

Artigo técnico

Avaliação de viabilidade técnica do reaproveitamento do mel residual do açúcar granulado via cristalização por resfriamento

Technical feasibility assessment of the reuse of granulated sugar molasses by cooling crystallization

Douglas Dias Barbosa^{a,b}, Silas Derenzo^{c*}

a Egresso do IPT – Mestrado Profissional em Processos Industriais

b Engenheiro Químico

c Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

E-mail: derenzo@ipt.br

Palavras-chave:

açúcar; cristalização por resfriamento; cor ICUMSA; cristalização.

Keywords:

sugar; cooling crystallization; ICUMSA color; crystallization.

Resumo

O Brasil é um dos maiores produtores de açúcar do mundo, sendo que os tipos comercializados no mercado interno têm maior margem de lucro, apesar das limitações do reaproveitamento industrial devido aos elevados padrões de qualidade. O açúcar refinado granulado é produzido por cristalização por evaporação a vácuo, sendo que a solução saturada residual obtida durante a centrifugação do açúcar, industrialmente chamada de mel, é reutilizada em até seis processamentos. Ao final do sexto processamento o mel residual, embora de alta qualidade, é utilizado na produção de outros açúcares, pois a sua reutilização geraria um produto fora da especificação necessária para o fornecimento para a indústria farmacêutica. Este trabalho analisa a viabilidade técnica de um ciclo adicional de reaproveitamento do mel do açúcar granulado, utilizando cristalização por resfriamento com base em testes em escala de bancada, em quatro velocidades de resfriamento, buscando aumento do rendimento do processo. O açúcar obtido nos ensaios atendeu, na maioria dos casos, às especificações do açúcar granulado, não atingindo o parâmetro nos itens granulometria e, em alguns casos, a cor ICUMSA, o que pode ser atribuído às dificuldades operacionais encontradas no estudo em escala de laboratório. A granulometria e a cor são parâmetros controláveis industrialmente e podem ter sua correção com um processo de centrifugação eficiente, o que indica que a cristalização por resfriamento é viável para a obtenção do açúcar granulado. A implantação de um ciclo adicional de reaproveitamento do mel por resfriamento ao final do processo representa um aumento de 10,2% na recuperação de sacarose na produção de açúcar granulado.

Abstract

Brazil is one of the largest sugar producers in the world, and the sugars directed to domestic market are more profitable, despite the limits in industrial reuse due to the high quality standards. The granulated sugar is usually produced by vacuum evaporation crystallization, and residual molasses is reused in up to six processes. At the end of the sixth processing, despite its high quality, the residual molasses obtained after sugar centrifugation, is used in the production of other sugars because its reuse generates a product out of specification of sugar for the pharmaceutical industry. The present paper analyzes the technical feasibility of an additional reuse cycle of granulated sugar molasses by using cooling crystallization based on bench scale tests for granulated sugar production within the same specification as above, in four cooling speeds, thus seeking an increase in yield of the process. The sugar obtained in the tests met in most cases the specifications of granulated sugar. Only the particle size and, in some cases, the ICUMSA color appearance, did not meet the specifications. These facts can be attributed to the operational difficulties found in the bench scale study. Grain size and color are industrially controllable parameters and can be corrected by the application of an efficient centrifugation process, which indicates that cooling crystallization is feasible to obtain granulated sugar. The implementation of an additional cooling reuse cycle at the end of the process represents a 10.2% increase in sucrose recovery in granulated sugar production.

1 Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo responsável por 28% da produção de cana-de-açúcar mundial (FAO, 2016). De acordo com a União da Indústria da Cana-de-Açúcar-UNICA (2018), na safra 2016/2017, o Brasil produziu 38,73 milhões de toneladas de açúcar e 27,25 milhões de metros cúbicos de etanol (anidro e hidratado). Hoje, o açúcar é vendido para diversos países, sendo que o Brasil domina em torno de 40% do mercado internacional e a exportação supera o consumo do mercado interno.

Considerando o baixo valor agregado do açúcar e a constante oscilação de preços no mercado internacional, faz-se necessário que as usinas sejam cada vez mais eficientes energeticamente. Além disso, o mercado interno brasileiro tem elevado seus parâmetros de qualidade. Neste cenário, a etapa de cristalização torna-se de importância chave, tanto para a eficiência energética quanto para a qualidade do açúcar.

A cristalização afeta diretamente a pureza (GIULIETTI et al, 2001; MYERSON et al, 2002), além de influir diretamente nas propriedades de empedramento, retenção demasiada de umidade e altas perdas devido à formação de pó (NYLVT et al, 2001).

Os principais tipos de açúcares comercializados no Brasil são o cristal, o cristal VHP, açúcar líquido, refinado amorfo e granulado. Estes últimos são utilizados tanto para consumo direto quanto para aplicações industriais. Esses dois produtos são os únicos do mercado que contam com a licença

específica para o uso em indústrias farmacêuticas. No caso do açúcar granulado para aplicação farmacêutica, seu valor comercial pode ser até três vezes o preço do açúcar VHP.

Nesta indústria o açúcar granulado é aplicado na produção de xaropes, remédios solúveis e efervescentes e em diversas outras aplicações. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (2012), a aplicação da sacarose na preparação de xaropes possibilita a correção de sabores desagradáveis de formulações. A sacarose também é aplicada na fabricação de comprimidos como substância auxiliar, seja no revestimento de comprimidos ou como agente diluente. (VAN DER POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Na produção de açúcar granulado, as especificações de qualidade do produto são bastante restritivas, tornando o processo de produção destes açúcares menos eficiente do que outras produções do mercado sucroalcooleiro.

