





Adriana Sofia Henriques Branco

**CONTROLO DA QUALIDADE DE  
PRODUTOS EM PROCESSO DA  
REFINARIA DE AÇÚCAR SIDUL**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, área  
de especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente**

**Professor Doutor Jorge Luís Gabriel F. S. Costa Pereira**

Eng.º António Sérgio Marques

**Julho de 2012**

**Universidade de Coimbra**



# Agradecimentos

O presente projeto é fruto da colaboração e da influência de muitas pessoas, às quais não poderia deixar de expressar o meu agradecimento.

Ao Engenheiro António Sérgio Marques, Diretor do Processo, um muito obrigado pela oportunidade de realizar o projeto na Sidul Açúcares. Expresso ainda o meu agradecimento por toda a sua atenção e disponibilidade, desde o primeiro dia, possibilitando a realização deste estágio com uma enorme satisfação.

Ao Professor Doutor Jorge Luís Gabriel F.S. Costa Pereira pela sua disponibilidade na orientação deste projeto. O seu aguçado sentido crítico aliado a um empenho contínuo foram determinantes para a qualidade final deste projeto.

Aos trabalhadores do Sidul Açúcares, em geral, pela vossa ajuda na etapa de integração à empresa. Sem a vossa simpatia e amizade tudo seria muito mais difícil. Um reconhecimento, em especial, ao Engenheiro Miguel Guedes, à Engenheira Telma Silva, e ao Filipe Baptista pelo enorme apoio, pelos conhecimentos transmitidos, e pelas oportunidades de trabalho que foram surgindo. Agradeço aos analistas da qualidade e aos analistas do processo pela amizade que cresceu e pela experiência que partilharam. Ao Luís, à Cátia, e à Rosa um *“good fiquem que eu good vou”*. Obrigada!

À Maria do Rosário e à Tânia Firmino um desmedido obrigado pela vossa amizade, companheirismo, e paciência.

Saindo da esfera científica, foram muitas as pessoas que me influenciaram, ajudaram e apoiaram ao longo dos últimos tempos.

Aos meus amigos que estiveram sempre a meu lado nos momentos bons e menos bons. Um muito obrigado pelo vosso apoio.

Por fim, mas não menos importantes, um muito obrigado aos meus pais, irmão, cunhada e sobrinhos pelo apoio e paciência nos momentos mais difíceis, pela sua fiel amizade, pela compreensão, carinho, motivação e por estarem sempre presentes.



*“Work safely*

*Shoot for total quality*

*Get going and speed up the pace of change*

*Take the initiative and take responsibility*

*Take calculated risks and be willing to make mistakes*

*Focus on the opportunities”*

**Tate & Lyle**





# Resumo

Este trabalho pretende mostrar o desenvolvimento de estudos realizados para aquisição de novos produtos necessários ao processo de produção do açúcar. Visa também, evidenciar a aplicabilidade do controlo da qualidade no processo da produção do açúcar, através da implementação de novas tecnologias, assim como, demonstrar o controlo da qualidade através de quebras ocorridas no processo de produção do mesmo.

O controlo da qualidade é, hoje em dia, um requisito obrigatório imposto aos produtores para que o produto seja manufacturado de acordo com as especificações exigidas pelos clientes. A indústria alimentar não é exceção. O açúcar é submetido a diversos controlos durante o seu processo.

As abordagens apresentadas no presente trabalho estão relacionadas com a aplicação de ferramentas estatísticas bem conhecidas, para avaliar o desempenho de novas metodologias, bem como controlar as eventuais quebras que possam ocorrer no processo.

Especificamente, neste trabalho, são abordadas técnicas de comparação de métodos/procedimentos de uma variedade de dados obtidos, através de análises físico-químicas realizadas a amostras recolhidas em diferentes pontos do processo.

Os resultados mostram que o método tradicional utilizado para a determinação de açúcares invertidos poderá, eventualmente, ser substituído por uma nova metodologia para determinação do grau de hidrólise da sacarose. Revelam ainda que, um novo tipo de resina apresenta uma maior eficiência relativamente à resina utilizada atualmente. Por último, provam que o processo de produção de açúcar, relativamente à percentagem de açúcares invertidos e de cinzas, não apresenta qualquer tipo de anomalias.



# Abstract

This dissertation intends to show the development of studies performed for the acquisition of new products necessary to the sugar production process. It also aims, to demonstrate the applicability of the quality control in the sugar production process, through the implementation of new technologies, as well as demonstrate the quality control through the breaks that occur in its production process.

The quality control lies, nowadays, a mandatory requirement imposed to the producers so that the product may be manufactured according to the specifications required by customers. The food industry is no exception. The sugar is subjected to several controls during the process.

The approaches presented in this essay are related with the application of well-known statistical tools, to evaluate the performance of new methods, as well as control any breaks that may occur in the process.

Specifically, in this dissertation, there are addressed comparison techniques of methods/procedures of a variety of data obtained, through physical and chemical analyzes performed on samples taken in different points of the process.

The results show that the traditional method used for determination of invert sugar may, eventually, be replaced with a new methodology for determining the degree of hydrolysis of sucrose. They reveal that, a new type of resin has a higher efficiency relatively to the resin that is currently used. At last, they prove that the sugar production process, relatively to the percent of invert sugars and the ash, doesn't present any type of anomalies.



## Lista Acrónimos

AD109	Água doce do melter
AD214	Água doce da dissolução
A.C.	Antes de Cristo
A + A1	Xarope da dissolução do açúcar A e A1
Afi.	Xarope de afinação
ASH	Cinzas estimadas por condutimetria
ASR	American Sugar Refining
Bra	Licor Branco
° Brix	Grau Brix
Bto	Licor Bruto
Cor (ICUMSA)	Índice de cor determinado segundo as normas ICUMSA
D.C.	Depois de Cristo
EF	Açúcar granulado extrafino
EG	Açúcar granulado extragrosso
FAOSTAT	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FDA	Food and Drug Administration
FCD	Fédération des Entreprises du Commerce et de la Distribution
F1	Licor Filtrado
HACCP	Hazard Analysis and Critical Control Points
HDE	Hauptverband des Deutsche Einzelhandels
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis
INV	Invertidos
ISO	International Standard Organization
IFS	International Food Standard
G	Açúcar granulado
GB	Açúcar granulado branco
GE	Açúcar granulado especial
GF	Açúcar granulado fino
GG	Açúcar granulado grosso
TLS	Tate & Lyle Sugars
YSI	Yellow Springs Instrument



# Lista Símbolos

$A_s$	Absorvância da solução
$b_0$	Contribuição constante do erro sistemático
$b_1$	Contribuição proporcional do erro sistemático
$d_{med}$	Média das diferenças
$C_R$	Linha central da carta de controlo R-Chart
$C_X$	Linha central da carta de controlo X-Chart
$H_0$	Hipótese nula
$H_1$	Hipótese de trabalho
$I_c$	Intensidade de luz transmitida pela amostra
$I_i$	Intensidade de luz incidente
$I_w$	Intensidade de luz transmitida pela água destilada
$N$	Número de amostras
$p[H_0]$	Probabilidade de aceitação da hipótese nula
$R$	Amplitude
$R_i$	Amplitudes inter diárias
$s_d$	Desvio-padrão das diferenças
$StdErr$	Standard Error
$s_x$	Desvio-padrão de x
$T_s$	Transmitância da solução
$T_{solv}$	Transmitância do solvente
$t_{solu}$	Transmitância do soluto
$TV$	Valor de teste
$UCL_R$	Linha de controlo da carta de controlo da R-Chart
$UCL_X$	Linha de controlo da carta de controlo da X-Chart
$UWL_R$	Linha de aviso da carta de controlo da R-Chart
$UWL_X$	Linha de aviso da carta de controlo da X-Chart
$x_{med}$	Média de x
$\%RSE$	Relative Standard Error
$[\alpha]_D^{20}$	Rotação específica, a 20 °C, a um comprimento de onda de 589 nm (linha D do sódio)





# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. A empresa .....	3
1.2. Breve historial da empresa .....	5
1.3. Matéria-prima.....	5
1.3.1. Planta da cana-de-açúcar.....	6
1.4. Os hidratos de carbono .....	9
1.4.1. Glucose .....	11
1.4.2. Frutose.....	12
1.4.3. Açúcar nas plantas e nos animais .....	13
1.4.4. Invertidos .....	14
1.4.5. Amido .....	14
1.4.6. Dextrano.....	15
1.4.7. Minerais .....	16
1.5. Processo de refinação .....	17
1.5.1. Afinação.....	18
1.5.2. Dissolução.....	18
1.5.3. Carbonatação.....	19
1.5.4. Filtração .....	19
1.5.5. Descoloração .....	20
1.5.6. Evaporação.....	20
1.5.7. Cristalização .....	21
1.5.8. Centrifugação .....	21
1.5.9. Secagem .....	21
1.5.10. Recuperação .....	22
1.6. Produto final.....	22
1.6.1. Açúcar mascavado.....	22
1.6.2. Açúcar areado amarelo.....	23
1.6.3. Açúcar cristalizado branco .....	23
1.6.4. Açúcar em pó.....	23
1.6.5. Açúcar light .....	24
1.7. Qualidade na indústria alimentar.....	25

