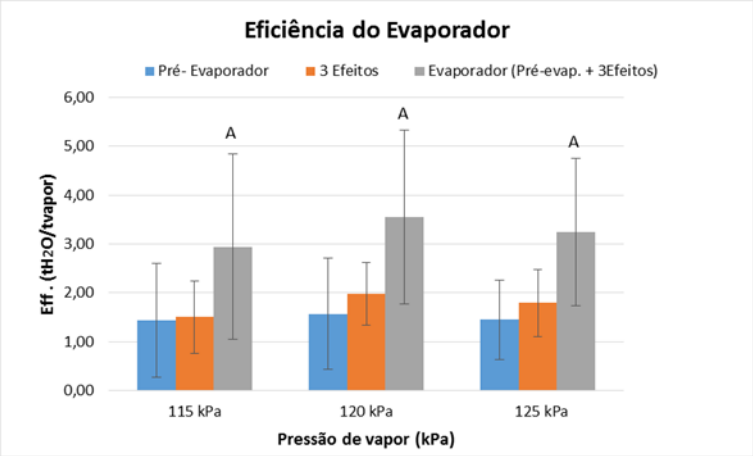


Figura 24- Evaporação água (t/h) e a Eficiência do evaporador (tH_2O evaporada/ tvapor).

(As barras no topo das colunas representam o desvio padrão; H_2O evaporada, n=10 e Eficiência do Evaporador, n=8; a mesma letra maiúscula refere-se a diferenças não significativas (p>0,05) entre diferentes pressões de vapor -ANOVA, teste de Tukey)

Observando os valores obtidos, **figura 24**, e para um nível de confiança de 95%, verifica-se que a evaporação de água (t/h) não varia de forma significativa com o aumento de pressão e o mesmo se observa na eficiência do Evaporador.

Seguiu-se a análise da temperatura registada em cada um dos efeitos do evaporador, nas diferentes pressões consideradas, cujos resultados se podem observar na **figura 25.** Seria de esperar que quanto maior a pressão, maior a temperatura no evaporador e, por consequência, maior a temperatura do licor. Apesar disso, podemos constatar que são poucos os efeitos em que se observa um aumento consistente da temperatura.

Nos 3 efeitos do pré-evaporador (49DR01 e 02; 49DR11 e 49DR12) os resultados são mais inconstantes, não se podendo tirar ilações conclusivas. Estes resultados poder-se-ão dever às fugas que o evaporador apresentava na altura da recolha das amostras.

No caso do evaporador (efeitos 49DR03; 49DR04 e 49DR05) observa-se que, para a pressão de 125 kPa, ocorre nos três efeitos um aumento significativo da temperatura em relação à registada a 120 kPa; por outro lado, não se observam diferenças significativas entre as temperaturas a 115 e a 120 kPa. Tal como referido para o pré-evaporador, os resultados obtidos para os três níveis de pressão não permitem uma apreciação consistente do efeito da variação da pressão de vapor no aumento da temperatura.

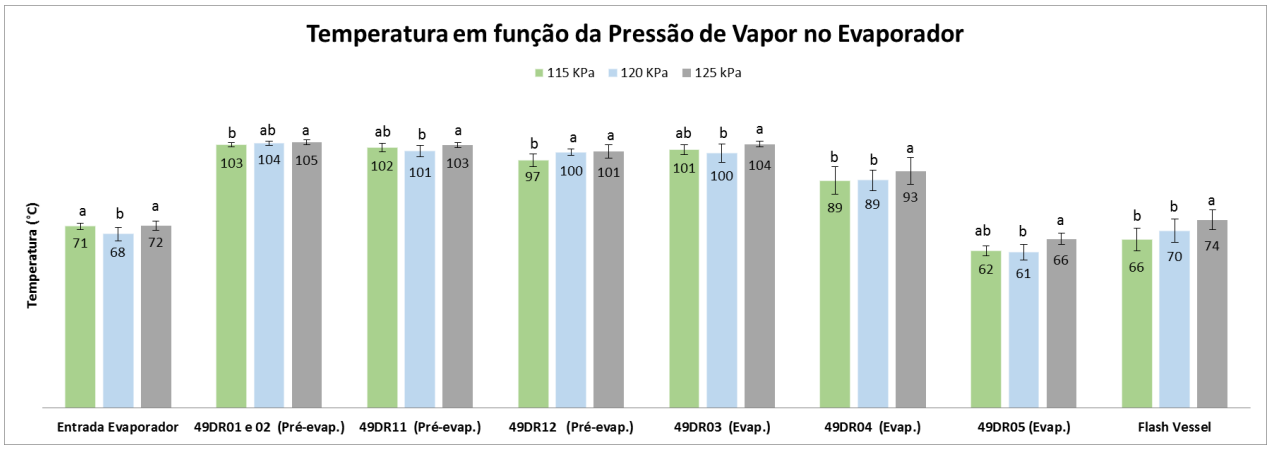


Figura 25- Temperatura em cada efeito do evaporador consoante as diferentes pressões de vapor.

(As barras no topo das colunas representam o desvio padrão, n=13; a mesma letra minúscula representa diferenças não significativas (p>0,05) entre diferentes pressões de vapor em cada componente do evaporador - ANOVA, teste de Tukey)

Em relação à evolução da cor durante a operação de evaporação, pode-se verificar através da **figura 26** que, mesmo para diferentes cores à entrada no evaporador, não se registou um aumento significativo (p>0,05) na cor do licor no evaporador ao fazer-se variar a pressão do vapor injetado entre 115 e 125 kPa.

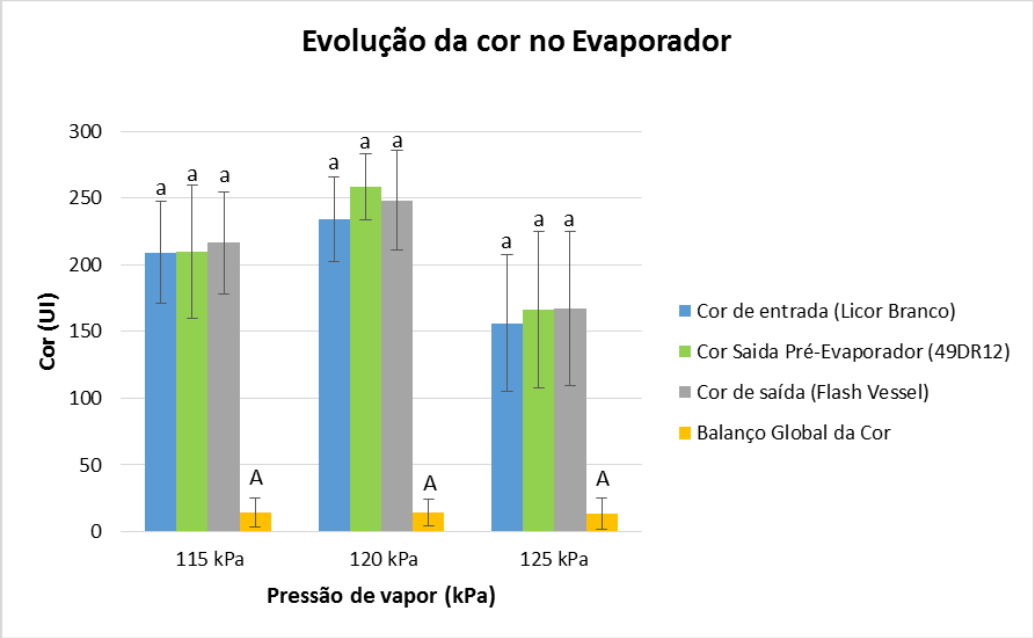


Figura 26- Evolução da cor do licor ao longo do Evaporador.

(As barras no topo das colunas representam o desvio padrão, n= 16; valores de cor com a mesma letra minúscula ou maiúscula não são significativamente diferentes (p>0,05) - ANOVA, teste de Tukey)

Após se terem analisado todos os resultados e se ter verificado que com o aumento da pressão não se registou um aumento de cor, a empresa optou por trabalhar a 125 kPa, uma vez que é de esperar que a esta pressão ocorra uma maior evaporação de água no pré-evaporador, ao contrário do que foi observado. O facto de não se ter chegado a este resultado pode dever-se a uma recolha insuficiente de amostras ou aos problemas (fugas) que foram detetados no evaporador.

5 Conclusões

No presente trabalho estudou-se a remoção de cor no processo de refinação, incidindo-se essencialmente em duas fases do processo: **(i)** Carbonatação em que se testou o agente descolorante, Amber; **(ii)** Evaporação em que se observou se diferentes pressões influenciavam de forma significativa o aumento de cor do licor.

(i) A conclusão inicial que se pode tirar, a nível laboratorial, foi que em termos de percentagem de descoloração, o Amber 2006 registou os valores mais baixos, seguindo-se o Amber 2001 HMW e o Amber 2009. O produto que apresentou uma relação percentagem de descoloração/preço mais favorável à empresa, foi o Amber 2001 HMW na concentração de 75 ppm, sendo por isso o escolhido para a posterior análise a nível do processo.

No processo concluiu-se que a percentagem de descoloração do Amber variava conforme a cor do licor bruto, observando-se uma maior percentagem de descoloração para cores mais elevadas (≥ 2000 UI).

Nesta primeira fase do trabalho, pode-se concluir que os valores de descoloração obtidos em laboratório são diferentes dos alcançados à escala industrial. Após uma reflexão sobre estas diferenças, chegou-se à conclusão que podem dever-se essencialmente a dois fatores. O mais imediato, e facilmente identificável, tem a ver com a maior facilidade de à escala laboratorial controlar as variáveis do processo, como é o caso da temperatura. Por outro lado, o facto de se ter detetado haver geração de cor no processo (aumento do valor de I.V.), numa fase em que não seria suposto isso acontecer, interferiu no resultado obtido para a percentagem de descoloração registada; assim que se implementar o projeto CIP no permutador de calor, muito provavelmente a percentagem de descoloração do Amber no processo irá aumentar.

Em termos de investimento, este é um projeto com custos muito reduzidos, sendo necessária apenas uma bomba doseadora e a utilização de tubagens transparentes, de forma a controlar o bombeamento do produto para o tanque, uma vez que o Amber apresenta uma elevada viscosidade. No que se refere ao benefício económico da empresa, estima-se que, se o Amber for utilizado todo o ano, este seja de aproximadamente de 42 kEuros, um lucro superior ao obtido com mais uma mudança das resinas.

(ii) Relativamente ao aumento da pressão de vapor no evaporador, constatou-se que este não influenciou de forma significativa a evaporação de água (t/h) e a eficiência do evaporador (tH_2O evaporada/ tvapor). A análise estatística revelou ainda, que apesar de se verificarem diferenças significativas ($p<0,05$) na temperatura do evaporador sobretudo ao nível da pressão de 125 kPa, o mesmo não se verificou na evolução da cor. Tendo em conta o conjunto de resultados obtidos, a empresa optou por utilizar vapor à pressão de 125 kPa.

No que diz respeito ao evaporador, teria sido vantajosa a recolha de um maior número de amostras antes e após a reparação das fugas detetadas no equipamento, de maneira a avaliar prováveis melhorias no processo de evaporação.