Na instalação utilizada como referência neste trabalho, o mel proveniente da etapa de centrifugação do açúcar granulado obtido por evaporação a vácuo é reaproveitado por até seis recirculações em novas cristalizações de açúcar granulado, e, com base em análises dos parâmetros do açúcar produzido, sua recirculação é interrompida e o mel residual é destinado para outro processo industrial.

A aplicação deste mel atualmente é sua dosagem durante o tratamento de caldo da produção de açúcar cristal, que se mostra uma opção pouco rentável, visto que o mel possui propriedades que possibilitariam a obtenção de um açúcar de maior valor agregado, e retorna à produção de um açúcar de menor valor comercial e em uma etapa em que a concentração de sacarose é baixa, passando por um longo processo de tratamento para retornar aos mesmos níveis de pureza. O reaproveitamento deste mel para a fabricação de etanol não se mostra viável, pois se trata de um mel de alta concentração de sacarose e baixa quantidade de nutrientes, o que exigiria etapas adicionais de tratamento que inviabilizariam esta aplicação.

Tais limitações impedem a reutilização do mel proveniente da centrifugação da massa do processo de cristalização por evaporação a vácuo até o esgotamento máximo possível, da sacarose, restando deste processo um subproduto com características ainda nobres, de alto teor de sólidos dissolvidos (brix), alta pureza e cor ICUMSA relativamente baixa.

Desta maneira, uma avaliação da literatura mostrou que a cristalização por resfriamento poderia ser uma alternativa aplicável a estas condições de processo: A cristalização de açúcar por resfriamento pode gerar um açúcar próximo das condições comerciais, mesmo partindo de soluções impuras, sem passar por etapas de tratamento do refino do açúcar (VACCARI; MANTOVANI, 1996).

O processo de cristalização por resfriamento baseia-se na redução da solubilidade da sacarose em soluções aquosas com a queda da temperatura. Nos casos em que o resfriamento ocorre em pressão atmosférica, a quantidade total de sacarose presente no licor-mãe é transferida aos cristais ao longo do resfriamento. (VAN DER POEL; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998).

Vaccari e Mantovani (1993) demonstram que a cristalização por resfriamento, além de apresentar grande vantagem no aspecto da qualidade dos açúcares obtidos, pode ter vantagens em aspectos relacionados ao meio ambiente e economia de energia. Diferentes configurações do sistema de concentração e seguinte cristalização por resfriamento também foram avaliados por Grabowski et. al (2001), indicando caminhos para tornar o processo energeticamente viável.

Bons resultados também foram observados por Mantellato (2005), que obteve através da cristalização por resfriamento de soluções de diversas condições de processo, açúcar cristal de qualidade no nível de considerar-se a cristalização por resfriamento uma possível solução técnica de refino de açúcar.

Diante das condições do processo industrial avaliado neste estudo, em que o mel gerado está sendo subutilizado e a eficiência apontada em trabalhos anteriores quanto à cristalização por resfriamento, o presente trabalho aborda um estudo em escala de laboratório da cristalização do mel de açúcar granulado por resfriamento para avaliação da viabilidade técnica deste processo como caminho para um aproveitamento mais eficiente deste subproduto após a sexta recirculação, avaliando também as características do açúcar obtido para a verificação da possibilidade de sua comercialização.

2 Procedimento metodológico

Para a condução deste estudo, foram utilizadas amostras de mel proveniente do processo de produção de açúcar granulado tipo K. O mel gerado na etapa industrial de centrifugação nesta aplicação foi reutilizado por 6 vezes consecutivas antes de ser amostrado, condição em que as características do açúcar obtido de sua concentração e cristalização ficam fora da especificação comercial de cor ICUMSA e turbidez. Não houve qualquer tratamento dessas amostras, nem ajuste de concentração, pois o estudo tem como objetivo estudar a recuperação do açúcar do mel residual do processo anterior.

Estes méis, bem como os cristais obtidos nos ensaios de resfriamento foram caracterizados conforme recomendações das diretrizes disponíveis em CTC (2011) apud. Raizen (2016) e ICUMSA (2011) apud. Raizen (2016). A caracterização do mel do açúcar granulado realizada inicialmente contempla os parâmetros a seguir, com suas respectivas unidades de medida: Pol (°Z), Cor (UI), Açúcares Redutores (%) e Brix (%).