2. Fundamentação .....	29
2.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina .....	31
2.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria .....	35
2.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos .....	36
2.2.1.1. Sidul Technical Report.....	38
2.3. Controlo Estatístico .....	39
3. Experimental.....	45
3.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina .....	47
3.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria .....	49
3.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos .....	49
3.2.1.1. Determinação dos açúcares invertidos .....	49
3.2.1.2. Determinação dos açúcares invertidos (Método Enzimático) .....	50
3.2.2. Sidul Technical Report.....	51
4. Resultados e Discussão .....	53
4.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina .....	55
4.1.1. Comparação da percentagem de eficiência de uma nova resina.....	55
4.1.2. Verificação da correlação dos fatores ao longo do tempo.....	57
4.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria .....	79
4.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos .....	79
4.2.2. Sidul Technical Report.....	84
5. Conclusão .....	103
Bibliografia.....	107

# **1.Introdução**



Neste capítulo são abordados aspetos gerais de relevância para a presente dissertação. Inicialmente é feita uma breve apresentação sobre a refinaria Sidul Açúcares, local onde foi desenvolvido o presente trabalho. Posteriormente são descritos aspetos mais específicos de importante relevância para a presente dissertação.

## 1.1. A empresa

A Sidul Açúcares, que se encontra sedeada em Santa Iria de Azóia, ver figura 1.1, é considerada a maior refinaria de açúcar do país, com um volume de negócio de cerca de 140 milhões de euros e uma produção nominal anual de cerca de 300 mil toneladas de açúcar nos seus mais variados tipos. A qualidade do açúcar, o seu know-how e o rigoroso cumprimento das normas e processos internacionais, concede-lhe uma grande competitividade, permitindo alcançar a posição de prestígio que ocupa hoje em dia.

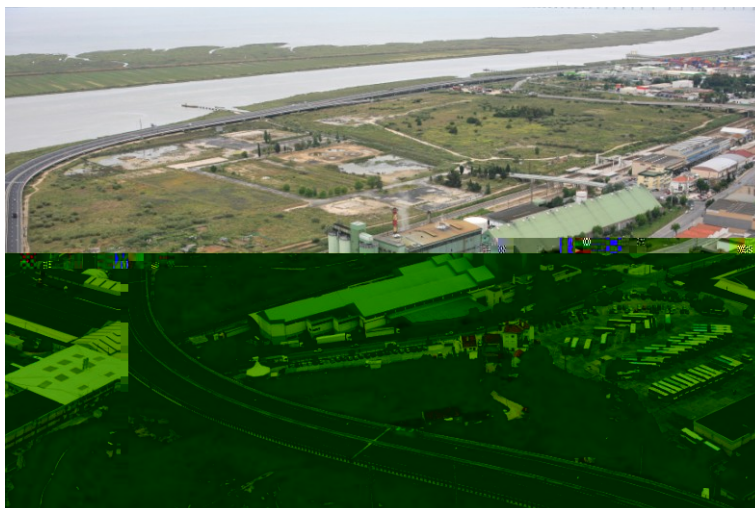


Figura 1.1 – Instalações fabris da Sidul Açúcares, Lda em Santa Iria de Azóia (vista aérea).

A Sidul Açúcares, ao longo dos muitos anos de atividade, sempre privilegiou o estabelecimento de relações duradouras com os seus clientes, adaptando e alargando o seu portefólio de produtos às necessidades e requisitos dos clientes. Para isso, contribuiu o empenho de todos os colaboradores da empresa, respeitando sempre as políticas da qualidade e do ambiente. A forma como a empresa está organizada encontra-se no anexo A.

A Sidul Açúcares reconhece a importância de uma atitude ética e socialmente responsável perante os seus clientes, consumidores, fornecedores, trabalhadores e sociedade em geral, o que leva a conduzir as suas operações e atividade comercial com base em normas e comportamentos que lhe permitam garantir a segurança e qualidade dos produtos que fabrica e comercializa, a segurança e respeito pela individualidade dos seus trabalhadores, a identificação

e minimização dos impactos ambientais resultantes da sua atividade produtiva e comercial, o respeito e o cumprimento da legislação vigente.

A empresa acredita que um desenvolvimento sustentável deve ser feito a par das melhores práticas ambientais. A empresa conseguiu, nos últimos dez anos, reduzir o consumo de água em quase 50% e o consumo de energia em mais de 10%. Para além disso, a empresa investe na formação dos seus colaboradores para que a sua atuação assente na política dos 3R's: Reduzir, Reutilizar e Reciclar.

De forma autossuficiente, a Sidul Açúcares possui uma central de geração de vapor para aquecimento e produção de energia, uma estação de tratamento de água, proveniente de sete furos de captação subterrânea, um sistema de tratamento de gases resultantes da combustão da caldeira, e um sistema de controlo e análise.

Sendo a segurança e a qualidade dos produtos dois importantes fatores de sucesso do seu negócio, a Sidul Açúcares encoraja, a todos os níveis da sua organização, o desenvolvimento de uma cultura de melhoria continua e de perceção e satisfação das necessidades e expectativas dos seus clientes.

Na persecução desta política, a Sidul Açúcares estabelece como objetivos globais a atingir a produção e comercialização de produtos em conformidade com os requisitos legais vigentes aplicáveis e com as especificações técnicas acordadas entre si e os seus clientes, assegurando a eficiência e a produtividade das suas operações, a manutenção de um sistema de segurança alimentar que garanta a produção e fornecimento de produtos que satisfaçam elevados níveis de higiene ao nível da produção, embalagem, armazenagem e transporte até às instalações dos clientes, a procura contínua de um elevado nível de satisfação dos seus clientes com a qualidade dos produtos fornecidos e dos serviços prestados, a gestão responsável dos recursos naturais necessários à sua atividade – água e energia – e dos resíduos produzidos.

Para o ano de 2011, a empresa tem como objetivos da qualidade o reprocessamento de contentores, onde pretende reduzir, para menos de 1 % do açúcar embalado em big-bags, a quantidade do mesmo reprocessado pela refinaria; a não conformidade relativas às Boas Práticas, em cada auditoria de higiene, fechar pelo menos 50 % das não conformidades identificadas na auditoria anterior; o índice de serviço, pretendendo-se reduzir para menos de 1,5 % as entregas não satisfeitas; e a reciclagem, para reduzir em 10 % a quantidade de resíduos enviados para aterro.

A refinaria Sidul Açúcares tem uma larga expansão em três distintos sectores comerciais, nomeadamente a indústria, a distribuição e a exportação. A grande parte do açúcar refinado vai para o sector industrial, com a finalidade de ser utilizado no fabrico de outros produtos de múltiplas indústrias, sendo elas refrigerantes, confeitarias, panificadoras, compotas, chocolates, gelados, produtos lácteos, e produtos farmacêuticos.

## 1.2. Breve historial da empresa

Em 1890, surge a primeira refinaria em Alcântara, a “Companhia do Assucar de Moçambique”, fruto da exploração das extensas propriedades de cana-de-açúcar em Moçambique. A unidade fabril de Lisboa, em Alcântara, começou a refinar açúcar em 1909. Foi em 12 de Março desse ano que o rei D. Manuel II inaugurou oficialmente a refinaria, acompanhado do seu tio, o príncipe D. Afonso. Capacidade anual de produção de 20000 toneladas de açúcar, produzindo-se, essencialmente, açúcar areado branco e amarelo. Em 1950, tornou-se numa empresa independente, alterando o seu nome para Sidul (Sociedade Industrial do Ultramar, SA).

Como, durante os anos 60, a indústria de refinação de açúcar em Portugal sofreu profundas alterações, em 1967 é criada em Santa Iria de Azóia, a Sores (Sociedade de Refinadores de Santa Iria), resultante da fusão de pequenas refinarias. No entanto, só em 1970 é que a Sores coloca no mercado açúcar. A capacidade diária era de 260 toneladas.

Em 1983, os acionistas ingleses da Alcântara, que representavam 60 % do seu capital, venderam as suas ações à Tate & Lyle e em 1986, a Alcântara compra as ações da Sores pertencentes à família Espírito Santos, tornando-se, em 1989, o acionista único da Sores. Esta alteração na estrutura dos acionistas da Sores, possibilita a fusão das duas refinarias, a 1 de Janeiro de 1990, formando-se a Alcântara Refinarias Açúcares.

Em 1993, a Tate & Lyle adquire a totalidade do capital de Alcântara e a refinaria de Alcântara encerra em 1994, passando toda a atividade de refinação para Santa Iria de Azóia. A capacidade de produção diária passa para 800 toneladas por dia. Em 2005, a refinaria passa a chamar-se Tate & Lyle Açúcares de Portugal, SA.