Num trabalho futuro, seria interessante voltar a estudar o Amber e perceber o impacto das alterações feitas no processo, nomeadamente a incorporação do sistema CIP no permutador, na percentagem de descoloração do Amber. Para além disso, seria importante analisar o efeito a longo prazo da aplicação deste agente descolorante, no sentido de verificar se diminui de forma significativa o número de mudanças das resinas de permuta iónica.

6 Referências Bibliográficas

AEP (2006) *Controlo Estatístico do Processo*. Disponível em:http://www.aeportugal.pt/Inicio.asp?Pagina=/Areas/Qualidade/FerramentasQualidadeControlo&Menu=MenuQualidade. Acesso em 12 de Novembro de 2018.

AquaTECH (s.d.) Polymeric *and Inorganic Coagulants.* Disponível em: http://www.aquaplustech.ch/Site/Coagulants.html. Acesso em 3 de Agosto de 2018.

AquaTECH (2018) *Ficha de Dados de Segurança- AMBER 2001,2002, 2006*. 9p

Arnold, J. (2017) Sugar Refining Process Descoloring agente: Amber. 27 diapositivos. Acessível na Sidul Açucares, Lisboa, Portugal.

Baikow, V.E. (1982) *Manufacture and Refining of Raw Cane Sugar*. 2nd ed. vol.2. Amsterdam: Elsevier Scientific. 588 p.

Bento L.S.M., (2004) *Decolorization of sugar solutions with oxidants and ion exchange resins*. Canada: Conference Sugar Industry Technologists (S.I.T), Poster 868.

Bento, L.S.M. (2009a) Colorants through cane sugar production and refining* (Parte1). *Sugar Industry/Zuckerindustrie,* 123 (3), p. 168-176.

Bento, L.S.M. (2009b) *Colorants through cane sugar production and refining* (Parte 2). Sugar Industry/Zuckerindustrie*, 134 (4), p. 230-236.

BOE (2009) *Real Decreto 1488/2009 - Modificación de la Reglamentación técnico-sanitaria sobre determinados azúcares destinados a la alimentación humana*. Buletín Oficial del Estado, Núm. 244, Sec. I., 2009, p. 85379-85383. Gobierno de Espanã, Madrid. Disponível em: http://www.cibr.es/ka/apps/cibr/docs/rd-1488-2009.pdf. Acesso em 12 de Agosto de 2018.

Bolto, B.A. (1995) *Soluble Polymers in Water Purification*. vol.20.Australia: Elsevier Science, p. 987-1041.

Chen, J.C.P. e Chou, Chung-Chi (1993) *Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and their Chemists*. 12th ed. New York: John Wiley.1090 p.

Chorão, J.M., Arnold, J. e Hunkeler D. (2016) The use of Colour Precipitants in a Carbonatation Refinery. 42 diapositivos. Acessível na Sidul Açucares, Lisboa, Portugal.

Clark, M.A. e Godshall, M.A. (1988) *Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane*. 1st ed. vol.9. Amsterdam: Elsevier Scientific. 406 p.

Davis, S.B. (2001) The chemistry of colour removal: A processing perspective. *Proceedings South African Sugar Technologists Association*, p. 328-336

Decreto-Lei n.º 290/2003 – *Características, acondicionamento e rotulagem de determinados açúcares constituídos por sacarose, glucose e frutose destinados à alimentação humana*. Diário da República — I Série-A, de 15 de Novembro de 2003. Disponível em https://dre.pt/application/file/a/446421. Acesso em 12 de Novembro de 2018.

Elvin, J.R. (1996) Decolourisation and Clarification of Sugar Solutions using Colour Precipitants and Flocculants. *SPRI Workshop*, p.159-181

FAO (2018) *Sugar Cane Area harvested, Yield and Production Qantity*. Disponível em: http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC. Acesso em 12 de Outubro de 2018.

FDA (2018) *Secondary direct food additives permitted in food for human consumption***.** Code of Federal Regulations, 21- Part 173. U.S, Food and Drug Administration**.** Disponível em: https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=173.60. Acesso em 11 de Maio 2018.

Godshall, M.A., Roberts, E.J. e Miranda, X.M. (2001) Composition of the soluble, nondialyzable components in raw cane sugar. *Journal of Food Processing Preservation*, 25, p. 323-335.

INE (2018) *Consumo humano de açúcar per capita (kg/ hab.);Anual.* Disponível em: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0000198&contexto=bd&selTab=tab2. Acesso em 12 de Outubro de 2018.

ISO (2016) - *The Sugar Market: International Sugar Organization (ISO)*. Disponível em https://www.isosugar.org/sugarsector/sugar. Acesso em 10 de Dezembro de 2018

Kelly, F.H.C. e Brown, D.W. (1978) *Thermal Decomposition and Colour Formation in Aqueous Sucrose Solutions*. 6thed. Amsterdam: Elsevier Scientific, p. 1-48.

Mandro, J.L., Magri, N.T.C., Santori, J.A.S. e Aguiar, C.L. (2017) *Redução de cor ICUMSA em soluções concentradas de açúcar bruto por processo oxidativo com peróxido de hidrogênio*. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232017000100424. Acesso em 25 de Julho de 2018.

Mbanjwa C.F., Deppa N. e Pillay K. (2010) Evaluation of Hydrogen Peroxide at Huletts Refinery: Preliminary Results. *Proceedings of The South African Sugar Technologists Association*, 83, p. 488-494.

Mettler Toledo (s.d.) *Selected Analytical Methods for the Sugar Industry.* Switzerland: Laboratory & Weighing Technologies. Disponível em: http://lab.mt.com/sugar/sugar-application-brochure/pdf/11796364_lab_applnote_sugar_en.pdf. Acesso em 5 de Junho de 2018.

Moodley, M. (1993) The Application of Cationic Flocculants as Decolourising Agents in the Sugar Industry. *Proceedings of The South African Sugar Technologists Association*, p. 155-159.

Neoquímica (2016) *Peróxido de hidrogénio em solução, 35%, Food Grade*. Ficha de Dados de Segurança.10 p.

Nguyen, D.M.T. (2013) *Colour removal from sugar cane juice*. PhD Thesis, Queensland University of Technology, Brisbane, Australia. Disponível em https://eprints.qut.edu.au/66234/1/Danny_Nguyen_Thesis.pdf, acesso em 23 de Julho de 2018. Acesso em 15 de Novembro de 2018.

Nozaic, D.J., Freese, S.D. e Thompson, P. (2001) *Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water*. Disponivel em: https://www.environmental-expert.com/Files/5302/articles/5886/art6.pdf. Acesso em 5 de Outubro de 2018.

Polovková, M. e Simko,P. (2017) Determination and occurrence of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in white and brown sugar by high performance liquid chromatography. *Food Control*, 78, p.183-186.

Purolite (2013) *Cane Sugar Refining With Ion Exchange Resins*. Disponível em: https://www.purolite.com/dam/jcr:63051262-4c53-4271-a619-370360ab87ce/Cane%20Sugar%20_10%2027%202017.pdf. Acesso em 15 de Agosto de 2018.

Schneider, F. (1979) *Sugar Analysis- ICUMSA Methods.* Peterborough: ICUMSA. 265 p.

Sibiya, T. e Singh, I. (2001) Laboratory and Pilot Plant Test Work to Evaluate Powdered Activated Carbon as an AD HOC Refinery Decolourising Additive for use During Periods of High Raw Colour. *Procedings South African Sugar Technologists Association*, 84, p. 485-498.

Sidul (2010). Processo de Refinação de Açúcar. 56 diapositivos. Acessível na Sidul Açúcares Lda., Santa Iria da Azóia, Portugal.

Sidul (2018). Disponível em: https://www.sidul.pt/. Acesso em 21 de Julho de 2018.

Thamaphat, K., Goodman, B.A., Limsuwan, P. e Smith, S.M. (2015) Rapid screening for anthocyanins in cane sugars using ESR spectroscopy. *Food Chemistry*, 171, p. 123-127

The Dow Chemical Company (2016) *Ion Exchange Resins for Cane Sugar Decolorization*. Disponivel em: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiterature-DOWCOM/dh_0971/0901b80380971998.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03556.pdf&fromPage=GetDoc. Acesso 12 de Agosto de 2018.

Tripathy, T. e De, B. R. (2006) *Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water.* Disponível em: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.460.2119&rep=rep1&type=pdf. Acesso em 21 de Outubro de 2018.

Verde, A.H. e Decloux, M. (2006) *Degradación térmica de sacarosa, Glucosa y fructosa. Formación de caramelos*. *Centro Azúcar*, 33 (2),p. 58-63.

Wojtczak, M., Antczak, A. e Lisik, K. (2013) Contamination of commercial cane sugars by some organic acids and some inorganic anions. *Food Chemistry*, 136, p. 193-198.

7 Anexos

	DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA SECA (REFRACTOMETRIA)	20.260.40.07
	Edição nº: 01 Data de Emissão: 30 . 08 . 2003	Cópia nº

1) Introdução

O método refractométrico é utilizado para a determinação de substâncias dissolvidas (sólidos refractométricos) em soluções que contenham principalmente sacarose. Para produtos que contenham cristais é necessário diluir a amostra.

2) Principio do Método

O valor refractométrico de soluções de produtos de açúcar é uma medida mais ou menos precisa do teor de matéria seca (sólidos) uma vez que os não açúcares presentes no processo têm uma influência semelhante à da sacarose no índice de refracção.

As determinações são normalmente feitas em refractómetros graduados em % açúcar (g / 100g) à temperatura de 20 ºC.

3) Campo de Aplicação

- Xaropes de açúcares e outros produtos em processo.

4) Aparelhos e Material Laboratorial

4.1. - Refractómetro, para açúcar graduado em % sacarose (g / 100g);

4.2. - Fonte de iluminação apropriada;

4.3. - Vareta, de preferência de plástico.

5) Método Experimental

5.1. - Preparação da Amostra:

As amostras que contém cristais de açúcar são diluídos com uma quantidade determinada de água (geralmente 1 : 1 em peso).

5.2. - Medição:

Levantar o prisma de iluminação do refractómetro e colocar uma gota da amostra na superfície do prisma de medida com o auxílio da vareta.

Espalha-se a amostra rapidamente sem tocar na face do prisma evitando a formação de bolhas de ar.

Baixar o prisma de iluminação e esperar algum tempo de modo que a amostra atinja a temperatura do aparelho.

Tomar nota da leitura a uma décima. Se a temperatura da leitura for diferente de 20 ºC deve ser usada a tabela de correcção em anexo, no caso de se pretender uma maior precisão.

6) Resultados

6.1. O resultado de xaropes não diluídos é o valor determinado em 5.2..

6.2. No caso de se proceder à diluição da amostra a matéria seca refractométrica é dada por:

$$\text{MS Refr.} = R\frac{(S + H_2O)}{S}$$

onde:

MS Refr. = Teor de matéria seca (sólidos) na amostra original por refractometria % (g / 100g)

R = Matéria seca medida na solução diluída % (g / 100g)

S = Peso da amostra (g)

H_2O = Peso da água (g)

7) Bibliografia

- F. Schneider Ed. 1979 Sugar Analysis - ICUMSA Methods
- ICUMSA Methods Book

ANEXO

Tabela I - Correcção do Brix da solução em função da Temperatura (ºC).