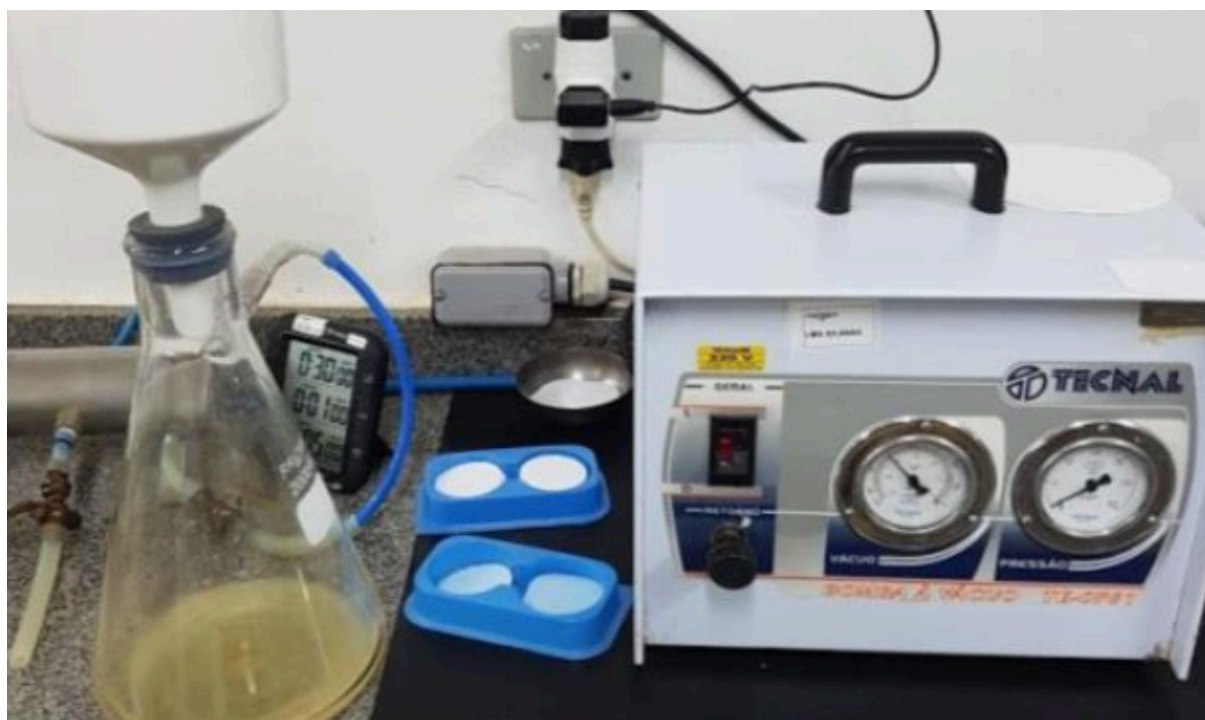
Os experimentos foram realizados utilizando-se de um sistema com agitação e temperatura controladas. O banho termostático com circulação do fabricante Tecnal, modelo TE-054 MAG, com capacidade de operação em temperatura ambiente + 7 °C a 100 °C equipado com controlador de temperatura com precisão de $\pm 0,1$ °C foi a fonte de aquecimento e resfriamento do sistema. O agitador Tecnal TE-139 utilizado pode operar com rotação de 200 a 2600 rpm, sendo utilizado neste caso uma hélice tipo naval com 25 mm de diâmetro com 4 pás a uma rotação padrão para os experimentos de 300 rpm.

A amostra de mel de açúcar granulado teve sua massa aferida em balança analítica em béquer de 2000 ml que foi inserido no banho termostático preenchido com água limpa.

Os ensaios foram semeados pela adição de 1,0 g uma solução alcoólica contendo 0,6 g de cristais de açúcar padronizados / g de solução, com tamanho médio de 5 μm .

Ao final do ensaio, a separação foi conduzida com a utilização de um sistema de filtração a vácuo. Foi montado um conjunto de filtração com um funil de Buchner de porcelana de 120 mm de diâmetro acoplado a um kitassato de 2000 ml. A filtração foi realizada com a utilização de papel filtro quantitativo da marca Nalgon, referência 3351, de filtração rápida, com porosidade de 7,5 μm . Utilizou-se este conjunto acoplado a uma bomba de vácuo Tecnal TE-0581 com capacidade de operação em vácuo de 0 a ± 700 mmHg em relação a pressão atmosférica, como indicado no sistema na **Figura 1**. O vácuo utilizado durante a filtração foi de cerca de 600 mmHg. Após a filtração foi realizada a lavagem dos cristais com cerca de 300 ml de etanol anidro 99,5 INPM no próprio no funil de Buchner.

Figura 1 - Sistema de filtração à vácuo utilizado para separação dos cristais



Fonte: elaborado pelo autor

Uma amostra de mel coletada diretamente da instalação industrial após o sexto ciclo de reaproveitamento, foi pesada na quantidade desejada, próxima de 1000 g para cada ensaio, e foi aquecida no banho termostático TE-054 até atingir a temperatura de 90 °C. Como a solução de mel apresenta alto teor de sacarose pode ocorrer a cristalização parcial do açúcar durante o transporte ao laboratório, gerando quantidade de sólidos relevante. Assim foi necessário manter-se a temperatura por tempo suficiente para garantir a dissolução dos cristais eventualmente formados devido à queda de temperatura. Todos os ensaios tiveram a temperatura inicial bem acima da saturação, ajustada para 90 °C e as amostras resfriadas até a temperatura final de 25 °C.

Foram utilizadas três amostras com concentrações adotadas para o estudo de 75,5; 76,7 e 77,4 °Brix, chamadas de amostras A, B e C, respectivamente, dentro da faixa normalmente encontrada nesta corrente, entre 75 e 78 °Brix. Os tempos de batelada adotados consideraram as velocidades lineares de resfriamento de 20, 15, 10 e 5 °C/h, até a temperatura final de cristalização de 25 °C. Foram realizados 12 ensaios de cristalização por resfriamento.

Após o início do resfriamento, acompanhou-se a temperatura da amostra de forma a identificar o ponto de adição de sementes, sendo realizada a adição em condições que a supersaturação da solução fosse de 1,1 a 1,2, equivalente a algo em torno de 10 °C abaixo da temperatura de saturação. As condições experimentais estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais dos ensaios de cristalização por resfriamento do mel de açúcar granulado.