Em 2010, deixa de pertencer à multinacional europeia e passa a integrar a Companhia Americana de Refinarias de Açúcar (American Sugar Refining Company - ASR), continuando a ser detentora das marcas que a caracterizam – Sidul e Sores – e a ser conhecida como Sidul Açúcares. Desta companhia americana fazem parte as refinarias americanas de Yonkers, Baltimore, Chalmette, Crockett, e Toronto e a refinaria inglesa de Thames.

## 1.3. Matéria-prima

Segundo Barber<sup>[1]</sup>, a referência mais antiga à cana-de-açúcar foi encontrada na Índia, escrita entre 1400 e 1000 A.C.. Contudo, após um levantamento exaustivo, com muitos exames e discussões de evidências disponíveis, Brandes concluiu, firmemente, que a Nova Guiné é sem dúvida a origem da *Saccharum officinarum L.*

Segundo Brandes<sup>[2]</sup> existem três movimentos distintos, isto é, a *S. officinarum* foi introduzida da Nova Guiné para as Ilhas Salomão, as Novas Hérbidas<sup>1</sup>, e a Nova Caledónia<sup>2</sup>, a partir de 8000 A.C.. De seguida foram para oeste, cerca de 6000 A.C., para a Indonésia, as Filipinas, e nordeste da Índia. Por último, segundo lendas Havaianas, os viajantes levaram a cana-de-açúcar na sua migração para o nordeste por volta de 750-1000 D.C..

Chaturvedi datou a introdução da cana-de-açúcar na China, provinda da Índia por volta de 800 A.C.. Contudo, a literatura chinesa<sup>[3]</sup> tem registos da cana-de-açúcar muito antes, cerca de 475 A.C.. A cultura da cana-de-açúcar espelhou-se lentamente pela Pérsia, em 500 D.C.. Quando a cana-de-açúcar foi introduzida no Egipto, em 710 D.C., depois da sua derrota pelo Árabes, os Egípcios, pessoas qualificadas em agricultura e química, desenvolveram a clarificação, cristalização, e refinação, e assim, a cana-de-açúcar espalhou-se para oeste através do norte de África para Marrocos, e através do Mediterrâneo para Rodes<sup>3</sup>, sudeste de Espanha (755 D.C.), e Sicília (950 D.C.). A jornada para oeste continua com a chegada da cana-de-açúcar à Madeira (1420), e às Ilhas Canárias. Em 1425, o infante D. Henrique manda plantar cana-de-açúcar na Madeira, oriunda da Sicília.

A cultura da cana-de-açúcar alastrou-se em 1500 de São Domingos<sup>4</sup> para o México, Brasil, e Peru e, mais recentemente, as Ilhas do Oeste da Índia. Independentemente deste movimento para oeste foi introduzida nas Maurícias, Ilha Reunião, Havai, e Austrália, em 1970, assim como as Ilhas Fiji e o Sul de África, em 1800.

### 1.3.1. Planta da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea pertencente ao reino do sorgo, milho e arroz. A cana-de-açúcar recente é um complexo híbrido de duas ou mais de cinco espécies do género *Saccharum*.

Como todas as plantas no geral, a constituição da cana-de-açúcar pode ser perspectivada em três partes: raiz, caule e folhas<sup>[4]</sup>.

O caule consiste em segmentos denominados de junções, sendo que cada uma é composta por nós e por entrenós. O nó é o local onde as filhas se unem ao caule e onde se encontram as gemas. O comprimento e o diâmetro das junções variam consoante as diferentes espécies da cana-de-açúcar e as diferentes condições de crescimento. Em geral, as junções da base e o comprimento do entrenó são pequenos e crescem gradualmente. As gemas são rebentos embrionários consistindo num caule pequeno com folhas pequenas. Normalmente, uma gema

---

<sup>1</sup> Novas Hérbidas é nome colonial dado a um grupo de ilhas no sul do Oceano Pacífico, que hoje formam a nação de Vanuatu.

<sup>2</sup> A Nova Caledónia é um arquipélago da Oceânia, situado na Melanésia.

<sup>3</sup> A ilha grega Rodes situa-se no Egeu.

<sup>4</sup> São Domingos é a capital da República Dominicana.



está presente em cada nó e alteram entre um lado e outro do caule. Quando a semente é plantada, cada gema origina uma raiz primária, ver figura 1.2.

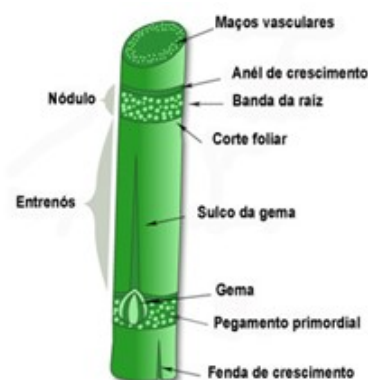


Figura 1.2 – Esquema ilustrativo do caule da cana-de-açúcar.

A cor dos caules depende da espécie da cana-de-açúcar e das condições ambientais. Por exemplo, exposição solar dos entrenós pode resultar numa completa mudança de cor. Todas as cores do caule deriva de dois pigmentos básicos: a cor vermelho intenso da antocianina e a cor verde da clorofila. A razão da concentração destes dois pigmentos origina cores desde o verde ao vermelho-púrpura, e por vezes ao preto. Quando o caule apresenta uma cor amarela acusa carência destes dois pigmentos.

O topo do caule é, relativamente, deficiente em sacarose e, por isso pouco rentável para a açucareira. Contudo, o topo contém um terço das gemas e um bom suporte de nutrientes que o torna valioso para as sementes.

Um corte transversal de um entrenó mostra de fora para dentro, os seguintes tecidos: epiderme (camada superficial de células que exibem diferentes padrões), cortéx (consiste em algumas camadas de células junto à epiderme), e tecido fundamental com feixes vasculares. O tecido que contém feixes vasculares compreende o xilema e o floema. O xilema conduz a água e os sais minerais das raízes para as folhas. O floema conduz a água e os produtos resultantes da fotossíntese das folhas para a raiz.

A folha da planta da cana-de-açúcar é dividida em duas partes, a bainha e a lâmina foliar. A bainha liga a folha ao caule, estendendo-se até pelo menos um entrenó, ver figura 1.3.

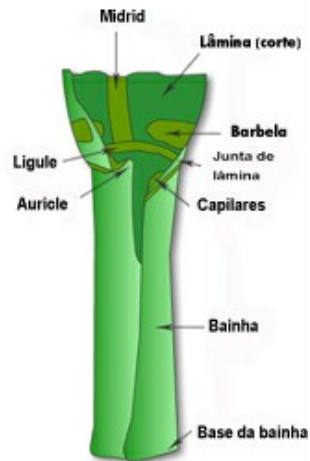


Figura 1.3 – Esquema ilustrativo da folha da cana-de-açúcar.

Um corte transversal da lâmina foliar pode mostrar três partes principais: epiderme (contem estomas para controlar a troca de gases entre a folha e o meio ambiente), mesófilo (contem células que possuem cloroplastos), e veias ou feixes fibrovasculares (contem elementos de xilema e floema para a condução de água e nutrientes para as folhas).

A bainha foliar é semelhante em estrutura e funções à lâmina foliar. Contudo, é ligeiramente mais simples, na medida em que carece de algumas das células mais especializadas da lâmina foliar.

A função do sistema de raízes é dupla, visto que permite a entrada de água e nutrientes do solo e serve de âncora à planta.

São desenvolvidas dois tipos de raízes. As raízes primárias são finas e altamente ramificadas. As raízes secundárias são espessas, carnudas e menos ramificadas. Antes da formação das raízes secundárias, a germinação das sementes depende inteiramente das raízes primárias. Contudo, estas são temporárias e a sua função será retomadas pelas raízes secundárias, cujo tempo de vida também é limitado. Este rejuvenescimento é importante, pois permite que a planta se ajuste às condições ambientais, ver figura 1.4.

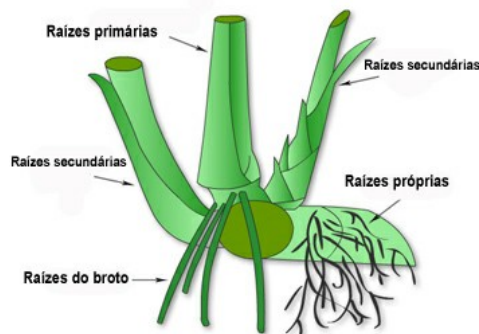


Figura 1.4 – Esquema representativo do sistema radicular da cana-de-açúcar.

Um corte longitudinal da raiz apresenta quatro partes: coifa (protege os tecidos da zona imediatamente a seguir), zona meristemática (consiste no meristema apical), zona de alongamento (as células aumentam de tamanho e de diâmetro até atingirem o tamanho final), e zona pilosa (caracterizada por células epidérmicas que formam pelos radiculares).

A cana-de-açúcar reproduz-se através de estacas de caules contendo, usualmente, dois ou mais nós com gemas. A gema forma um novo rebento. Em áreas tropicais, tanto o topo da cana-de-açúcar como os pequenos segmentos do caule, com dois ou três botões, podem ser plantados. Em áreas temperadas, onde pedaços de sementes têm de sobreviver ao inverno num estado semidormente, o caule é plantado para diminuir o apodrecimento.