ºC	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
15	0,29	0,30	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0.38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
16	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0.30	0.31	0,31	0,31	0,31	0,31
17	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
19	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23
24	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31
25	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39
26	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,47	0,47
27	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55
28	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64	0,65	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63
29	0,66	0,67	0,68	0,70	0,71	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,72	0,71
30	0,74	0,76	0,77	0,78	0,79	0,80	0,81	0,81	0,82	0,82	0,81	0,81	0,80	0,80	0,79
31	0,83	0,84	0,85	0,87	0,88	0.89	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88	0,87
32	0,92	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
33	1,01	1,02	1,03	1,05	1,06	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,06	1,04	1,03
34	1,10	1,11	1,13	1,14	1,15	1,16	1,16	1,17	1,17	1,16	1,16	1,15	1,14	1,13	1,11
35	1,19	1,21	1,22	1,23	1,24	1,25	1,25	1,26	1,26	1,25	1,25	1,24	1,23	1,21	1,19
36	1,29	1,30	1,31	1,33	1,34	1,34	1,35	1,35	1,35	1,34	1,34	1,33	1,31	1,29	1,28
37	1,39	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,43	1,41	1,40	1,38	1,36
38	1,49	1,50	1,51	1,52	1,53	1,53	1,54	1,54	1,53	1,53	1,52	1,50	1,48	1,46	1,44
39	1,59	1,60	1,61	1,62	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,62	1,61	1,59	1,57	1,55	1,52
40	1,69	1,70	1,71	1,72	1,73	1,73	1,73	1,73	1,72	1,71	1,70	1,68	1,66	1,63	1,61

Ref. - ICUMSA, Abril 1994.

NOTA: A temperaturas inferiores a 20º C subtrair os valores da tabela acima.
A temperaturas superiores a 20º C adicionar os valores da tabela acima.

	DETERMINAÇÃO DO pH	20.260.40.42
	Edição nº: 01 Data de Emissão: 30 . 08 . 2003	Cópia nº

1) Introdução

O método de medição por potenciometria é aplicável para a determinação do pH em todos os produtos na refinaria.

2) Principio do Método

Depois de calibração com soluções tampão, os eléctrodos são bem passados por água destilada e imersos na solução de açúcar. Ao fim de cerca de 5 minutos faz-se a leitura do valor do pH.

3) Aparelhos e Material Laboratorial

3.1. - Aparelho de medição de pH

Para determinações que exigam grande rigor o aparelho deve ter uma precisão de ± 0,01 pH.

3.2. - Eléctrodo de vidro combinado

4) Reagentes

4.1. - Solução de Cloreto de Potássio KCl 3M

4.2. - Solução Tampão pH = 7

Esta solução pode ser preparada a partir de soluções concentradas segundo as instruções do fabricante.

Podem também ser adquiridas soluções tampão padrão já preparadas.

4.3. - Solução Tampão pH = 9

Esta solução pode ser preparada a partir de soluções concentradas segundo as instruções do fabricante.

Podem também ser adquiridas soluções tampão padrão já preparadas.

5) Método Experimental

5.1. Verificar se o aparelho está calibrado.

A determinação do pH é feita imergindo o eléctrodo na solução da amostra.

Faz-se a leitura ao fim de pelo menos 5 minutos. Se no fim deste tempo o valor de pH não estiver estabilizado esperar até obter uma leitura constante.

5.2. O pH das soluções de açúcares sólidos deve ser lido a uma concentração de cerca de 50 % m/m.

O pH dos xaropes da refinaria devem ser lidos à concentração tal qual, excepto produtos de viscosidade muito elevada (neste caso são diluídos a 40 - 45 Bx).

5.3. É essencial passar bem o eléctrodo por água destilada entre as determinações de pH das várias amostras.

Quando o eléctrodo não está a ser utilizado deve ficar imerso em água destilada.

6) Resultados

O resultado pode ser expresso a 0,1; 0,05 ou 0,01 pH conforme a precisão requerida.

7) Bibliografia

F. Schneider Ed. 1979 Sugar Analysis - ICUMSA Methods

	COR EM SOLUÇÃO DE XAROPES E AÇÚCARES ESCUROS	20.260.40.03
	Edição nº: 01 Data de Emissão: 30 . 08 . 2003	Cópia nº

1) Introdução

Todas as medições de cor são feitas em soluções filtradas de açúcares ou xaropes determinando-se o indíce de absorvância da solução no comprimento de onda de 420nm. Este foi definido pela ICUMSA como:

$$a_s = \frac{A_s}{b \times c} \qquad (1)$$

onde

a_s → índice de absorvância;
A_s → absorvância da solução que é dada por $A_s = -\log T_s$, onde T_s é a transmitância da solução comparada com a da água que é definida por:

$$T_s = \frac{T_{solu}}{T_{solv}}$$

sendo

T_{solu} → Transmitância dada pela célula que contém a solução;
T_{solv} → Transmitância dada pela célula que contém o solvente (água);
b → comprimento da célula (cm);
c → concentração da solução (g/cm^3).

A cor em solução em unidades ICUMSA é dada por :

$$\text{Cor (U.I.)} = 1000 \times a_s \qquad (2)$$

2) Princípio do Método

Mede-se a absorvância de uma solução a pH = 7, no comprimento de onda de 420nm, após filtração.

3) Campo de Aplicação

O método permite determinar a cor em solução de:

- rama de açúcar
- açúcar afinado
- xaropes em processo (xarope bruto e xarope de granulado).
- açúcares de recuperação (A_1, A, B e C)
- açúcar areado amarelo

4) Aparelhos e Material Laboratorial

Espectrofotómetro

- Para medidas de rotina não é necessário o uso de um espectrofotómetro; um fotómetro com um filtro com uma largura de banda estreita (± 10nm) é adequado

Células de vidro

- Células de 10 mm de percurso óptico.
- As células devem ser selecionadas de tal modo que duas células cheias de água destilada, comparadas entre si, tenham uma absorvância zero.

Refractómetro

- Utilizado para medir a concentração da solução (ºBx).

Funil Bückner

Kitassatos

- de 250cm^3 ou 500cm^3.

Membranas filtrantes de 0,45 µ

Equipamento de filtração por membrana

- incluindo suporte de filtro e funil.

Papel de filtro

Aparelho de pH

5) Reagente

- Terra de diatomáceas

6) Método Experimental

6.1 - Preparação da amostra:

6.1.1. - As soluções de açúcar ou diluições de xaropes são feitas com água destilada sem aquecimento.

A concentração é variável dependente da amostra a ser testada mas deve ser tal que permita uma filtração razoável e tendo em conta o percurso óptico da célula a utilizar (10 mm).

A solução diluída é filtrada por uma camada de terra diatomácea e em certos casos posteriormente por membrana filtrante (ver Anexo I).

Para certos produtos em que não seja praticável a filtração por membrana filtrante a solução pode ser filtrada através de filtro microfibra de vidro (Whatman GF/C ou equivalente).

Rejeitar a 1ª parte do filtrado.

Acertar a pH = 7,0 ± 0,2 com soluções diluídas de ácido clorídrico ou soda cáustica.

6.1.2. - Para produtos extremamente escuros como por exemplo melaços a preparação da solução a ser lida no espectofotómetro exige uma diluição suplementar.

Neste caso faz-se uma diluição da amostra de 15 a 20 Bx.

Procede-se como em 6.1.1. filtrando a solução por terra diatomácea e ajustando o pH a 7,0 ± 0,2.

Pipeta-se uma alíquota desta solução, 10 cm^3, para um balão volumétrico de 100 cm^3.

Completa-se ao traço com água destilada.

Ler a absorvância desta solução diluída no espectofotómetro.

Determinar a concentração (Bx) da solução antes da diluição a 10 % por refractometria.

6.2 - <u>Medição da cor</u>

Antes de encher a célula destinada à amostra, passá-la com a solução, pelo menos duas vezes.

Encher a célula com a solução de açúcar. Caso a solução apresente estrias, homogeneizar por agitação.

Colocar a célula da amostra no espectrofotómetro, tendo o cuidado de verificar se as janelas estão bem limpas.

Efectuar a leitura da absorvância a 420 nm.

6.3 - Ler a concentração da solução em análise, no refractrómetro.

7) Resultados

7.1 - Cálculos:

7.1.1. - Para uma temperatura da solução diferente de 20ºC e se pretender um maior rigor na determinação utilizar a Tabela II do Anexo II para corrigir o valor de Brix.

Com base na Tabela II do Anexo II converte-se a concentração em (g/100g) para (g/100cm^3), tendo como entrada a concentração da solução em (ºBx). Em seguida, calcula-se a cor do açúcar em solução utilizando a fórmula (2) referida em 1.

$$\text{Cor (U.I.)} = 1000 \times a_s \qquad (2)$$

7.1.2. - No caso de se trabalhar com a solução diluída a 10 %

$$a_s = \frac{A_s}{b \times c}$$

em que:

A_s - absorvância da solução diluída
c - concentração da solução (g/cm^3) antes da diluição

$$\text{Cor (U.I.)} = 10 \times 1000 \times a_s \qquad (3)$$

8) Bibliografia

Sugar Analysis ICUMSA Methods - F. Schneider, 1979.

ICUMSA, Abril 1994.

ANEXO I

Tabela I - Filtração dos xaropes da rama de açúcar, dos produtos em processo e dos produtos finais

	Análise por turno		**Análise média diária**	
	Filtração	**Célula**	**Filtração**	**Célula**
Rama de Açúcar	--------	--------	terra de diatomáceas	10 mm
Açúcar Afinado	terra de diatomáceas	10 mm	terra de diatomáceas	10 mm
Xarope Bruto	terra de diatomáceas	10 mm	terra de diatomáceas+ membrana filtrante	10 mm
Xarope de Granulado	terra de diatomáceas	10 mm	--------	--------
Açúcares de Recuperação	terra de diatomácas	10 mm	--------	--------
Açúcar Areado Amarelo	terra de diatomáceas	10 mm	terra de diatomáceas	10 mm

ANEXO II

Tabela II - Correcção do Brix da solução em função da Temperatura (ºC).