Ensaio	Amostra	Brix solução (%)	Vel Linear de resfriamento (°C/h)	Tempo de batelada (min)	T. sat. (°C)	T. sementeadura (°C)	T. final resfriamento (°C)	Massa de sol. Inicial (g)
1	A	77,4	5,0	780,0	74,1	65,0	25,0	1000,8
2	A	77,4	10,0	390,0	74,1	65,0	25,0	1002,1
3	A	77,4	15,0	260,0	74,1	65,0	25,0	1001,5
4	A	77,4	20,0	195,0	74,1	65,0	25,0	1003,2
5	B	75,5	5,0	780,0	65,6	57,0	25,0	1000,2
6	B	75,5	10,0	390,0	65,6	57,0	25,0	1008,4
7	B	75,5	15,0	260,0	65,6	57,0	25,0	1001,1
8	B	75,5	20,0	195,0	65,6	57,0	25,0	1003,2
9	C	76,7	5,0	780,0	71,0	62,0	25,0	1002,1
10	C	76,7	10,0	390,0	71,0	62,0	25,0	1004,0
11	C	76,7	15,0	260,0	71,0	62,0	25,0	1002,8
12	C	76,7	20,0	195,0	71,0	62,0	25,0	1000,6

Fonte: elaborado pelo autor

No processo industrial o açúcar é classificado em peneiras de abertura de 2,46 mm e 0,83mm para adequação da granulometria à especificação comercial. Para determinar a granulometria do açúcar cristalizado no presente trabalho e o granulado tipo K, foi utilizado um conjunto de peneiras de abertura padrão ABNT/ASTM números: 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 70 e fundo, após uma separação prévia do material empedrado/aglomerado realizada em peneira ABNT/ASTM nº 16.

3 Resultados e discussão

Para avaliar o grau de recuperação de açúcar por resfriamento caracterizaram-se amostras dos méis residuais utilizados. Os produtos de cristalização foram caracterizados para verificar a sua qualidade.

3.1 Caracterização do mel residual de açúcar granulado

Foram retiradas em datas diferentes três amostras de méis de açúcar granulado de produção, utilizados nos ensaios de cristalização em diferentes condições. O resultado da caracterização das amostras retiradas da produção está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização das amostras de mel do açúcar granulado após a sexta recirculação

Amostra	Brix (%)	Pol. (°Z)	Pureza (*) (%)	Cor (UI)	Açúcares Redutores (%)
1	77,40	76,85	99,29	227	0,68
2	75,50	75,50	99,58	258	0,44
3	76,50	75,76	99,77	270	0,51

Fonte: elaborado pelo autor

(*) A Pureza foi determinada pela determinada pela relação entre Pol e Brix.

3.2 Ensaios de cristalização por resfriamento

O rendimento dos ensaios de cristalização foi calculado pela Equação 1, considerando a massa inicial de sacarose existente no mel utilizado, e comparando com a massa de sacarose final obtida nos cristais secos.

$$n = \left(\frac{m_c \cdot Pol_a}{m_m \cdot Pol_m} \right) \quad (3)$$

Onde:

n = rendimento em %

m_c = massa inicial de sacarose em solução em g

Pol_a = Polarização do açúcar em °Z

m_m = massa inicial de mel em g

Pol_m = Polarização do mel em °Z

Os resultados obtidos para cada ensaio estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 – Massas obtidas nos ensaios de cristalização e rendimento

Ensaio	Amostra	Massa inicial de mel, m_m (g)	Pol do mel, Pol_m (°Z)	Massa inicial de sacarose em sol., m_s (g)	Massa de cristais secos, m_c (g)	Pol do açúcar, Pol_a (°Z)	Rendimento, n (%)
1	A	1000,8	76,8	769,1	361,1	99,9	46,9
2	A	1002,1	76,8	770,1	346,7	99,8	44,9
3	A	1001,5	76,8	769,6	378,7	99,8	49,1
4	A	1003,2	76,8	771,0	361,9	99,8	46,9
5	B	1000,2	75,2	752,0	271,2	99,9	36,0
6	B	1008,4	75,2	758,1	300,9	99,8	39,6
7	B	1001,1	75,2	752,6	294,6	99,9	39,1
8	B	1003,2	75,2	754,2	296,0	99,9	39,2
9	C	1002,1	75,8	759,2	328,1	99,8	43,2
10	C	1004,0	75,8	760,6	337,3	99,8	44,3
11	C	1002,8	75,8	759,7	348,4	99,7	45,7
12	C	1000,6	75,8	758,0	331,0	99,8	43,6
Média:							43,2
Desvio padrão:							3,9

Fonte: elaborado pelo autor

Por se tratar de um processo controlado em bancada, as perdas por degradação de sacarose não são consideradas significativas em função de o processo ser por resfriamento controlado. O rendimento obtido é próximo ao que se obtém industrialmente por evaporação na produção do açúcar granulado, da ordem de 40 %.

Comparando-se os rendimentos obtidos em função do Brix e do Pol, verifica-se que os resultados provenientes das amostras A e C são próximos, enquanto o rendimento das amostras B resultou em um rendimento menor do que os demais em todas as condições de ensaio. Teoricamente isso não deveria ser esperado, uma vez que, essa solução seria a mais pura. Esses ensaios foram semeados em uma temperatura muito inferior aos demais, ou seja, a viscosidade do mel era maior, reduzindo a mobilidade das espécies, o que pode ter interferido no processo de crescimento, e gerado uma quantidade de cristais muito finos que podem ter passado pelo filtro, ou aderido a ele.

3.3 Caracterização do açúcar

O açúcar obtido pelo processo de cristalização por resfriamento, após processo de secagem em temperatura ambiente, foi submetido às análises físico-químicas para comparação com os parâmetros de qualidade do açúcar granulado tipo K. Os resultados das análises e a comparação com o padrão estão na Tabela 4 e são discutidos a seguir.