O crescimento da cana-de-açúcar não procede de maneira uniforme. O desenvolvimento começa lentamente na germinação da gema e aumenta gradualmente até atingir um máximo. O crescimento da planta depende de alguns fatores, tais como a temperatura, a luz, o solo, e a nutrição.

A composição da cana-de-açúcar é dependente de alguns fatores tais como a idade cronológica, a espécie, o corte da cana, as condições climáticas, o tipo de solo, entre outros. Contudo, o principal componente é a água, podendo chegar a 78 % do seu peso no início do seu desenvolvimento, diminuindo para 68% no seu auge de maturação.

Após a colheita, a cana-de-açúcar é lavada e esmagada, obtendo-se como subproduto o bagaço. O bagaço pode ser utilizado na produção de plásticos, xilitol<sup>5</sup>, e etanol. Depois de filtrado, o suco é clarificado, e acaba por ser cristalizado e centrifugado. A rama vai ser o produto obtido, mas necessita de ser refinada, para que se transforme em açúcar com características próprias para a sua ingestão.

Segundo dados da FAOSTAT, em 2009, estimou-se uma produção de 1683 milhões de toneladas, representando 22,4 % da produção total da agricultura mundial. Nesse mesmo ano, os 5 maiores produtores de cana-de-açúcar foram o Brasil, a Índia, a China, a Tailândia, e o Paquistão.

#### **1.4. Os hidratos de carbono**

A cana-de-açúcar converte a energia solar em sacarose e fibra, sendo assim, a sacarose encontra-se no suco e a celulose na fibra. Cada um deles é composto por açúcares simples, a sacarose por glucose e frutose, apenas um de cada, e a celulose por algumas unidades de glucose. Os açúcares simples glucose (dextrose) e frutose (levulose) podem surgir livres na cana-de-açúcar, habitualmente em quantidades menores que a sacarose. Na figura 1.5 encontra-se a estrutura molecular da sacarose.

---

<sup>5</sup> O xilitol é o álcool derivado da xilose. É tão doce quanto a sacarose, mas 40% menos calórico.

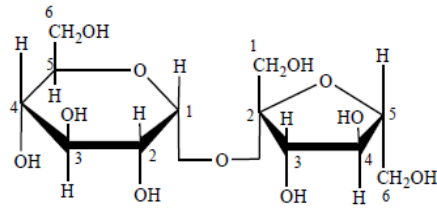


Figura 1.5 – Estrutura molecular da sacarose

Os açúcares são hidratos de carbono e, como o nome indica, são compostos por átomos de carbono, hidrogénio, e oxigénio. Os açúcares simples, glucose e frutose, são classificados como monossacarídeos. Esta denominação deve-se ao facto de os monossacarídeos não poderem ser hidrolisados, através de ácidos ou enzimas, a moléculas mais pequenas de hidratos de carbono. Numa molécula de monossacarídeo, a posição do grupo hidróxido é que determina se são aldoses ou cetoses. As aldoses são monossacarídeos que possuem o grupo aldeído na extremidade da cadeia, enquanto as cetoses possuem o grupo cetona num carbono que não na extremidade<sup>[5]</sup>. Na figura 1.6 são apresentadas as projeções de Fischer da glucose (aldose) e da frutose (cetose), bem como a sua forma cíclica.

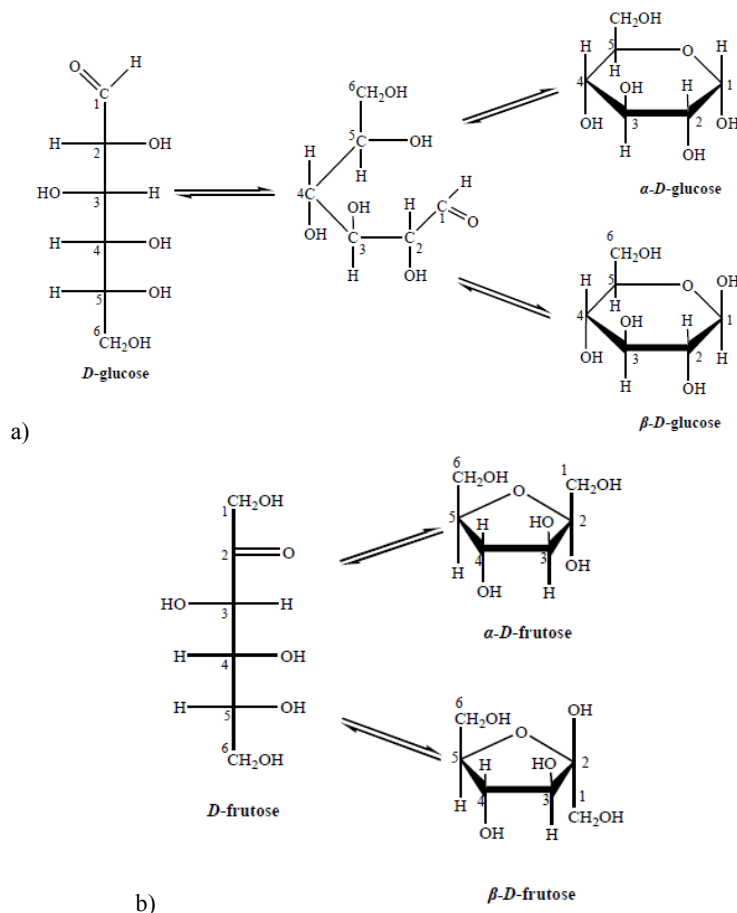


Figura 1.6 - Representação da estrutura molecular de dois monossacarídeos em C6 (hexoses) a) glucose (aldose) e b) frutose (cetose) dando ênfase ao modo como são numerados os carbonos da cadeia através das respetivas projeções de Fischer.

A sacarose está presente em todas as partes da planta da cana-de-açúcar, mais abundantemente no caule da planta, onde se encontram os vacúolos aquosos das células de armazenamento. A sacarose é menos abundante nas regiões de crescimento ativo, especialmente nas partes moles do pedúnculo<sup>6</sup> e das folhas. A tabela 1.1 ilustra a quantidade de sacarose presente em determinadas partes da cana-de-açúcar.

Tabela 1.1 – Distribuição média dos hidratos de carbono mais abundantes na cana-de-açúcar pelas respectivas partes da planta<sup>[2]</sup>.

Parte	Sacarose (mg/mL)	Frutose (mg/mL)	Glucose (mg/mL)
Lâmina Foliar	7,72	3,75	6,76
Bainha Foliar	14,20	3,33	5,92
Caule	14,82	12,94	17,52
Restolho <sup>7</sup>	152,50	3,01	5,94
Raiz	8,76	1,25	2,50
Folhas mortas	0,00	0,00	0,00

Os monossacarídeos, glucose e frutose, condensam formando sacarose e água. Sendo assim, a fórmula empírica da sacarose é  $C_{12}H_{22}O_{11}$  e o peso molecular 342,2 g/mol. Os cristais de sacarose são prismas monoclinicos tendo uma densidade de 1,588 no seu estado cristalino puro. O ponto de fusão é 188 °C e, após a temperatura de fusão, a sacarose decompõe-se. O seu índice de refração é 1,3740 para uma solução a 26% (w/w)<sup>[6]</sup>. A sacarose é solúvel em água assim como em etanol, sendo que as soluções são designadas de saturadas quando contêm 67,09 e 0,9 % (w/w), respetivamente. É fracamente solúvel em metanol e é insolúvel em clorofórmio.

Quando a sacarose é hidrolisada o rendimento das quantidades equimolares de glucose e frutose é denominado de invertidos. Contudo, estes açúcares nem sempre ocorrem em quantidades iguais na rama<sup>[7-8]</sup>. Este dissacarídeo tem uma atividade ótica com uma rotação específica  $[\alpha]_D^{20} + 66,53$  quando o peso é normal, isto é, 26 g em 100 mL. Embora a sacarose seja dextrorrotatória, a rotação específica dos invertidos é  $[\alpha]_D^{20} - 39,7$  devido à atividade levorotatória da frutose que é maior<sup>[2]</sup>.

#### 1.4.1. Glucose

Em termos metabólicos, a glucose é o açúcar mais importante nas plantas e nos animais. A glucose contida no sumo da cana-de-açúcar é inicialmente elevada na época da colheita, diminuindo com a maturação<sup>[9]</sup>.

<sup>6</sup> O pedúnculo é a região que antecede a flor ou o fruto.

<sup>7</sup> A parte do caule que fica enraizado após a colheita, denomina-se por restolho.

A fórmula empírica da glucose é  $C_6H_{12}O_6$  e o seu peso molecular é 180,2 g/mol. Os cristais da glucose são rômnicos, com ponto de fusão a 146 °C, e tem densidade de 1,544 no seu estado cristalino puro. A glucose monoidratada ( $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ) produz cristal esferoidais monoclinicos, uma extremidade que dissolve muito mais rapidamente que outro (ponto de fusão 83 °C). A glucose é mais solúvel em água que a sacarose, mesmo a 30 °C, e uma solução saturada contem apenas 57,6 %<sup>[2]</sup>. É solúvel em etanol e insolúvel em éter.