ºC	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
15	0,29	0,30	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0.38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
16	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0.30	0.31	0,31	0,31	0,31	0,31
17	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
19	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23
24	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31
25	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39
26	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,47	0,47
27	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55
28	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64	0,65	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63
29	0,66	0,67	0,68	0,70	0,71	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,72	0,71
30	0,74	0,76	0,77	0,78	0,79	0,80	0,81	0,81	0,82	0,82	0,81	0,81	0,80	0,80	0,79
31	0,83	0,84	0,85	0,87	0,88	0.89	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88	0,87
32	0,92	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
33	1,01	1,02	1,03	1,05	1,06	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,06	1,04	1,03
34	1,10	1,11	1,13	1,14	1,15	1,16	1,16	1,17	1,17	1,16	1,16	1,15	1,14	1,13	1,11
35	1,19	1,21	1,22	1,23	1,24	1,25	1,25	1,26	1,26	1,25	1,25	1,24	1,23	1,21	1,19
36	1,29	1,30	1,31	1,33	1,34	1,34	1,35	1,35	1,35	1,34	1,34	1,33	1,31	1,29	1,28
37	1,39	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,43	1,41	1,40	1,38	1,36
38	1,49	1,50	1,51	1,52	1,53	1,53	1,54	1,54	1,53	1,53	1,52	1,50	1,48	1,46	1,44
39	1,59	1,60	1,61	1,62	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,62	1,61	1,59	1,57	1,55	1,52
40	1,69	1,70	1,71	1,72	1,73	1,73	1,73	1,73	1,72	1,71	1,70	1,68	1,66	1,63	1,61

Ref. - ICUMSA, Abril 1994.

NOTA: A temperaturas inferiores a 20º C subtrair os valores da tabela acima.
A temperaturas superiores a 20º C adicionar os valores da tabela acima.

ANEXO III

Tabela III - Tabela de conversão da concentração em (g/100g) para (g/100cm^3).

ºBx	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	0,0000	0,0999	0,1998	0,2998	0,3999	0,5001	0,6003	0,7006	0,8010	0,9015
1	1,0021	1,1027	1,2034	1,3042	1,4051	1,5060	1,6070	1,7081	1,8093	1,9106
2	2,0119	2,1133	2,2148	2,3164	2,4181	2,5198	2,6216	2,7235	2,8255	2,9275
3	3,0296	3,1319	3,2341	3,3365	3,4390	3,5415	3,6441	3,7468	3,8495	3,9524
4	4,0553	4,1583	4,2614	4,3646	4,4678	4,5712	4,6746	4,7781	4,8816	4,9853
5	5,0890	5,1928	5,2967	5,4007	5,5048	5,6089	5,7131	5,8174	5,9218	6,0263
6	6,1309	6,2355	6,3402	6,4450	6,5499	6,6548	6,7599	6,8650	6,9702	7,0755
7	7,1809	7,2864	7,3919	7,4975	7,6032	7,7090	7,8149	7,9209	8,0269	8,1330
8	8,2392	8,3455	8,4519	8,5584	8,6649	8,7715	8,8782	8,9850	9,0919	9,1989
9	9,3059	9,4131	9,5203	9,6276	9,7350	9,8425	9,9500	10,0577	10,1654	10,2732
10	10,3811	10,4891	10,5972	10,7054	10,8136	10,9219	11,0304	11,1389	11,2475	11,3561
11	11,4649	11,5738	11,6827	11,7917	11,9008	12,0100	12,1193	12,2287	12,3381	12,4477
12	12,5573	12,6670	12,7768	12,8867	12,9967	13,1068	13,2170	13,3272	13,4375	13,5480
13	13,6585	13,7691	13,8798	13,9905	14,1014	14,2124	14,3234	14,4345	14,5458	14,6571
14	14,7685	14,8800	14,9915	15,1032	15,2150	15,3268	15,4388	15,5508	15,6629	15,7751
15	15,8874	15,9998	16,1123	16,2249	16,3375	16,4503	16,5631	16,6760	16,7891	16,9022
16	17,0154	17,1287	17,2421	17,3556	17,4691	17,5828	17,6965	17,8104	17,9243	18,0384
17	18,1525	18,2667	18,3810	18,4954	18,6099	18,7245	18,8392	18,9539	19,0688	19,1838
18	19,2988	19,4139	19,5292	19,6445	19,7599	19,8755	19,9911	20,1068	20,2226	20,3385
19	20,4545	20,5705	20,6867	20,8030	20,9193	21,0358	21,1524	21,2690	21,3857	21,5026
20	21,6195	21,7365	21,8537	21,9709	22,0882	22,2056	22,3231	22,4407	22,5584	22,6762
21	22,7941	22,9121	23,0302	23,1484	23,2666	23,3850	23,5035	23,6220	23,7407	23,8595
22	23,9783	24,0973	24,2163	24,3355	24,4547	24,5741	24,6935	24,8131	24,9327	25,0524
23	25,1723	25,2922	25,4122	25,5324	25,6526	25,7729	25,8933	26,0139	26,1345	26,2552
24	26,3760	26,4969	26,6180	26,7391	26,8603	26,9816	27,1030	27,2246	27,3462	27,4679
25	27,5897	27,7116	27,8337	27,9558	28,0780	28,2003	28,3228	28,4453	28,5679	28,6906
26	28,8135	28,9364	29,0594	29,1826	29,3058	29,4291	29,5526	29,6761	29,7998	29,9235
27	30,0473	30,1713	30,2954	30,4195	30,5438	30,6681	30,7926	30,9172	31,0418	31,1666
28	31,2915	31,4165	31,5415	31,6667	31,7920	31,9174	32,0429	32,1685	32,2942	32,4201
29	32,5460	32,6720	32,7981	32,9244	33,0507	33,1771	33,3037	33,4303	33,5571	33,6840
30	33,8109	33,9380	34,0652	34,1925	34,3199	34,4474	34,5750	34,7027	34,8305	34,9584

Tabela III - Tabela de conversão da concentração em (g/100g) para (g/100cm^3) (cont.).

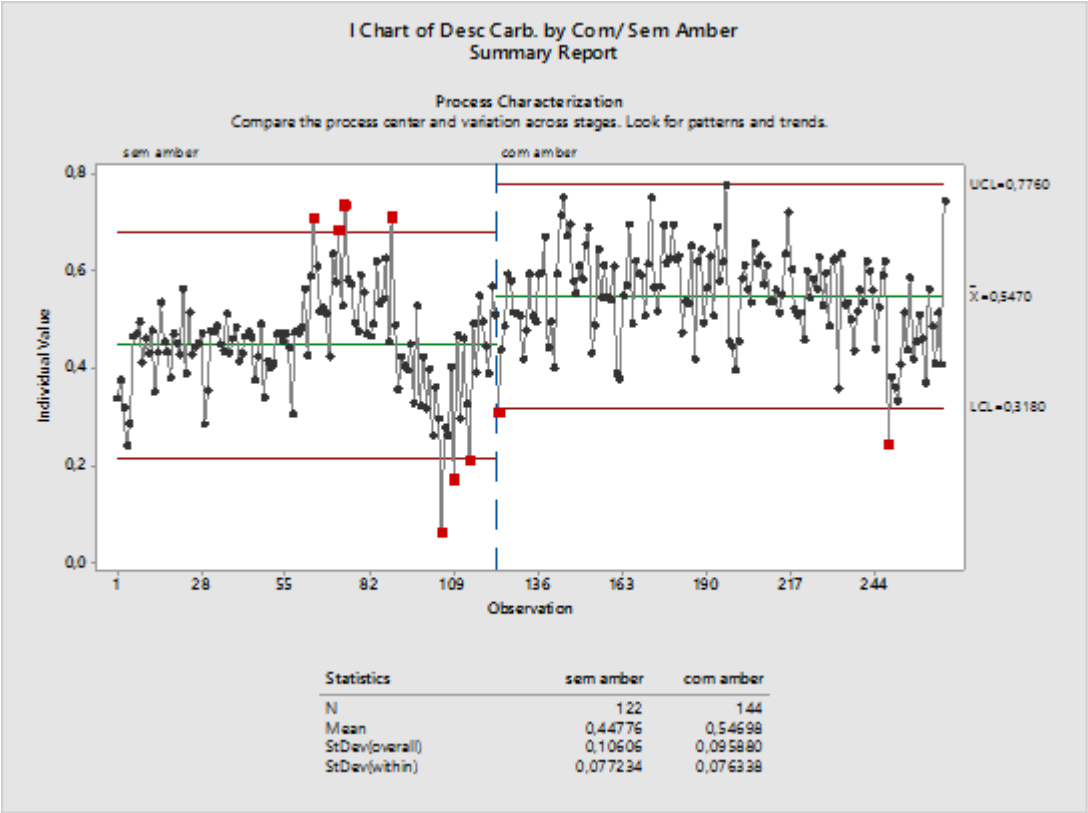
ºBx	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
31	35,0865	35,2146	35,3429	35,4712	35,5997	35,7282	35,8569	35,9857	36,1146	36,2436
32	36,3727	36,5019	36,6312	36,7607	36,8902	37,0198	37,1496	37,2795	37,4094	37,5395
33	37,6697	37,8000	37,9304	38,0609	38,1916	38,3223	38,4532	38,5841	38,7152	38,8464
34	38,9776	39,1090	39,2405	39,3722	39,5039	39,6357	39,7677	39,8997	40,0319	40,1642
35	40,2966	40,4291	40,5617	40,6945	40,8273	40,9602	41,0933	41,2265	41,3598	41,4932
36	41,6267	41,7603	41,8941	42,0271	42,1619	42,2960	42,4301	42,5644	42,6989	42,8334
37	42,9680	43,1028	43,2377	43,3727	43,5078	43,6430	43,7783	43,9137	44,0493	44,1850
38	44,3207	44,4566	44,5927	44,7288	44,8650	45,0014	45,1379	45,2745	45,4112	45,5480
39	45,6849	45,8220	45,9592	46,0965	46,2339	46,3714	46,5090	46,6468	46,7846	46,9226
40	47,0607	47,1990	47,3373	47,4758	47,6143	47,7530	47,8918	48,0308	48,1698	48,3090
41	48,4483	48,5877	48,7272	48,8668	49,0066	49,1464	49,2864	49,4265	49,5668	49,7071
42	49,8476	49,9882	50,1289	50,2697	50,4107	50,5517	50,6929	50,8342	50,9757	51,1172
43	51,2589	51,4007	51,5426	51,6846	51,8268	51,9691	52,1115	52,2540	52,3966	52,5394
44	52,6823	52,8253	52,9684	53,1117	53,2550	53,3985	53,5421	53,6859	53,8297	53,9737
45	54,1178	54,2621	54,4064	54,5509	54,6955	54,8402	54,9851	55,1301	55,2752	55,4204
46	55,5657	55,7112	55,8568	56,0025	56,1483	56,2943	56,4404	56,5866	56,7330	56,8794
47	57,0260	57,1728	57,3196	57,4666	57,6137	57,7609	57,9082	58,0557	58,2033	58,3510
48	58,4989	58,6469	58,7950	58,9432	59,0916	59,2401	59,3887	59,5374	59,6863	59,8353
49	59,9884	60,1337	60,2831	60,4326	60,5822	60,7320	60,8819	61,0319	61,1821	61,3324
50	61,4828	61,6333	61,7840	61,9348	62,0857	62,2368	62,3880	62,5393	62,6907	62,8423
51	62,9940	63,1459	63,2979	63,4500	63,6022	63,7546	63,9070	64,0597	64,2124	64,3653
52	64,5183	64,6715	64,8248	64,9782	65,1317	65,2854	65,4392	65,5932	65,7472	65,9015
53	66,0558	66,2103	66,3649	66,5196	66,6745	66,8295	66,9846	67,1399	67,2953	67,4509
54	67,6065	67,7624	67,9183	68,0744	68,2306	68,3869	68,5434	68,7000	68,8568	69,0137
55	69,1707	69,3279	69,4851	69,6426	69,8001	69,9578	70,1157	70,2736	70,4317	70,5900
56	70,7484	70,9069	71,0655	71,2243	71,3833	71,5423	71,7015	71,8609	72,0203	72,1800
57	72,3397	72,4996	72,6596	72,8198	72,9801	73,1405	73,3011	73,4618	73,6227	73,7837
58	73,9448	74,1061	74,2675	74,4290	74,5907	74,7526	74,9145	75,0766	75,2389	75,4013
59	75,5638	75,7265	75,8893	76,0522	76,2153	76,3785	76,5419	76,7054	76,8691	77,0329
60	77,197	77,361	77,525	77,689	77,854	78,019	78,183	78,348	78,513	78,679
61	78,844	79,009	79,175	79,341	79,507	79,673	79,839	80,005	80,172	80,339
62	80,505	80,672	80,839	81,007	81,174	81,341	81,509	81,677	81,845	82,013
63	82,181	82,349	82,518	82,687	82,855	83,024	83,193	83,363	83,532	83,702
64	83,871	84,041	84,211	84,381	84,551	84,722	84,892	85,063	85,234	85,405
65	85,576	85,747	85,919	86,090	86,262	86,434	86,606	86,778	86,951	87,123

Tabela III - Tabela de conversão da concentração em (g/100g) para (g/100cm^3) (cont.).