Tabela 4 – Caracterização do açúcar obtido por resfriamento do mel de açúcar granulado

Parâmetro	Especific.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Polarização (Z°)	≥99,8	99,9	99,8	99,8	99,8	99,9	99,8	99,9	99,9	99,8	99,8	99,7	99,8
Umidade H ₂ O (%op/p)	≤0,04	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	99,92
Cinzas onduimétricas (%op/p)	≤0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sulfito Residual SO ₂ (mg/kg)	≤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Turbidez (NTU)	≤ 2	1,2	1,0	1,1	1,2	1,6	1,5	1,5	1,5	1,8	1,6	1,6	1,7
Cor ICUMSA 420 nm (UI)	≤ 20	22	25	14	16	15	19	18	12	18	23	31	19
Resíduo Insolúvel R.I. (Nível)	≤ 3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
Açúcar Redutor (%op/p)	≤0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01
Pontos pretos (pontos/kg)	≤10	5	6	2	3	7	6	6	3	8	6	5	5
Partículas Magnetizáveis (mg/kg)	≤1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Granulometria T.M. (mm)	0,35	0,42	0,46	0,45	0,42	0,51	0,47	0,51	0,45	0,50	0,50	0,48	0,45
CV %	≤40	48,52	47,11	46,31	48,52	42,89	46,84	46,84	43,75	44,77	45,04	44,89	44,82

Fonte: elaborado pelo autor

Nota: Os valores fora de especificação estão destacados em negrito.

3.3.1 Pol

Das amostras obtidas nos experimentos realizados, apenas o ensaio 11 teve o parâmetro de polarização fora de especificação. Como no restante dos ensaios as amostras estavam dentro da especificação, considera-se que este desvio pode estar atrelado a um erro de diluição, uma vez que a análise de polarização para uma amostra de açúcar sólido em sacarímetro é necessário dissolvê-la.

3.3.2 Teor de umidade

O teor de umidade de todas as amostras encontra-se dentro da especificação, indicando que o procedimento utilizado para a secagem (em condições ambientes) foi eficiente para a remoção da água dos cristais. Em uma aplicação industrial, espera-se que com o processo de separação por centrifugação, lavagem com água quente e secagem em equipamento com ventilação forçada, os resultados tendam a ser mais constantes.

3.3.3 Turbidez

Produções que não atinjam a especificação de turbidez podem ainda ser comercializadas para clientes com menores exigências de qualidade, visto que esta característica do açúcar, desde que pouco acima da especificação, impacta somente na turbidez de caldas que venham a ser preparadas com este açúcar.

Os resultados para turbidez indicam a eficiência da técnica de cristalização por resfriamento para retirada de impurezas. O mel utilizado para estes ensaios geralmente deixa de ser aplicado após a sexta recirculação na produção de açúcar granulado, em função do parâmetro de turbidez do açúcar obtido, e, partindo da mesma situação, a cristalização por resfriamento mostrou-se mais eficiente para a retirada de impurezas que pudessem causar turbidez no açúcar.

3.3.4 Redução de cor

A produção de açúcar via cristalização por resfriamento teve sua eficiência na redução de cor comprovada pelos resultados obtidos nos ensaios apresentados. De maneira geral, apesar de alguns desvios em relação à especificação do açúcar granulado tipo K comercial, o percentual de redução de cor foi satisfatório em relação a outros estudos de cristalização por resfriamento conforme demonstrado por Vaccari e Mantovani (1996) e Mantellato (2005).

A avaliação de redução de cor do açúcar relativa à velocidade de resfriamento está apresentada Tabela 5. Nela pode-se observar que todas as velocidades de resfriamento utilizadas permitiram

eficiências de remoção elevadas e próximas, de modo que, este parâmetro não teve influência direta na eficiência do processo de remoção de cor.

Tabela 5 – Redução de cor x Velocidade de resfriamento

Vel. Resf. (°C/h)	Nº Amostra	Cor Mel (UI)	Cor Açúcar (UI)	Redução de cor (%)
5	1	227	22	90,3
5	5	258	15	94,2
5	9	270	18	93,3
Média p/ 5°C/h				92,6
10	2	227	25	89,0
10	5	258	19	92,6
10	10	270	23	91,5
Média p/ 10°C/h				91,0
15	3	227	14	93,8
15	7	258	18	93,0
15	11	270	31	88,5
Média p/ 15°C/h				91,8
29	4	227	16	92,9
20	8	258	12	95,3
20	12	270	19	93,0
Média p/ 20°C/h				93,7
Média geral dos ensaios				92,3
Desvio padrão geral				2,1

Fonte: elaborado pelo autor

Conforme mostrado na Tabela 6, também não foi encontrada uma relação direta entre a cor inicial do mel e a redução de cor do açúcar.

Tabela 6 – Redução média de cor x cor do mel de entrada

	Cor do mel (UI)	Média da cor do açúcar (UI)	Redução de cor (%)
A	227,0	19,3	91,5
B	258,0	16,0	93,8
C	270,0	22,7	91,6

Fonte: elaborado pelo autor

Como não foi encontrado nenhum indicador relevante sobre a relação entre a cor de entrada do processo ou da velocidade de resfriamento com a redução de cor do açúcar final, avalia-se a possibilidade de desvios somente nos casos específicos em que a cor ficou fora da especificação. Verifica-se que dos 12 ensaios apenas 4 ficaram fora da especificação, sendo que nenhum deles ocorreu com a maior velocidade de resfriamento, condição mais favorável à formação de inclusão fluida. Portanto, pode-se inferir que a cor, muito provavelmente deve estar na superfície dos cristais, em função de uma lavagem ineficiente. A separação por filtração pode também ser responsável pela formação de aglomerados de cristais, dado o tempo elevado necessário para o processamento.