A glucose, em solução, ocorre em três formas, e todas as formas podem ocorrer imediatamente. A forma em cadeia aberta tem um grupo aldeído livre e pode reduzir em soluções alcalinas de sais cúpricos, dando um teste positivo para os açúcares invertidos. As soluções de glucose apresentam mutarrotação<sup>8</sup>, isto é, a rotação específica muda consoante o espaço. A nova solução de  $\alpha$ -D-glucose tem uma rotação específica de  $[\alpha]_D^{20} + 112,2$  graus, enquanto  $\beta$ -D-glucose tem  $[\alpha]_D^{20} + 18,7$  graus. Devido à interconverção das formas  $\alpha$  e  $\beta$ , isto é, a forma  $\alpha$  converte-se na forma  $\beta$  e vice-versa, estas soluções tem uma rotação específica de  $[\alpha]_D^{20} + 52,7$  graus quando alcançado o equilíbrio<sup>[2]</sup>.

A glucose é denominada de açúcar redutor devido ao fato de se obter um aldeído (ótimo agente redutor) quando o anel é aberto pela quebra da ligação O-C<sub>1</sub>.

#### 1.4.2. Frutose

Também denominada de açúcar da fruta, a frutose é mais doce que a sacarose e que a glucose, sendo das três a menos abundante nas partes em crescimento das plantas e a menos abundante na parte inferior do caule e das raízes. A quantidade de frutos diminui com a maturidade.

A fórmula empírica da frutose é a mesma que a glucose, assim como o seu peso molecular. Os cristais ortorrômnicos da frutose têm uma densidade de 1,598 no seu estado cristalino puro. Os cristais fundem a 105 °C. A frutose é muito solúvel em água e pouco solúvel em etanol<sup>[6]</sup>. Uma solução saturada em água a 20 °C contém 78,94 % em peso<sup>[2]</sup>. Como a glucose, a frutose é um açúcar redutor, mas tem uma cetona em vez do grupo aldeído. Também como a glucose, a frutose tem a forma  $\alpha$  e a forma  $\beta$ .

---

<sup>8</sup> A mutarrotação consiste na mudança da rotação ótica até alcançar um ângulo de equilíbrio. Este comportamento deve-se ao fato de que os monossacarídeos com mais de cinco carbonos apresentam duas estruturas espaciais possíveis, uma das quais se transforma na outra durante a dissolução, até que um estado de equilíbrio, onde ambas as estruturas coexistem, seja alcançado.

### 1.4.3. Açúcar nas plantas e nos animais

Os açúcares são comuns na natureza, ocorrendo em frutos, vegetais, néctares, mel, sangue, carnes, leite. A sacarose existe em quantidades suficientes para manufatura de cana-de-açúcar, beterraba sacarina, sorgo sacarino<sup>9</sup>, palmeiras de açúcar, e madeira de açúcar<sup>10</sup>.

A sacarose é o reservatório para a energia capturada do sol através das folhas da cana-de-açúcar pela fotossíntese, sendo a cana-de-açúcar a energia fixada mais eficiente por tonelada no mundo das plantas. Uma grama de sacarose contém cerca de 4,5 calorias, enquanto os lípidos contém 9 calorias por grama.

Quando ingerida, a sacarose é convertida em glicose e frutose no intestino delgado e estes são introduzidos nos capilares e na parede intestinal. O sangue transporta açúcares através das veias, onde é dissolvido na linfa, sendo deslocados até ao fígado. Se a quantidade de açúcar no sangue for maior que 0,1 %, então o excesso de açúcar é convertido em glicogénio, um polissacarídeo que é armazenado no fígado até que o nível de açúcar de sangue diminua. O sangue que sai do fígado, pelas veias hepáticas, contém cerca de 0,1 % de açúcar. Quando o nível de açúcar no sangue diminui, o glicogénio no fígado é convertido em glicose, que é transportado na corrente sanguínea. O açúcar no sangue que não é utilizado no processo de respiração pode ser convertido em gordura para armazenamento<sup>[2]</sup>.

A glicose fornece a energia necessária ao cérebro e aos músculos. Quando não há atividade física, a glicose é oxidada a dióxido de carbono e água. Na atividade física, quando a carência de oxigénio excede o fornecimento nas células do músculo, a glicose é parcialmente metabolizada, libertando apenas 10 % de energia para produzir ácido láctico, que pode ser acumulado causando fadiga muscular e desconforto.

Uma alimentação contendo um excesso de qualquer fonte de comida, quer lípidos, proteínas, ou hidratos de carbono, poderá causar obesidade. Uma eficiente alimentação poderá conter uma grande quantidade de hidratos de carbono, para o fornecimento de energia, e uma suficiente quantidade de proteína e lípidos, para fornecimento essencial de aminoácido e ácidos gordos. As vitaminas e minerais necessárias podem ser satisfeitas pela ingestão de plantas alimentares, para o fornecimento de hidratos de carbono. Um relatório da FDA (Food and Drug Administration) de 1986 revela que o açúcar não é responsável pela obesidade, hipoglicemia, doenças cardíacas, hiperatividade, e dificuldades de aprendizagem. As caries dentárias foram o único problema encontrado no relatório.

Muitas pessoas parecem acreditar que a frutose é o único açúcar em muitos frutos e vegetais. Contudo, análises realizadas aos frutos e vegetais mostram a coexistência de sacarose, glicose e frutose, como mostra a tabela 1.2.

---

<sup>9</sup> O sorgo sacarino é uma planta que é fonte de álcool e açúcar, assim como a cana-de-açúcar.

<sup>10</sup> O bordo açucareiro é uma espécie de madeira nativa das florestas do nordeste do Norte da América, desde o oeste Nova Scotia até sudoeste de Ontario, e sul da Georgia e Texas.

Tabela 1.2 – Distribuição média do teor de açúcares (%) em alguns frutos<sup>[2]</sup>.

	% Sacarose	% Frutose	% Glucose
Maçã	3,8	6,0	1,2
Uva	1,3	5,3	5,4
Ameixa	4,9	1,5	3,5

A doçura relativa depende da concentração, temperatura, pH, e a presença de componentes que podem afetar a sensação fisiológica do respetivo sabor.

#### 1.4.4. Invertidos

Inversão significa a mudança da atividade ótica dextrorrotatória para levorotatória, ou o contrário. O termo originou-se da mudança rotacional, após hidrólise ácida, duma solução de sacarose<sup>[1]</sup>. O uso da inversão, na tecnologia de açúcar, ampliou o seu significado. O termo inversão é errado, mas largamente usado para referir a deterioração da qualidade da cana durante a colheita, queima, ou congelamento quando a sacarose é metabolizada por bactérias, para produção de dextrano e frutose.

A enzima invertase ocorre naturalmente na cana-de-açúcar. A atividade enzimática depende da idade, variedade, e temperatura. A inversão rápida, a temperaturas altas, assim que a cana é colhida, resulta numa baixa pureza. A inversão enzimática ocorre quando as enzimas são destruídas pelo calor ou aumento de pH, durante a afinação.

#### 1.4.5. Amido

A cana-de-açúcar contém pequenas quantidades de amido, um polímero de glucose com ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4, ver figura 1.7, com rotação específica de  $[\alpha]_D^{20} + 200$ <sup>[9]</sup>. No interior do caule, o amido é usualmente limitado pelo meristema intercalar, a parte do caule logo acima do nodo. O amido contido no caule aumenta com a maturidade da cana-de-açúcar e desaparece após congelação<sup>[10-11]</sup>. A quantidade de amido presente nas folhas verdes, que é 10 vezes mais que a base do caule, varia durante o dia devido aos produtos da fotossíntese que são, temporariamente, armazenados nas folhas como amido. À noite, o amido é convertido em açúcares que se deslocam das folhas para o resto da planta. A percentagem mais baixa de amido nas folhas ocorre algumas horas após o nascer-do-sol e a percentagem mais alta é quando ocorre o pôr-do-sol<sup>[12]</sup>. Assim, se a cana-de-açúcar for cortada pelas folhas, a rama apresentará uma maior quantidade de amido.

<sup>[1]</sup>Uma molécula que possui a característica de rodar o plano de polarização de um feixe de luz linear é designada por ativa em relação à atividade ótica.