ºBx	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
66	87,296	87,468	87,641	87,814	87,988	88,161	88,335	88,508	88,682	88,856
67	89,030	89,204	89,379	89,553	89,728	89,903	90,078	90,253	90,428	90,604
68	90,779	90,955	91,131	91,307	91,483	91,660	91,836	92,013	92,190	92,367
69	92,544	92,721	92,899	93,076	93,254	93,432	93,610	93,788	93,966	94,145
70	94,323	94,502	94,681	94,860	95,040	95,219	95,398	95,578	95,758	95,938
71	96,118	96,299	96,479	96,660	96,841	97,021	97,203	97,384	97,565	97,747
72	97,928	98,110	98,292	98,475	98,657	98,839	99,022	99,205	99,388	99,571
73	99,754	99,938	100,121	100,305	100,489	100,673	100,857	101,041	101,226	101,411
74	101,595	101,780	101,966	102,151	102,336	102,522	102,708	102,894	103,080	103,266
75	103,452	103,639	103,826	104,013	104,200	104,387	104,574	104,762	104,949	105,137
76	105,325	105,513	105,702	105,890	106,079	106,268	106,456	106,646	106,835	107,024
77	107,214	107,404	107,593	107,784	107,974	108,164	108,355	108,545	108,736	108,927
78	109,118	109,310	109,501	109,693	109,885	110,077	110,269	110,461	110,654	110,846
79	111,039	111,232	111,425	111,618	111,812	112,005	112,199	112,393	112,587	112,781
80	112,976	113,170	113,365	113,560	113,755	113,950	114,146	114,341	114,537	114,733
81	114,929	115,125	115,321	115,518	115,715	115,911	116,108	116,306	116,503	116,700
82	116,898	117,096	117,294	117,492	117,690	117,889	118,088	118,286	118,485	118,685
83	118,884	119,083	119,283	119,483	119,683	119,883	120,083	120,284	120,484	120,685
84	120,886	121,087	121,288	121,490	121,691	121,893	122,095	122,297	122,499	122,702
85	122,905	123,107	123,310	123,513	123,717	123,920	124,124	124,327	124,531	124,735
86	124,940	125,144	125,349	125,553	125,758	125,963	126,169	126,374	126,580	126,786
87	126,991	127,198	127,404	127,610	127,817	128,024	128,231	128,438	128,645	128,852
88	129,060	129,268	129,476	129,684	129,892	130,100	130,309	130,518	130,727	130,936
89	131,145	131,354	131,564	131,774	131,984	132,194	132,404	132,615	132,825	133,036
90	133,247	133,458	133,669	134,881	134,092	134,304	134,516	134,728	134,941	135,153
91	135,366	135,578	135,791	136,005	136,218	136,431	136,645	136,859	137,073	137,287
92	137,501	137,716	137,930	138,145	138,360	138,575	138,791	139,006	139,222	139,437
93	139,653	139,870	140,086	140,302	140,519	140,736	140,953	141,170	141,387	141,605
94	141,823	142,040	142,259	142,477	142,695	142,914	143,132	143,351	143,570	143,789
95	144,009									

Ref. - ICUMSA Abril de 1994

Anexo D- Análise Estatística dos Resultados de Descoloração, com e sem Amber, a nível do Processo



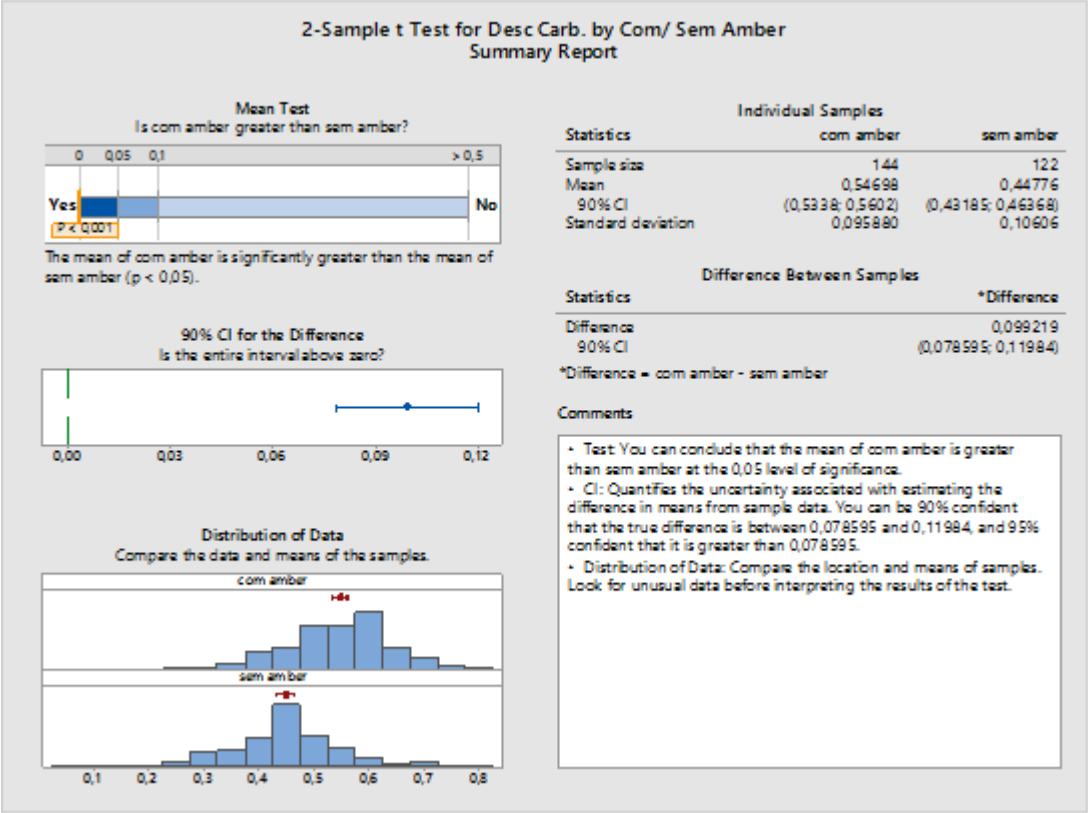
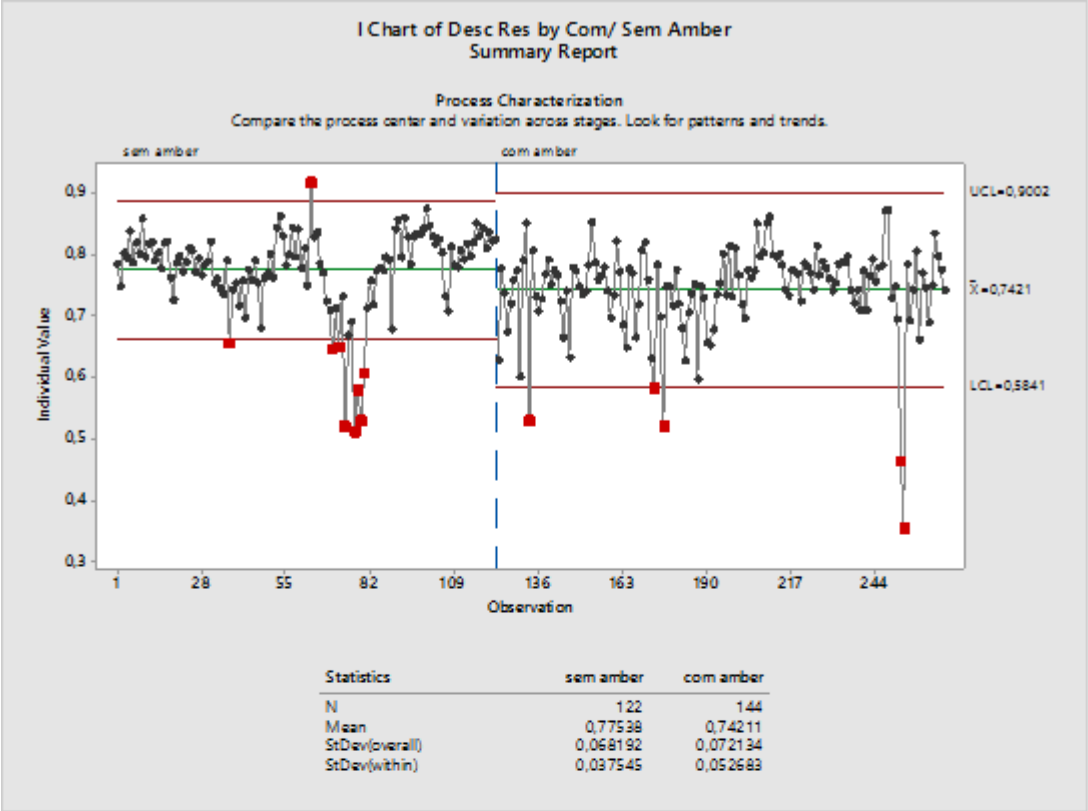


Figura 27 - Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração da Carbonatação para todos os resultados obtidos.