Um fator importante para a redução de cor é o processo de lavagem dos cristais, que industrialmente é realizado com a injeção de vapor ou água quente em uma camada fina de açúcar durante o processo de centrifugação, que consegue reduzir em grande quantidade os resíduos de mel da superfície dos cristais, reduzindo a cor do açúcar final.

No caso deste estudo, a lavagem dos cristais foi realizada durante a filtração a vácuo, que é um processo muito lento, em função principalmente da viscosidade do mel residual que, embora tivesse um teor de sólidos reduzido, se encontrava frio. Além disso, a lavagem com álcool provavelmente não foi suficientemente eficiente para a remoção da cor. Isso pode ter ocorrido em diferentes ensaios, mas é bem conhecido o fato de que a presença de mel na superfície dos cristais impacta diretamente na cor do açúcar. Os resultados positivos nas análises do parâmetro de turbidez indicam que os componentes que agregam cor ao açúcar são solúveis em água, visto que o açúcar é diluído para esta análise, e todos os ensaios demonstraram turbidez dentro da especificação.

3.3.4 Granulometria

Os resultados de granulometria, seja para tamanho médio ou para coeficiente de variação, não atenderam aos padrões especificados para a comercialização de açúcar granulado. A dispersão de tamanho de cristais obtidos deve-se em grande parte à aglomeração deste açúcar, em função principalmente de duas questões principais. A primeira delas ocorreu por conta das condições operacionais, em que o açúcar foi separado por filtração a vácuo, e não por centrifugação, como é o comum na indústria. Nestas condições, tanto a filtração quanto a lavagem dos cristais é lenta e menos eficiente, fatores que colaboram para a formação aglomeração dos cristais de açúcar, causando seu empedramento.

A segunda questão é inerente ao tamanho dos cristais formados. Como se pode verificar nos resultados, que apesar do tamanho médio estar acima da especificação, há uma quantidade considerável de cristais de tamanho abaixo de 0,23 mm, que indicam a presença de finos de açúcar, o que permite levantar a hipótese da possibilidade de que as partículas grandes são consequência da aglomeração de cristais pequenos em partículas maiores. Este aspecto pode explicar também a variação dos tamanhos de partícula encontrados.

A distribuição de frequência para cada faixa de tamanho de cristais não é um parâmetro relevante para a comercialização de açúcar, e, portanto, não há uma especificação da curva de distribuição do tamanho dos cristais deste açúcar. Para fins de comparação, foram coletadas 5 amostras de períodos diferentes de produção com os parâmetros de AM e CV dentro da especificação e realizada a distribuição granulométrica detalhada. Os dados de distribuição de frequência de cada ensaio e do modelo preparado para este estudo encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Distribuição das frequências acumuladas dos ensaios com resfriamento do mel de açúcar granulado

Cód. ABNT	Tamanho da abertura (mm)	Mod.	Ensaio											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
18	1,000	0,01	0,32	0,37	0,31	0,12	0,50	0,12	0,40	0,25	0,29	0,22	0,35	0,42
20	0,840	0,31	7,14	6,49	6,53	3,05	9,44	8,44	9,41	4,73	8,74	7,31	7,39	5,57
25	0,710	3,49	18,38	16,18	15,26	12,72	22,79	17,66	23,72	11,85	22,65	22,75	18,78	13,30
30	0,600	8,64	24,82	23,06	21,30	20,16	32,46	25,17	35,02	21,88	31,32	31,99	25,20	21,72
35	0,500	33,17	38,46	34,07	34,72	29,47	42,78	36,63	44,27	34,42	43,30	42,03	38,65	33,82
40	0,425	60,86	54,77	51,87	51,12	42,69	60,33	51,84	60,54	55,86	61,39	59,03	57,37	51,30
45	0,350	77,20	66,77	61,04	61,14	50,71	70,87	62,05	71,82	63,52	68,51	68,40	69,11	63,73
60	0,250	95,66	80,79	77,73	79,47	72,81	55,30	81,70	84,25	79,64	81,94	81,65	80,73	80,17
70	0,210	97,65	92,36	87,18	88,60	84,75	94,43	88,76	88,47	88,89	90,37	87,89	87,74	89,14
Fundo	0,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: elaborado pelo autor

É relevante ainda neste aspecto que, nas condições deste trabalho, o resfriamento adotado foi lento, tendo todos os ciclos o mínimo de 3 horas, diferente do ciclo de produção do açúcar granulado K, em que as bateladas são conduzidas de maneira rápida para evitar o crescimento demasiado dos cristais. Assim, nas condições do experimento, houve mais tempo para o crescimento ou a aglomeração dos cristais nestes ensaios do que ocorre na produção industrial.

Alterar as condições de velocidade de resfriamento neste caso não foi uma opção viável, visto que com o resfriamento rápido, supersaturação seria muito alta, em um meio com alto grau de saturação e pureza de sacarose, cuja viscosidade elevada aumenta com o resfriamento. Com isso, poderia ocorrer a oclusão de mel ou sólidos em suspensão dentro do cristal ou nos aglomerados de cristais, prejudicando outro parâmetro relevante para este açúcar, que é a cor ICUMSA. (VAN HOOK, 1981 apud. MANTELATTO, 2005)

A avaliação dos parâmetros de granulometria obtidos neste estudo é relevante, pois indica que há certa proximidade do açúcar produzido via cristalização por resfriamento com o obtido industrialmente. Entretanto, a correlação entre a granulometria dos cristais de sacarose formados em testes de escala de laboratório não apresenta garantias quando comparada com a produção industrial.