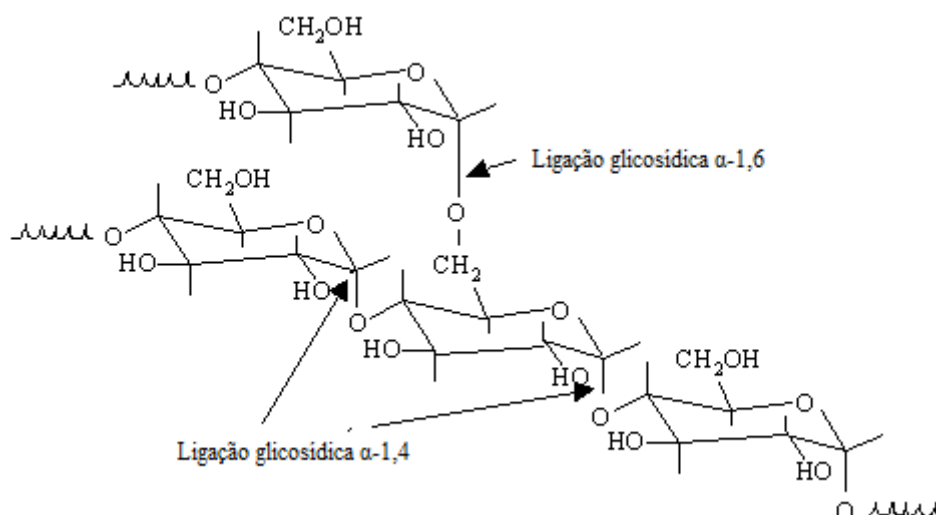


Figura 1.7 – Estrutura molecular amido.

O amido existe sob duas formas: a amilose (estrutura hélica linear) e a amilopectina (a maior fração ramificada). A amilose forma uma cor azul com o iodo. A amilose contida no amido da cana-de-açúcar é de 14 a 19 %, comparando com 23 % nos cereais e 22 % nas batatas<sup>[13]</sup>. A amilose é removida, preferencialmente, durante a refinação da rama, sendo que os níveis, de amilose no amido, na rama é de 20 a 23 % e no açúcar refinado é de 12 a 14 %. O amido não é solúvel em água fria, mas torna-se parcialmente solúvel em água quente.

Os problemas do amido no processo de refinação podem ser evitados pela seleção da variedade e minimização da moagem de folhas verdes e de cana-de-açúcar imaturas.

#### 1.4.6. Dextrano

O dextrano é um polissacarídeo que, ao contrário do amido, é solúvel a temperaturas baixas. É uma série de polímeros de glicose com pelo menos de 50% de ligações glicosídicas α-1,6. Em açúcar, formada pela deformação de *Leuconostoc mesenteroides*, contém pelo menos 90 % de ligações α-1,6<sup>[14]</sup>. Este polissacarídeo forma-se rapidamente quando à exposição dos tecidos da cana-de-açúcar, sumo, e licor, sob condições de pH ácido, baixo Brix<sup>12</sup>, e temperaturas pouco elevadas. O dextrano forma-se na cana-de-açúcar após a sua colheita. Caso a cana-de-açúcar for cortada e não for recolhida na altura, a rama apresentará uma maior quantidade de dextrano. A sua acumulação causa alguns problemas no processo, incluindo baixos rendimentos, baixa recuperação, aumento da viscosidade, dificuldade na filtração, e cristalização distorcida<sup>[15-16]</sup>. O problema significativo é o seu efeito na polarização, pois a rotação específica é três vezes maior que a sacarose,  $[\alpha]_D^{20} + 199$ <sup>[2]</sup>.

<sup>12</sup> O grau Brix (° Brix) é a escala que mede a percentagem de matéria seca numa solução de sacarose. Por exemplo, uma solução de 28 °Brix tem 28 gramas de matéria seca em 100 gramas de solução.

### 1.4.7. Minerais

Na planta da cana-de-açúcar, os constituintes inorgânicos surgem sob a forma de íões solúveis em meio aquoso, sais, moléculas de complexos orgânicos, ou compostos inorgânicos. Embora alguns sais, como a sílica, possam ocorrer na sua forma sólida, os constituintes inorgânicos de maior preocupação para o processo são dissolvidos no sumo de cana, assim como demonstra a tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Valores médios para os constituintes minerais mais abundantes, presentes no sumo de cana-de-açúcar e no licor, sob a forma dos respetivos óxidos<sup>[2]</sup>.

Constituinte	Fórmula Química	Sumo da cana	Licor
Potássio	K <sub>2</sub> O	0,4-2,0	0,7-1,0
Sódio	Na <sub>2</sub> O	0,3-0,10	0,02-0,04
Enxofre	SO <sub>3</sub>	0,11-0,52	0,20-0,61
Cálcio	CaO	0,17-0,32	0,35-0,37
Magnésio	MgO	0,20-0,33	0,03-0,32
Sílica	SiO <sub>2</sub>	0,06-0,71	0,01-0,07
Fosfato	P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,01-0,40	0,01-0,02
Ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06-0,14	0,007-0,01

Os fosfatos, a sílica, e o magnésio são parcialmente removidos na afinação. Contudo, o potássio, o cloreto, o sódio, e baixas concentrações de sulfato não são removidos, e estes tendem a concentra-se à medida que avançam no processo. Quando o melaço apresenta elevadas concentrações de minerais, especialmente potássio, a retenção da sacarose no melaço aumenta, causando problemas para a refinaria.

A gama da concentração dos metais pesados na rama é apresentada na tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Valores usuais referentes ao teor de metais pesados na rama<sup>[2]</sup>.

Metal	Concentração (ppm)
Ferro	5,0-13,0
Cobre	0,20-1,00
Zinco	0,5-1,0
Níquel	0,05-0,15
Chumbo	0,0005-0,01
Cádmio	0,0002-0,0001

Apenas o ferro ocorre em quantidades significantes no sumo de cana-de-açúcar e no licor. Alguns dos metais podem ocorrer como contaminantes adquiridos no processo, embora alguns vestígios possam provir da planta. O zinco, por exemplo, é um elemento essencial.

## 1.5. Processo de refinação

Uma refinaria de açúcar consiste em refinar rama de açúcar. Denomina-se rama à matéria-prima das refinarias de açúcar. É um produto extraído diretamente da cana-de-açúcar, por esmagamento. O sumo assim obtido é cristalizado, depois de separado das impurezas principais, originando a rama. Em média, 1 tonelada de cana-de-açúcar origina 100 kg de rama.

A rama é um produto contém, na superfície e no interior do cristal, muitas impurezas e é microbiologicamente contaminado, sendo necessário purifica-lo para obter um açúcar com características essenciais para a alimentação humana. Sendo assim, a finalidade de uma refinaria de açúcar é retirar as impurezas e a cor à rama produzindo um licor que após a sua cristalização origina um açúcar com cerca de 99,9 % de pureza.

O processo de produção de açúcar é baseado em técnicas de separação físicas, nomeadamente mecânicas. Na Sidul Açúcares o processo de refinação inclui: afinação, dissolução, carbonatação, filtração, descoloração, evaporação, cristalização, centrifugação e secagem, como está representado na figura 1.8. No anexo B encontram-se fluxogramas de cada etapa do processo de refinação.



Figura 1.8 - Esquema representativo do processo de refinação realizado na refinaria de açúcar Sidul, em Santa Iria de Azóia.

No caso da Sidul Açúcares, a rama é recebida no porto de Lisboa. A rama é transportada em camiões até à Sidul Açúcares onde é armazenada sob a forma de pilha. Para alimentação da rama à refinaria são utilizadas pás carregadoras para colocar a rama numa tremonha e através de transportadores de tela e de um elevador de alcatruzes alimenta-se um silo no interior da refinaria. Este silo tem capacidade nominal<sup>13</sup> de cerca de 90 toneladas e a sua

<sup>13</sup> Capacidade nominal é a capacidade máxima demonstrada pelo aparelho.

capacidade útil<sup>14</sup> é de cerca de 35 toneladas. A rama sai deste silo para uma balança, na qual é pesada, ciclicamente (270 kg por ciclo). O consumo médio de rama é de 34 t/h, sendo refinadas 800 t/dia.

### **1.5.1. Afinação**

A afinação é a fase do processo em que a rama é misturada com um licor, previamente aquecido e muito próximo do ponto de saturação (72-75 °Brix e 73-75 °C) para evitar a dissolução dos cristais, com o objetivo de amolecer a superfície do cristal (película de melão aderente), onde se acumula a maior parte das impurezas.

Como é indispensável separar a rama afinada do xarope de afinação, a mistura, denominada por magma de afinação, é centrifugada a alta velocidade. A rama afinada fica retida na rede da centrífuga para que, posteriormente, seja lavada com água quente (85 °C) com o intuito de remover as impurezas à superfície do cristal. Um ciclo de centrifugação é constituído por carga, lavagem, centrifugação e descarga.

Para a separação ser mais eficiente, a temperatura do magma de afinação deverá estar próxima do ponto de saturação, pois temperaturas mais baixas ocasionam uma separação menos eficiente, enquanto temperaturas mais elevadas causam dissolução dos cristais pelo xarope de afinação.

Existe também um controlo de pH do magma de afinação, visto a rama ter um pH baixo (entre 5 e 6). Para que haja um controlo de pH é adicionado leite de cal (controlada por número de balançadas<sup>15</sup>).

### **1.5.2. Dissolução**

Na dissolução, a rama afinada é dissolvida com água limpa, neutra e isenta de bactérias e sais inorgânicos, quando submetida a uma temperatura elevada, entre 70 a 80 °C, originando o licor bruto. O tanque onde ocorre a dissolução denomina-se de melter.

O licor bruto passa através de um peneiro, para remoção de quaisquer partículas ou objetos estranhos provenientes da rama.