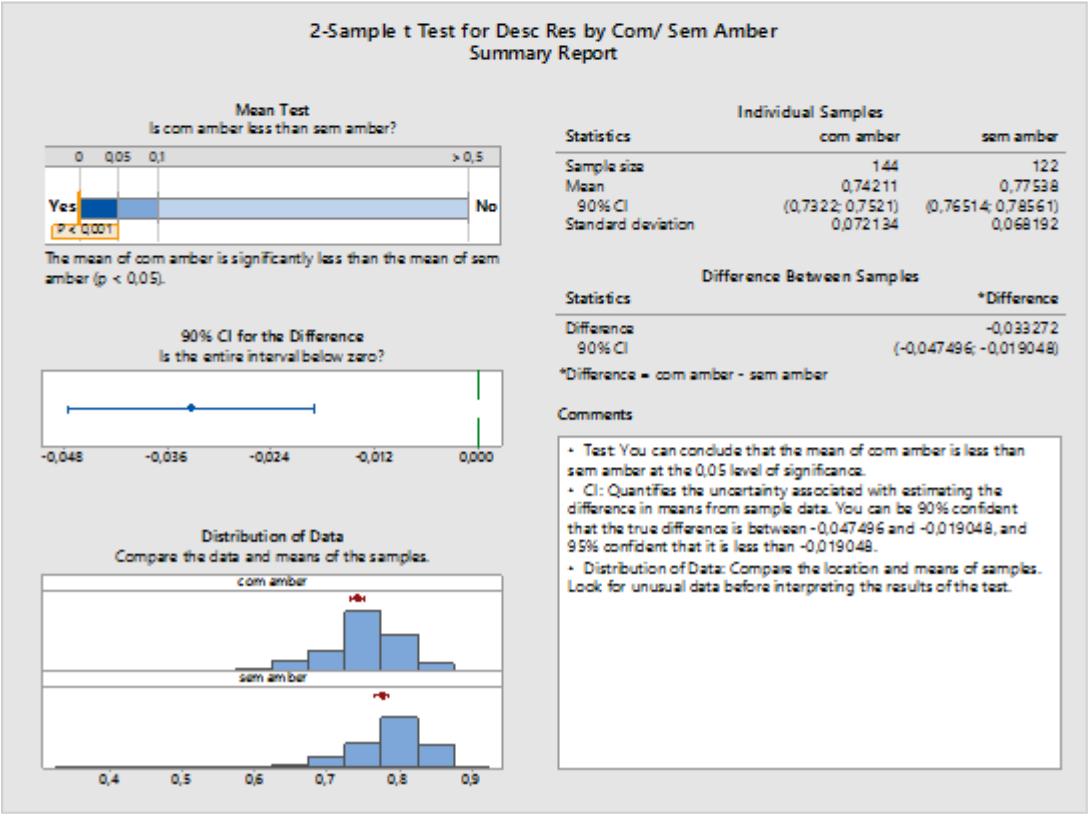
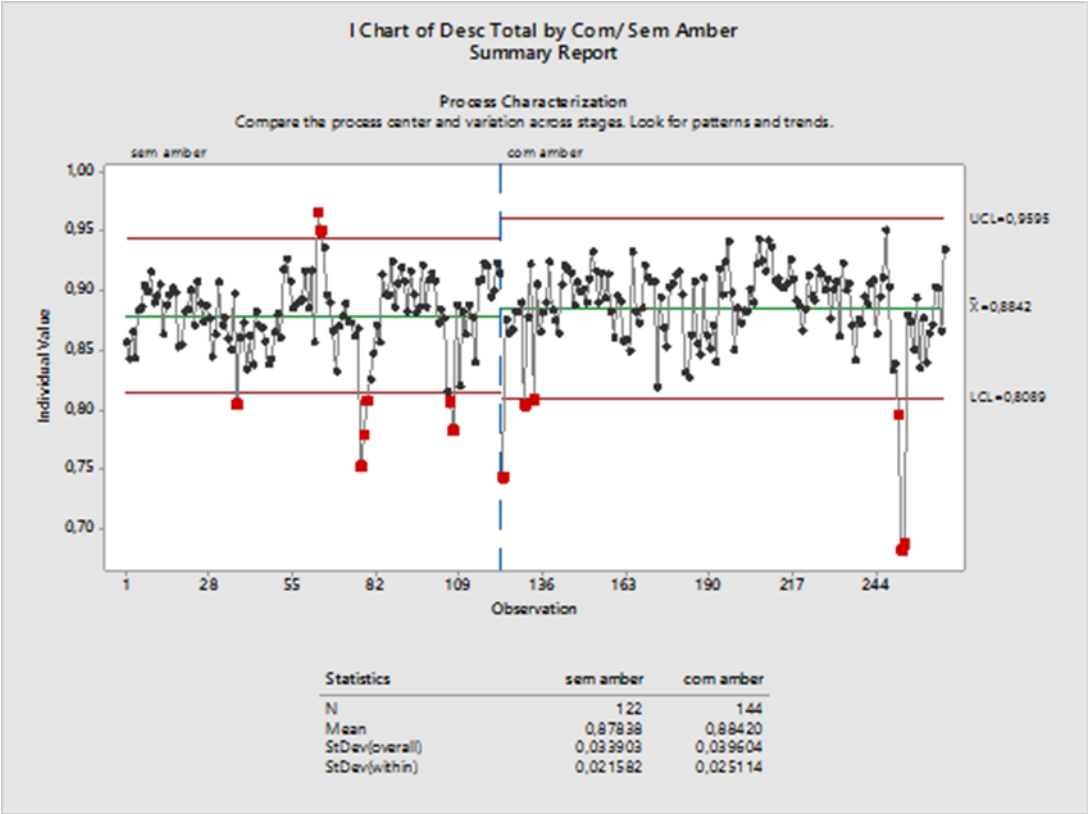


Figura 28- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração das Resinas para todos os resultados obtidos.



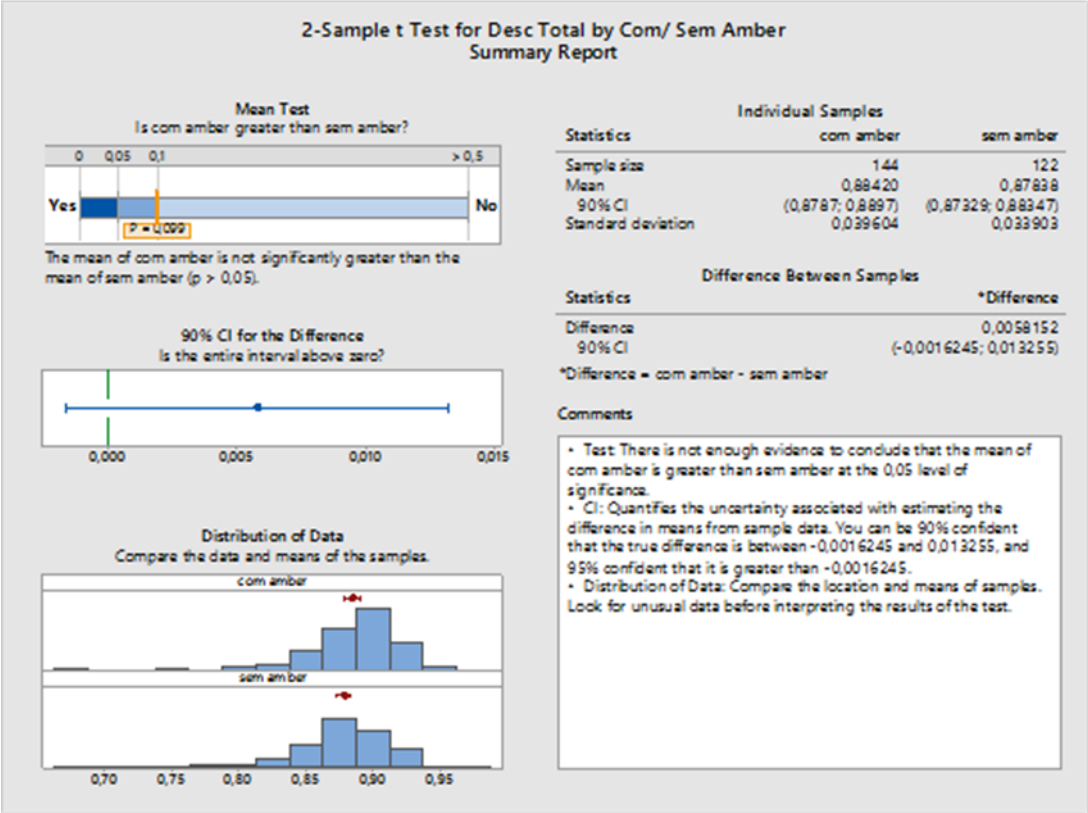


Figura 29- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração Total para todos os resultados obtidos.

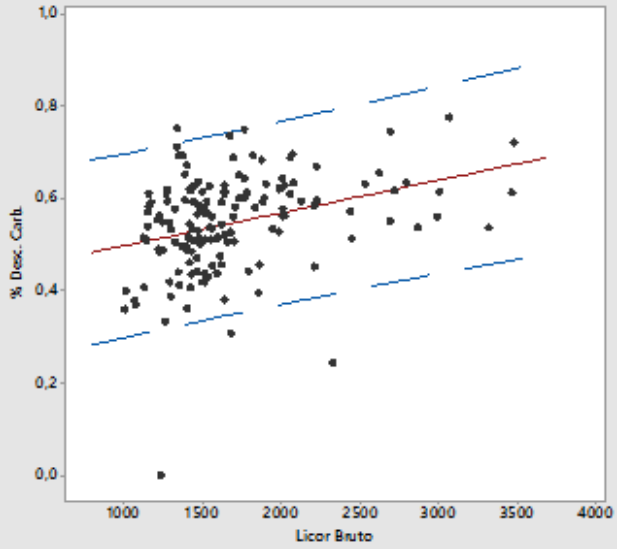
Anexo E- Efeito da cor do licor bruto na % de Descoloração

1

Regression for % Desc. Carb. vs Licor Bruto
Prediction Report

Y: % Desc. Carb.
X: Licor Bruto

Prediction Plot
The red fitted line shows the predicted Y for any X value. The blue dashed lines show the 95% prediction interval.



X	Predicted Y	95% PI
800	0,48309	(0,28320; 0,68299)
920	0,49165	(0,29229; 0,69102)
1040	0,50021	(0,30131; 0,69912)
1160	0,50877	(0,31025; 0,70730)
1280	0,51733	(0,31911; 0,71555)
1400	0,52589	(0,32790; 0,72388)
1520	0,53445	(0,33661; 0,73229)
1640	0,54301	(0,34524; 0,74078)
1760	0,55157	(0,35379; 0,74935)
1880	0,56013	(0,36227; 0,75800)
2000	0,56869	(0,37066; 0,76672)
2120	0,57725	(0,37898; 0,77552)
2240	0,58581	(0,38722; 0,78440)
2360	0,59437	(0,39539; 0,79335)
2480	0,60293	(0,40348; 0,80238)
2600	0,61149	(0,41149; 0,81149)
2720	0,62005	(0,41942; 0,82068)
2840	0,62861	(0,42728; 0,82993)
2960	0,63717	(0,43507; 0,83927)
3080	0,64573	(0,44279; 0,84867)
3200	0,65429	(0,45043; 0,85815)
3320	0,66285	(0,45800; 0,86770)
3440	0,67141	(0,46550; 0,87732)
3560	0,67997	(0,47293; 0,88701)
3680	0,68853	(0,48029; 0,89676)

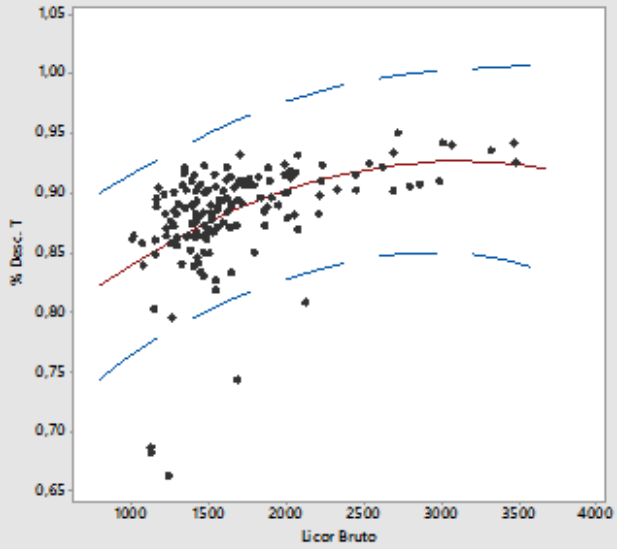
To obtain additional predicted values, right-click the graph and use the crosshairs tool.