A partir destes dados, verifica-se que, para todas as velocidades de resfriamento estudadas, o açúcar obtido apresentou maior quantidade de partículas acima de 0,600 mm do que o modelo desejado, e menor quantidade de partículas de pequena granulometria. O impacto destas diferenças ficou claro com os resultados de tamanho médio e principalmente com o coeficiente de variação, fora de especificação para todos os ensaios.

A diferença entre as velocidades de resfriamento não representou mudança significativa na curva de frequência, mas pode-se observar que os resultados para a velocidade de 20°C/h tem maior similaridade entre os resultados dos ensaios, e ainda apresentou resultados dentro da especificação de tamanho médio conforme apresentado na Tabela 5.

Avaliando ainda os dados de distribuição de frequência de tamanhos, pode-se observar que, reduzindo a quantidade de partículas grandes, a distribuição estaria próxima do modelo esperado para o açúcar granulado. Desta forma, uma aplicação industrial com um processo de centrifugação apropriado, evitaria a formação de aglomerados e pedras de açúcar conforme ocorrido no procedimento operacional adotado neste estudo, e o açúcar obtido por cristalização por resfriamento poderia atender a especificação de granulometria para a comercialização.

3.3.5 Impurezas

A partir dos resultados da caracterização do açúcar, observa-se que para as impurezas que são analisadas no açúcar, ou seja, cinzas condutimétricas, sulfito residual, resíduo insolúvel, pontos pretos e partículas magnéticas, não houve nenhuma análise fora de especificação. Isto ocorre por conta do pré-tratamento dado no caldo original a ser utilizado na produção do açúcar granuladorefinado, que garante que todas estas impurezas sejam removidas antes das etapas de concentração e cristalização.

3.4 Avaliação da recuperação de sacarose considerando um ciclo adicional por resfriamento

Com base nos dados obtidos nos ensaios de resfriamento, avaliou-se a eficiência do processo de fabricação do açúcar granulado com a inclusão de uma etapa adicional de recuperação do mel por resfriamento ao final do ciclo. Para esta estimativa, adotou-se como base uma batelada inicial de 1000 kg, com os rendimentos de cada etapa baseados nos resultados avaliados da operação industrial de cristalização por evaporação. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

A etapa nº 07 foi adicionada considerando os resultados previamente apresentados neste trabalho. Na etapa nº 01 e para cada etapa da cristalização por evaporação é adicionada calda tratada para complementar o nível do cristalizador, sendo que para esta estimativa, considera-se que já foi concentrada para 78,5 °Brix com pol 78,1 °Z. Para o cálculo, considerou-se a pol padrão para 99,9 °Brix.

Tabela 8 – Balanço de massa – Recuperação de sacarose adicionando um ciclo de recuperação por cristalização por resfriamento

	Alimentação, calda polida (kg)	Mel recirculado (kg)	Açúcar seco prod. (kg)	Mel centrifugado (kg)	Brix do mel (°Brix)	Pureza (% m/m)	Recuperação acumulada de sacarose (% m/m)
1	1000	0,0	328,3	568,4	79,1	99,6	42,3
2	350	568,4	295,7	542,34	78,6	99,4	59,6
3	350	542,4	286,5	530,2	77,9	99,0	69,0
4	350	530,2	290,6	509,9	77,4	98,8	75,5
5	350	510,0	263,3	525,3	76,9	98,6	78,6
6	350	525,3	262,6	541,6	76,5	98,3	80,9
7 (Resf)	0	541,6	176,0	312,3	75,5	98,1	89,2

Fonte: elaborado pelo autor

Como o objetivo desta simulação da recuperação de sacarose é avaliar o balanço da produção de açúcar granulado, e o impacto de um ciclo adicional via cristalização por resfriamento para todos os cenários, o mel de saída não foi considerado na recuperação, visto que, ao final da nova etapa de cristalização, a destinação do mel seria a mesma que no ciclo sem resfriamento.

O mel de saída após ciclo nº 07 foi adicionado considerando os resultados previamente apresentados neste trabalho. Na etapa nº 01 e para cada etapa da cristalização por evaporação é adicionada calda tratada para complementar o nível do cristalizador e auxiliar no melhor controle dos parâmetros de operação.

De acordo com os dados obtidos, seria possível um incremento de 10,2% na recuperação de sacarose na aplicação da cristalização por resfriamento considerando a etapa adicional de cristalização por resfriamento, visto que, a maior recuperação relativa da sacarose ocorreria exatamente nessa etapa. Considerando que o mel resultante da etapa de cristalização por resfriamento ainda poderia ser destinado à diluição de xarope, como já é realizado hoje no último ciclo de reaproveitamento, este aumento na produção de açúcar granulado geraria em torno de 10,1% de aumento na receita desta operação.

4 Conclusões

Este artigo avaliou as condições operacionais de reaproveitamento do mel residual obtido na fabricação de açúcar granulado a partir da cristalização por resfriamento. Sob as condições testadas pode-se comprovar que a cristalização por resfriamento é efetiva na remoção de impurezas e redução de cor na produção de açúcar, atingindo sob esses aspectos os objetivos de obtenção de açúcar granulado dentro das condições comerciais.

Houve uma redução de cor entre 88 e 95% do açúcar utilizando a cristalização por resfriamento em comparação com a cor do mel utilizado, bem como a obtenção de açúcar dentro da especificação relativamente ao parâmetro de sua turbidez em todos os ensaios. A redução de cor, mesmo com algumas variações, ficou mais próxima de atender as especificações em todos os ensaios. Para uma aplicação industrial, recomenda-se a utilização de velocidades de resfriamento de 20°C/h.