A dissolução é um processo rápido e completo, dada agitação vigorosa resultantes da injeção direta de vapor e da existência de pás misturadoras.

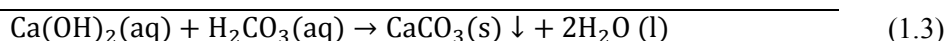
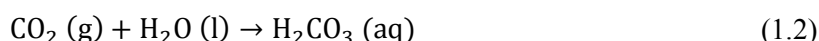
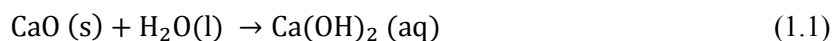
---

<sup>14</sup> Capacidade útil é a capacidade real.

<sup>15</sup> Número de balançadas é o número de ciclos da balança que pesa a rama que entra para refinação, sendo que cada em cada ciclo da balança pesa cerca de 270 kg de rama.

### 1.5.3. Carbonatação

A carbonatação é a fase em que o licor bruto é atravessado por uma mistura de gases purificados contendo dióxido de carbono. Antes da passagem da mistura de gases é adicionada uma pequena quantidade de leite de cal (CaO). Sendo assim, ocorre a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), sob a forma de lamas, que por adsorção arrastam as impurezas contidas no licor, equações (1.1), (1.2) e (1.3). Por outras palavras, é um processo de desinfecção, de microrganismos e bactérias, que faz precipitar a matéria coloidal em suspensão.



A carbonatação do licor é um pré-tratamento essencial para a descoloração por resinas de permuta iónica. Caso não existisse esta fase, as resinas ficariam rapidamente contaminadas com impurezas coloidais e ficaria bloqueada de maneira irreversível.

### 1.5.4. Filtração

Na filtração, o licor carbonatado é transformado num bolo de lama sob pressão, possível de ser lavado e seco, dando origem ao licor filtrado. Na Sidul Açúcares existem dois tipos de filtros: os filtros de membrana sob pressão (“Filtros Putsch”) que utiliza um coadjuvante<sup>16</sup> de filtração, a Perlite/Dicalite<sup>17</sup>, e os filtros de segurança que utiliza a Celite<sup>16</sup> como coadjuvante, ver figura 1.9.



Figura 1.9 – Filtros Putsch existentes na Sidul Açúcares.

Os filtros de segurança têm como função principal a proteção das resinas de descoloração dos cristais de carbonato de cálcio que possam ter passado através dos filtros de membrana sob pressão.

<sup>16</sup> O coadjuvante (de filtração) é uma substância inerte que aumenta a velocidade de filtração ou o grau de clarificação e evita a oclusão do filtro, sendo insolúvel no líquido da suspensão.

<sup>17</sup> A Perlite/Dicalite e a Celite são minerais amorfos constituídos à base de alumino-silicato de sódio e potássio, processado a temperaturas superiores a 800 °C para que a matéria orgânica seja eliminada.

Nesta fase, é removido o carbonato de cálcio do licor carbonatado por ação de filtração de placas sob pressão, eliminando as impurezas contidas no interior do cristal.

A eficiência de separação na filtração é determinada pela filtrabilidade do precipitado. Os fatores que podem afetar essa filtrabilidade são: (1) a concentração da cal, pois existe um valor limite de percentagem de CaO no precipitado e acima deste valor, à medida que aumenta a concentração do precipitado, aumenta também a viscosidade do bolo de filtração, causando menor filtrabilidade, (2) a qualidade da cal, (3) o Brix e temperatura que afetam não só a viscosidade do licor com o seu efeito na velocidade de filtração, mas também a qualidade das partículas do precipitado formado, (4) a destruição de invertidos que provoca o aumento da cor, mas é compensada pelas vantagens da carbonatação, (5) a lavagem de gases que é feita em três lavadores, em que os dois primeiros removem cerca de 99 % das partículas suspensas e o terceiro para remoção de 50 % dos gases sulfúricos corrosivos. Se esses gases sulfúricos não forem neutralizados poderá ocorrer a formação de sulfatos de cálcio em vez de carbonatos de cálcio, prejudicando a filtrabilidade do precipitado, (6) a estação de leite de cal, pois a cal em creme dispersa-se melhor no licor.

#### **1.5.5. Descoloração**

A fase de descoloração do açúcar consiste na passagem do licor filtrado por resinas de permuta iônica, produzindo o licor branco.

Nesta fase há remoção da matéria orgânica que atribui cor às soluções. Esta remoção é feita por resinas de permuta iônica que têm a capacidade de adsorver corantes à superfície. É a última fase do processo de refinação onde pode ocorrer descoloração, assim como a remoção de algumas impurezas que ainda possam existir.

#### **1.5.6. Evaporação**

A evaporação consiste na concentração do licor branco sob vácuo, eliminando a água presente no licor. Na Sidul Açúcares existe um sistema de dois evaporadores em paralelo, que permite reduzir o tempo de cristalização e a energia de consumo. A estação de evaporação é constituída por um evaporador de placas de múltiplo efeito (quatro etapas). Este evaporador utiliza vapor vivo, ligeiramente sobreaquecido a cerca de 130 °C e a uma pressão de 0,8 bar, para promover a evaporação na primeira etapa. A água evaporada tem energia suficiente para ser fonte de calor nas etapas seguintes. O processo de evaporação da água é feito gradualmente. Cada etapa remove cerca de 2,5 % da água, sendo que todo o processo de evaporação remove cerca de 10 % da água que o licor branco possui. Só com uma etapa o rendimento não seria de 10 % e o calor que seria necessário aplicar iria destruir a sacarose, aumentando a cor do açúcar.

### **1.5.7. Cristalização**

Na cristalização, o licor branco é cristalizado, utilizando-se na inseminação açúcar em pó em álcool isopropílico, havendo separação dos cristais do licor mãe, através de centrifugação. No início da cozedura, é adicionado hidrogenossulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ), que tem capacidade de descoloração devido ao efeito da temperatura.

É uma fase muito importante, pois é nesta fase que se formam os cristais de sacarose a partir de uma mistura do licor concentrado e do xarope granulado (que se obtém na fase seguinte e retoma a esta fase). O tamanho do cristal é controlado por adição de porções de micro núcleos de cristais de sacarose.

O modo de crescimento do cristal depende de dois processos sucessivos: (1) da difusão das moléculas de sacarose através da camada de licor que está circundante do cristal, (2) da acomodação das moléculas de sacarose em posição correta na rede do cristal.

No caso do açúcar areado amarelo, após a cristalização, ocorre a sua secagem, num tambor com pás rotativas. Posteriormente é peneirado e embalado. Essencialmente, a grande diferença entre o açúcar areado amarelo e o açúcar branco é a não existência de centrifugação.

### **1.5.8. Centrifugação**

A centrifugação é a fase em que os cristais de sacarose e o xarope granulado são separados da massa cozida provindo da cristalização. Os cristais de sacarose ficam retidos nas redes da centrífuga e lavado de modo análogo à rama afinada.

Nos arranques da fábrica, os canais transportadores de açúcar são lavados com água tratada e desinfetados com hipoclorito de sódio.

### **1.5.9. Secagem**

A fase de secagem consiste na secagem do açúcar húmido, proveniente das centrífugas. O açúcar branco húmido é transportado por intermédio de transportadores vibratórios, noras e sem-fins para os secadores. A secagem processa-se em dois secadores que consistem em cilindros rotativos ligeiramente inclinados, através das quais circula a quente. Esse ar é puxado por um ventilador, que arrasta consigo pó de açúcar. Este pó de açúcar é recuperado em lavadores ciclónicos e dissolvido, retornando ao início do processo.

Após a secagem, o açúcar é peneirado, em peneiros vibratórios, para que haja a separação dos torrões que se tenham formado. O tamanho das malhas superiores é de 2,0 e 2,5 mm. Os torrões retidos nas malhas superiores retornam ao processo de refinação através da sua dissolução no melter.

Após a peneiração, o açúcar branco é movimentado, por intermédio de sem-fins, para os silos de acondicionamento. Quando utilizado nos produtos pré-embalados, o açúcar é enviado para silos no ensacamento e empacotamento.

#### **1.5.10. Recuperação**

A etapa da recuperação é a fase em que se recupera o máximo possível de sacarose, isto é, o xarope de afinação é cristalizado várias vezes de modo a se extrair todo o açúcar que contém, voltando ao início do processo de refinação sob a forma de rama afinada. O licor final obtido já não é economicamente rentável para a extração de açúcar, logo é rotulado como um subproduto, denominado de melaço. Duas das suas aplicações são o fabrico de rações animais e o fabrico de etanol.

### **1.6. Produto final**

O açúcar refinado pela Sidul Açúcares está presente no nosso dia-a-dia direta e indiretamente, ao adoçar o café ao pequeno-almoço, na sobremesa ao jantar ou mesmo nos refrigerantes.