2

Regression for % Desc. T vs Licor Bruto
Prediction Report

Y: % Desc. T
X: Licor Bruto

Prediction Plot
The red fitted line shows the predicted Y for any X value. The blue dashed lines show the 95% prediction interval.

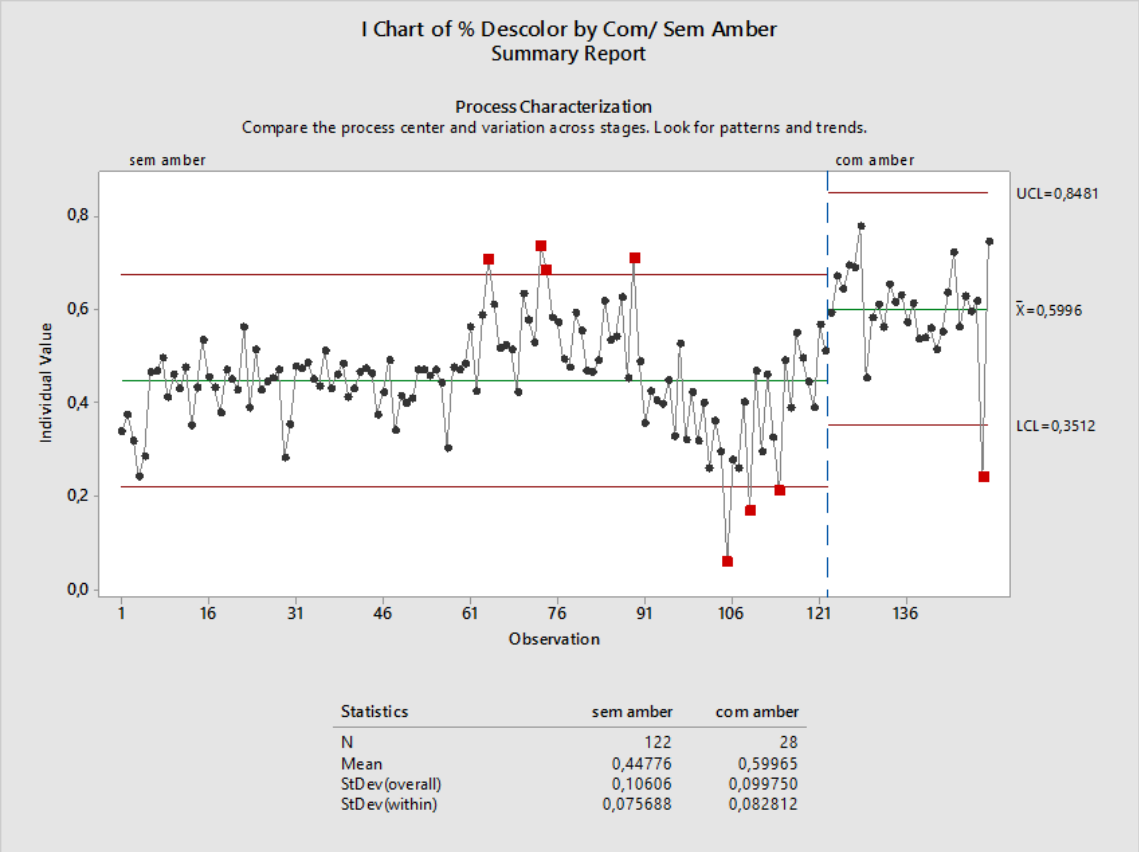


X	Predicted Y	95% PI
800	0,82187	(0,74391; 0,89982)
920	0,83245	(0,75597; 0,90892)
1040	0,84246	(0,76703; 0,91789)
1160	0,85191	(0,77718; 0,92665)
1280	0,86080	(0,78648; 0,93512)
1400	0,86913	(0,79501; 0,94325)
1520	0,87689	(0,80282; 0,95096)
1640	0,88409	(0,80998; 0,95820)
1760	0,89073	(0,81652; 0,96493)
1880	0,89680	(0,82248; 0,97112)
2000	0,90231	(0,82788; 0,97674)
2120	0,90726	(0,83273; 0,98178)
2240	0,91164	(0,83704; 0,98625)
2360	0,91546	(0,84078; 0,99014)
2480	0,91872	(0,84396; 0,99348)
2600	0,92142	(0,84653; 0,99631)
2720	0,92355	(0,84845; 0,99865)
2840	0,92512	(0,84968; 1,0006)
2960	0,92612	(0,85015; 1,0021)
3080	0,92657	(0,84981; 1,0033)
3200	0,92645	(0,84857; 1,0043)
3320	0,92576	(0,84638; 1,0051)
3440	0,92452	(0,84315; 1,0059)
3560	0,92271	(0,83881; 1,0066)
3680	0,92033	(0,83332; 1,0074)

To obtain additional predicted values, right-click the graph and use the crosshairs tool.

Figura 30- (1) Relação entre a % de Descoloração da Carbonatação e a cor do Licor Bruto; (2) Relação entre a % de Descoloração Total e a cor do Licor Bruto.

Anexo F- Análise Estatística dos Resultados de Descoloração, com e sem âmbar, a nível do Processo, para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI



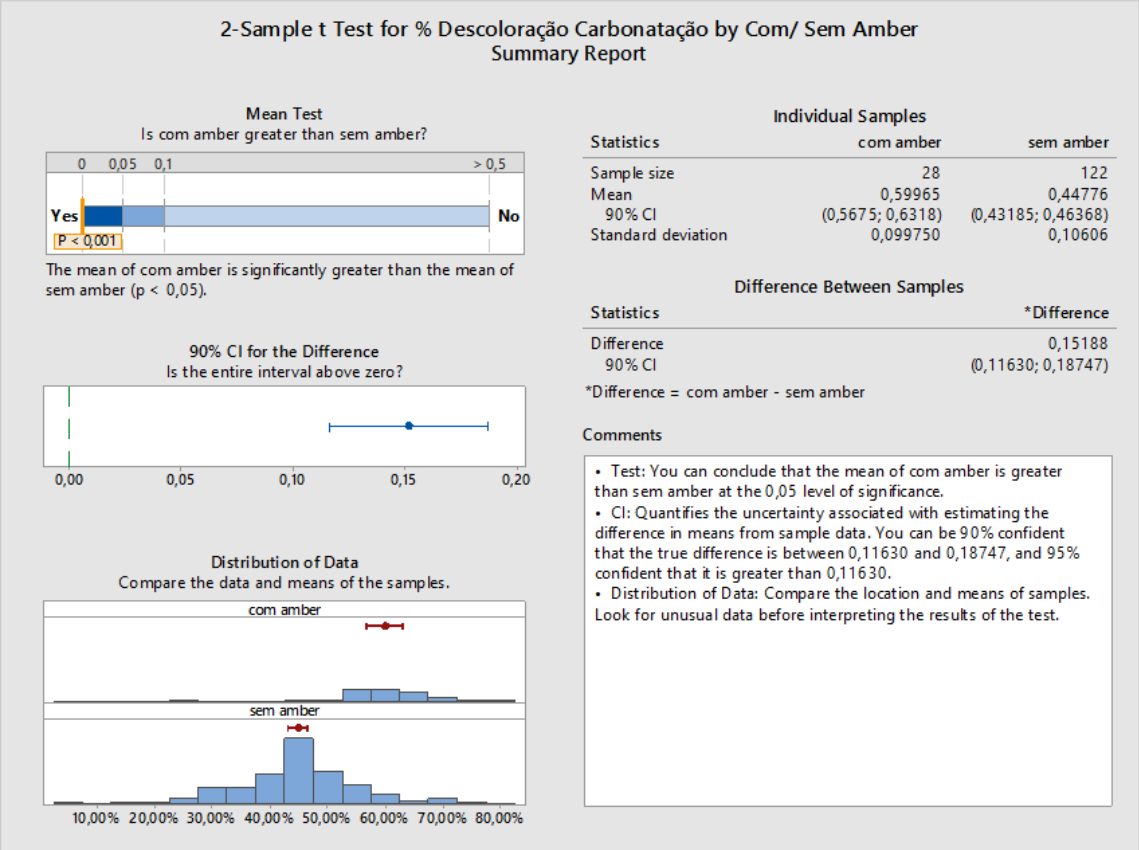
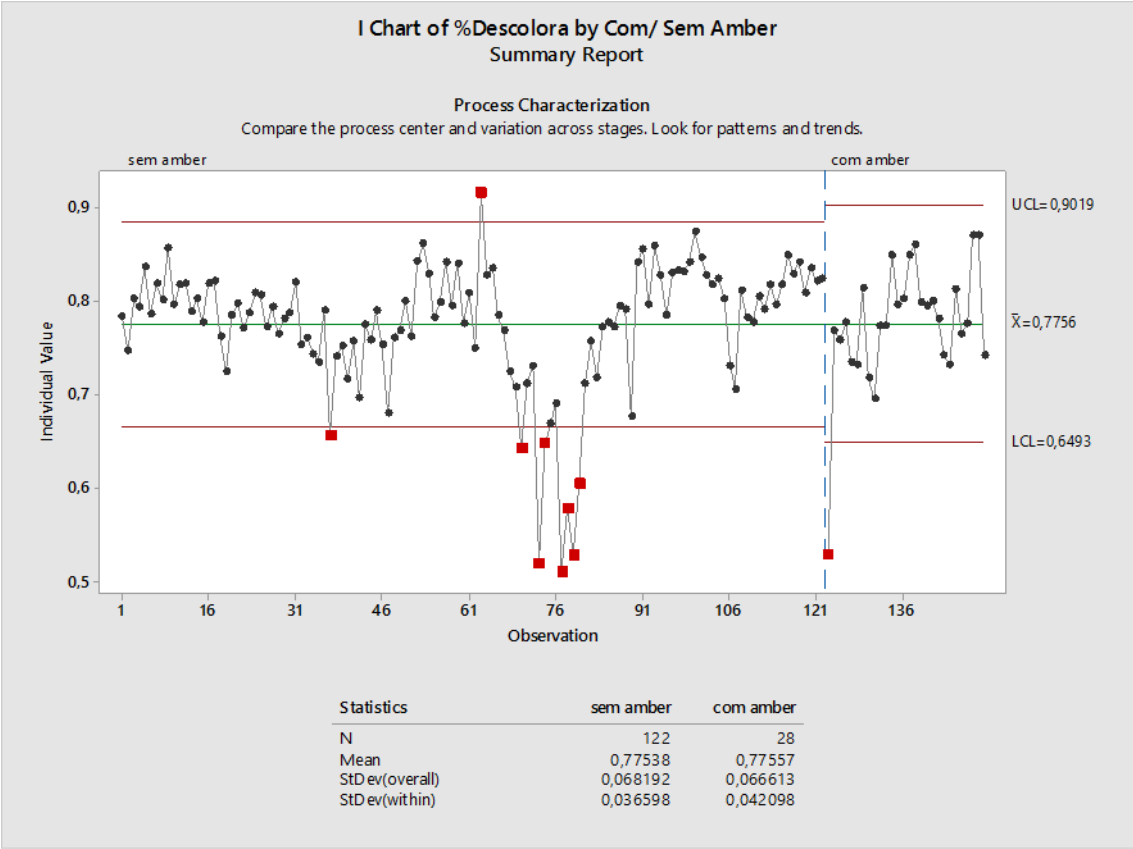


Figura 31- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração da Carbonatação para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI.