Alguns dos desvios da especificação de cor ICUMSA podem ser creditados principalmente ao processo de lavagem dos cristais utilizado neste estudo, realizada com álcool anidro para facilitar a remoção de água. A lavagem com etanol não retira as impurezas hidrossolúveis presentes na superfície do cristal e, também, pelo empacotamento dos cristais na torta, o solvente de lavagem utilizado para auxiliar a secagem dos cristais pode não ter atingido a superfície de todos eles, deixando resíduo de mel sobre estes durante a secagem. Mesmo com estes desvios, as condições adotadas para este estudo permitiram o aproveitamento do mel já recirculado por até seis vezes na produção desse tipo de açúcar, com 260 UI como cor de entrada gerando, na maioria dos casos, um açúcar dentro da especificação, com cor abaixo de 20 UI.

Em um processo industrial, os cristais são separados por centrifugação e lavados com água quente, com maior eficiência na remoção de possíveis resíduos de mel na superfície dos cristais, fator que indica que uma aplicação industrial pode tolerar uma cor de entrada ainda mais alta que a definida para o processo em bancada.

As condições adotadas para este estudo não atenderam à especificação do produto em relação à granulometria do açúcar obtido. Isto deve-se principalmente ao processo de separação dos cristais formados por resfriamento da massa de açúcar, que foi realizado por filtração a vácuo e lavagem com etanol anidro. Este processo, por ser muito lento e ineficiente, devido à alta viscosidade do meio em baixa temperatura, levar à aglomeração de cristais e conseqüente tamanho de cristais maior do que a especificação, além de ter impacto também na cor do açúcar. Também a lavagem com etanol pode ter promovido a formação de pontes entre os cristais, aglomerando-os. Este desvio, entretanto, não compromete a aplicação da técnica de cristalização por resfriamento, visto que, a reprodutividade dos resultados de granulometria para escala industrial pode ter influência do dimensionamento de equipamentos, presença de impurezas sólidas e outras condições de processo, que não fazem parte do escopo deste estudo.

Para a granulometria, o tempo de batelada também se mostrou relevante, visto que todos os ensaios tiveram no mínimo 3 horas de duração, enquanto uma batelada de cristalização do açúcar granulado por evaporação dura no máximo 1,5 horas, o que indica que houve maior tempo disponível para

crescimento dos cristais na produção em escala laboratorial. Este parâmetro deveria ser avaliado numa possível unidade produtiva por resfriamento, onde poderiam ser testadas também velocidades de resfriamento maiores, levando em conta que possíveis prejuízos para a cor do açúcar seriam compensados por um processo de centrifugação eficiente.

Desta maneira, avalia-se que o maior impacto neste estudo foi o processo de separação utilizado no laboratório, que ocasionou maior parte dos desvios da especificação dos produtos. Este processo deve ser reavaliado para futuras aplicações desta técnica.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o reaproveitamento do mel de açúcar granulado via cristalização por resfriamento para produção de açúcar granulado tipo K é viável tecnicamente, desde que as condições de separação dos cristais e do mel sejam ajustadas para as condições listadas. A aplicação mostrou-se eficiente no aumento da recuperação de sacarose nesta etapa de produção.

Num futuro trabalho, poderia ser aplicada a técnica de afinação nos cristais obtidos, que consiste em adicionar os cristais de açúcar obtidos em uma solução de sacarose de alta pureza com concentração de 65 °Brix, com o objetivo de remover o mel externamente aderido à camada externa dos cristais, que acarretaria em melhor avaliação dos parâmetros de cor e granulometria. A variação no tamanho médio e quantidade de sementes utilizada poderiam ser avaliadas em outro estudo para verificar o impacto na padronização do tamanho de cristais obtido.

5 Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Formulário nacional da farmacopeia brasileira. Brasília-D.F.: ANVISA, 2012.225 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (United Nations) . *Crops Production - Sugarcane*: FAOSTAT, 2016. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/?#search/Sugar%20cane>. Acesso em: 27 maio 2018.

GRABOWSKI, M. et al. *Minimum energy consumption in sugar production by cooling crystallization of concentrated raw juice*. *Applied Thermal Engineering*, Warsaw, v. 21, p.1319-1329, 2001.

GIULIETTI, M.; SECKLER, M.M; DERENZO, S.; RÉ, M.I; CEKINSKI, E. *Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique*. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, São Paulo, v. 18, n. 4, p.423-440, dez. 2001.

MANTELATTO, P. E. *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. 235 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

MYERSON, A. S. *Handbook of industrial crystallization*. 2. ed. Illinois: Butterworth Heinemann, 2002. 313 p.

NÝLVT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M.; *Cristalização*. São Carlos: UFSCAR/IPT, 2001. 160 p.

RAÍZEN. LA.0011 - *análise de açúcar sólido*. Piracicaba, 2016. Documento interno.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR . *Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2016/2017*. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&tacao=visualizar&idTabela=1984&safra=2016%2F2017&estado=RS%2CCS%20CPR%20CSP%20CRJ%20CMG%20CES%20CMS%20%20CDM%20CAC%20CRR>. Acesso em: 27 maio 2018.

VACCARI G. ; MANTOVANI, G., *An Innovative and environmentally compatible process for beet-sugar production: cooling crystallization of raw juice*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RESEARCH AND DEVELOPMENT IN BEET-SUGAR INDUSTRY, 1993, Proceedings [...]. France: Association of Andrew Van Hook, 1993. p.57-64.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G. *Potential application of cooling crystallization to cane sugar refining*. Sugar y Azucar, Italy, v. 91, n.1, p. 33-40, 1996.

VAN DER POEL, P.H., SCHIWECK, H., SCHWARTZ, T. *Sugar technology: beet and cane sugar manufacture*. Berlin, 1998.

10.34033/2526-5830-v5n17-3