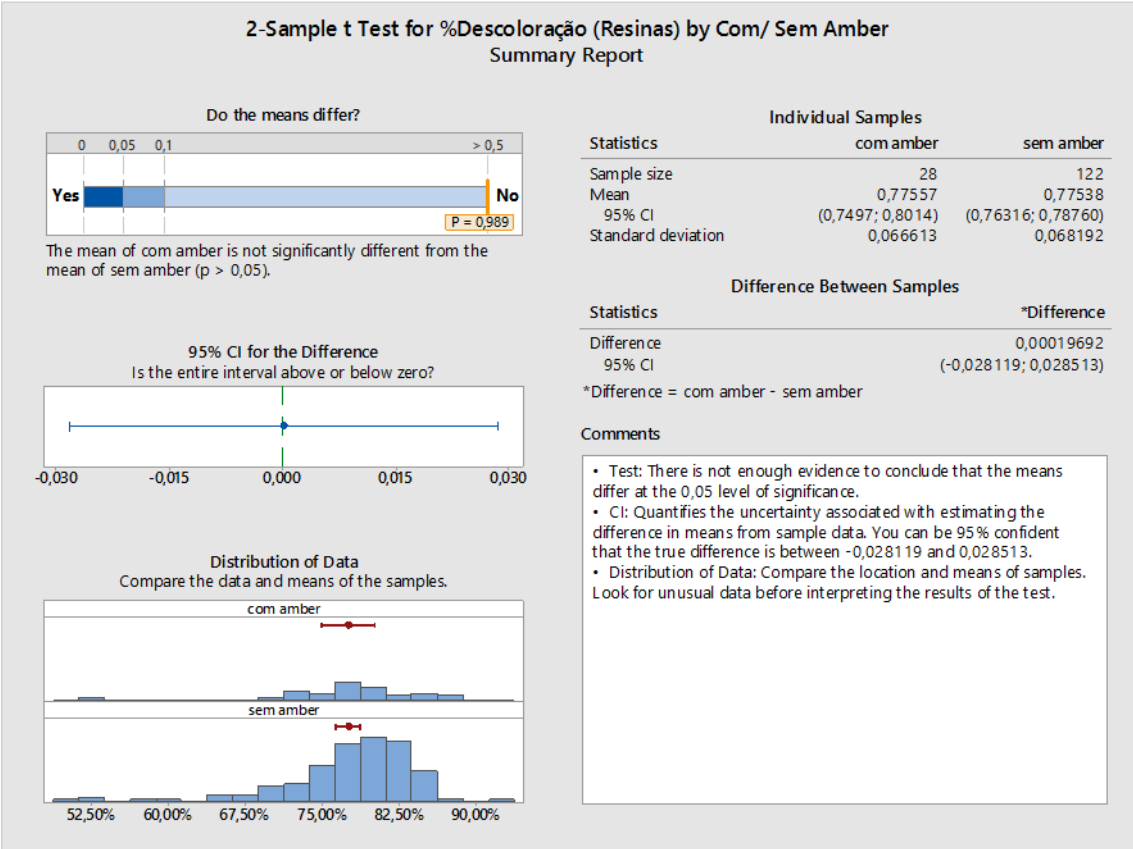
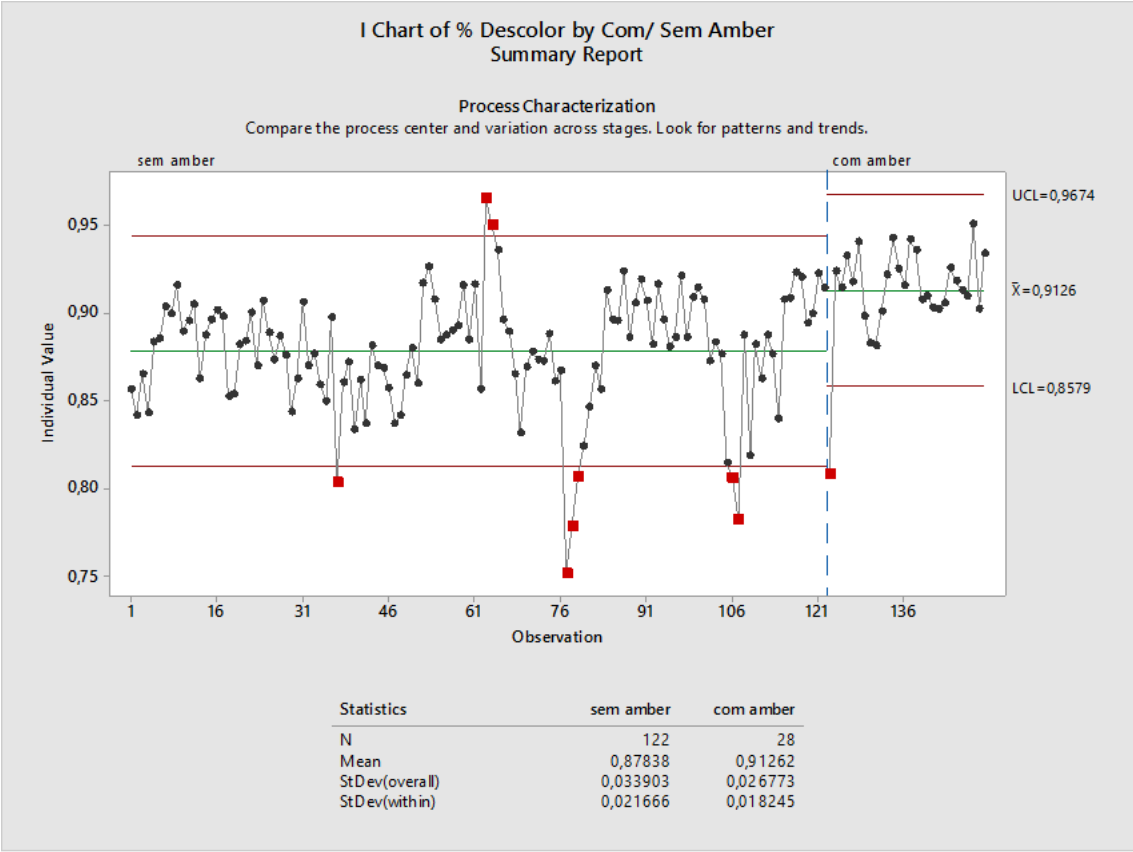


Figura 32- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração das Resinas para os valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI.



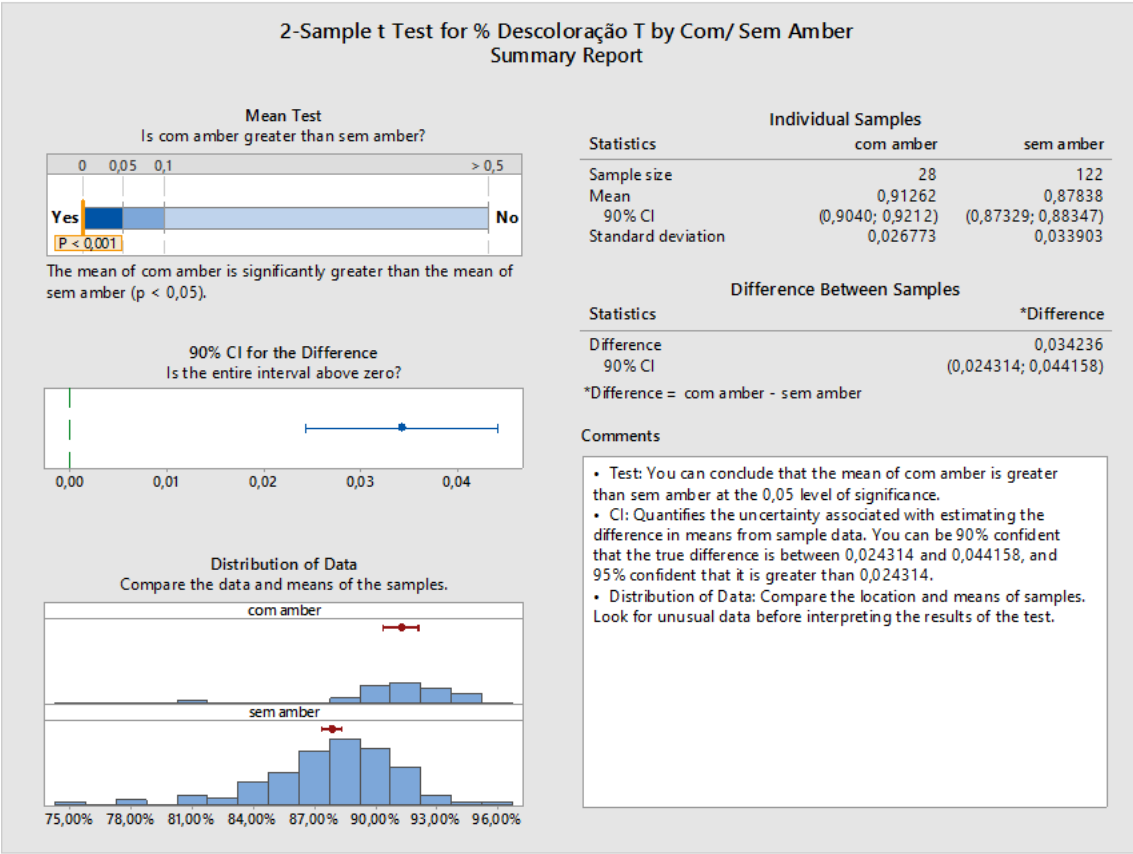


Figura 33- Análise gráfica (cartas de controlo) e estatística (teste de hipóteses) da descoloração Total para valores de cor do licor bruto ≥ 2000 UI.