Para além das suas funções essenciais como alimento e edulcorante, o açúcar tem muitas propriedades químicas, físicas e organoléticas que são dificilmente encontradas, ou não se encontram, noutras substâncias. A sacarose acelera a fermentação no fabrico do pão e dos bolos, torna as massas mais leves (por reter o ar quando batida com gorduras), contribui para a cor e o sabor da crosta dos pães e produtos de confeitaria, contribui para a textura final dos gelados, retarda a coagulação da proteína do ovo, reforça o sabor de alimentos não doces, funciona como conservante das compotas e dos enlatados, melhora a palatibilidade de medicamentos e evita a evaporação e desenvolvimento de bactérias durante a armazenagem.

De seguida é feita uma enumeração dos tipos de açúcares produzidos pela Sidul Açúcares e no anexo C encontra-se as especificações de cada tipo de açúcar.

#### **1.6.1. Açúcar mascavado**

O açúcar mascavado é o primeiro tipo de açúcar a ser extraído do sumo da cana, não sofrendo refinação. Deste modo, apresenta um aroma próprio a rum e a baunilha que dão uma originalidade na confeção de sobremesas.

Este tipo de açúcar, em termos de cor, pode chegar a um tom de castanho terra. A principal razão para tal fato deve-se à proveniência da rama de açúcar. O açúcar mascavado comercializado pela Sidul Açúcares é oriundo das Maurícias apresentando um tom dourado e é muito aromático.



O açúcar mascavado rotulado com a marca SORES cumpre os requisitos legais, pois “é um açúcar de cor amarela a castanha, de cristal médio a grande, obtido diretamente a partir dos sucos purificados da cana”.

### **1.6.2. Açúcar areado amarelo**

O açúcar areado amarelo resulta do processo de refinação da rama sem que haja eliminação total do melaço. O melaço é o que dá cor dourada, paladar agradável e maior teor de humidade ao açúcar areado amarelo. Este açúcar representa cerca de 3 % da produção total. É usado principalmente nas indústrias de pastelaria e panificação.

### **1.6.3. Açúcar cristalizado branco**

É errado dizer que a cor branca do açúcar branco não é natural, pois essa cor não resulta de nenhum processo de branqueamento, nem da adição de nenhuma substância branqueadora. O açúcar cristalizado branco é constituído por 99,9 % de cristais de sacarose, que são naturalmente brancos.

Existem diferentes tipos de açúcar cristalizado branco. O açúcar granulado (G) é considerado o açúcar padrão em termos de cor e granulometria, sendo um dos produtos mais procurados. É utilizado na indústria onde não existem especificações distintas em termos de cor e granulometria. Existem outros tipos de açúcar que têm por base este açúcar, mas que possuem especificações de cor e granulometria. O açúcar granulado fino (GF) e extrafino (EF) têm uma granulometria inferior ao açúcar granulado, permitindo uma dissolução mais rápida resultando em economias no processo produtivo e, nalguns casos, em produtos finais de melhor apresentação. É utilizado por indústrias de laticínios, gelados, pastelaria e restauração. O açúcar granulado grosso (GG) é um açúcar com uma granulometria superior ao açúcar granulado. É usado, principalmente, pelos empacotadores de saquetas e por fabricantes de bolachas. O açúcar granulado especial (GE) é procurado por empresas da indústria farmacêutica onde a isenção de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) é uma exigência. O açúcar extrabranco (EB) é procurado por algumas indústrias em que a cor é um fator crucial, por exemplo, nas indústrias de bebidas alcoólicas, refrigerantes e na panificação. O açúcar granulado branco (GB) é um açúcar específico para um determinado tipo de indústria, a indústria do refrigerante coca-cola.

### **1.6.4. Açúcar em pó**

O açúcar em pó trata-se de um açúcar granulado normal moído finamente. Existem dois tipos de açúcar em pó: (1) açúcar em pó com amido: a este açúcar é adicionado uma pequena percentagem (inferior a 3 %) de antiaglomerante, que evita a formação de grumos e

torna os produtos finais mais leves. A Sidul Açúcares utiliza o amido de milho como antiaglomerante visto que os profissionais de pastelaria elegem-no, pois não deixa sabor residual, nem cor no produto final. É usado por pasteleiros na preparação de bolos, coberturas, cremes, mousses, entre outros. (2) açúcar em pó sem amido que também é um açúcar moído, mas sem antiaglomerante. Os principais clientes deste produto são empresas da indústria farmacêutica.

A grande vantagem deste tipo de açúcar é a rápida dissolução, mesmo a frio. Utiliza-se em bebidas, iogurtes, mousses e cremes frios, sem sentir a desagradável sensação de mastigar os grãos de açúcar. Apresenta uma rápida ligação com a manteiga, sendo uma vantagem para massa de bolachas, biscoitos ou tartes, evitando que parta quando estende. Outra grande utilização é a polvilhação de pastéis de nata, bolo-rei, tartes de frutas, entre outros. Como dá mais corpo e consistência é indicado para doces mais delicados como os merengues, soufflés, glacés e chantilly.

### 1.6.5. Açúcar light

O açúcar light comercializado pela Sidul Açúcares é uma mistura de açúcar de cana e de um adoçante feito a partir do açúcar, a sucralose. A sucralose, figura 1.10, é um derivado do açúcar obtido através da substituição seletiva de três grupos hidróxido na molécula de açúcar por três átomos de cloro, criando uma estrutura molecular estável e aproximadamente 600 vezes mais doce que o açúcar, garantindo o mesmo paladar com zero calorias. Deste modo, quando usado para adoçar comidas ou bebidas, não é acrescentada nenhuma caloria. Contudo, os produtos feitos com sucralose podem conter calorias provenientes de outras fontes, como por exemplo hidratos de carbono, proteínas ou gorduras.



Figura 1.10 - Estrutura molecular da sucralose (esquerda) e da sacarose (direita) evidenciando a substituição de três grupos hidroxilo (-OH) por cloreto (-Cl).

O açúcar light é utilizado em bebidas, compotas, bolos, mousses, caramelo líquido, refogados, entre outros.

## 1.7. Qualidade na indústria alimentar

Na crescente evolução do mundo industrial, o termo qualidade é crucial e a sua aplicação uma ferramenta essencial para alcançar o sucesso. Quando se fala em qualidade, é forçosamente inevitável fazer referência às normas ISO (International Organization for Standardization). A ISO é uma organização que produz normas técnicas internacionais que permitem contribuir para produzir e fornecer produtos e serviços mais seguros e facilitar o comércio entre países.

Em 1997, a Sidul Açúcares adquire a Certificação da Qualidade ISO 9001, e passa a garantir a satisfação contínua dos clientes e a qualidade e higiene dos produtos e instalações. A série ISO 9000 constitui um conjunto de documentos elaborados que visam a gestão da qualidade, onde a qualidade se define como todas as características de um produto ou serviço requeridas pelo cliente, e onde a gestão da qualidade se refere ao conjunto das atividades que a empresa desenvolve para assegurar que os seus produtos estão conforme os requisitos do cliente. Assim, faz todo o sentido a implementação de um sistema da qualidade segundo a ISO 9000 de forma a tornar a empresa competitiva e levar ao sucesso e à satisfação tanto a nível da empresa como dos clientes, visto que a implementação tem como objetivos: a penetração em novos mercados, ou manutenção dos existentes, o aumento da confiança nos métodos de trabalho, a reorganização da empresa, o aumento da motivação dos colaboradores, o prestígio, o maior controlo dos custos de não qualidade e a sua diminuição, o aumento da satisfação dos clientes, o reconhecimento quase mundial, a integração na lista de empresas líderes do mercado mundial<sup>[17]</sup>.

Devido a esta norma ser uma referência fundamental para a produção de bens e serviços comerciais, industriais, sociais, públicos, existem vários benefícios derivados da implementação desta norma a nível dos mercados internacionais, assim como para o cliente: maior confiança nos produtos da organização, maior participação no mercado, redução de custos, maior produtividade, satisfação em relação aos produtos adquiridos, melhor atendimento em caso de reclamações.

Deste modo, a implementação da gestão da qualidade proporciona a máxima confiança de que um determinado nível de qualidade é alcançada a um custo inferior.

O certificado tem validade de três anos. Após este prazo é necessário proceder à sua renovação. Além do processo de renovação, de seis em seis meses o sistema é auditado para verificar se continua a satisfazer os requisitos da norma.

Uma organização do setor alimentar com um sistema de gestão da qualidade certificado de acordo com a ISO 9001 terá de cumprir com todos os requisitos legais, incluindo os associados à segurança alimentar. Para assegurar o cumprimento destes requisitos dos

produtos e serviços, a organização pode optar pela implementação da ISO 2200, assegurando assim a conformidade com a metodologia HACCP. Sendo assim, pode-se afirmar que a ISO 22000 não é uma norma de certificação do produto, mas sim de certificação de um sistema de gestão que se foca na segurança alimentar do produto e serviço fornecido.

No entanto, nos últimos tempos, verificou-se uma enorme agitação em relação à segurança alimentar. Deste modo, surgiu a necessidade dos consumidores e das autoridades ficarem cada vez mais atentos e cautelosos. O motivo de todos os eventuais problemas deve ser encontrado e corrigido com brevidade, sendo que a responsabilidade abrange os operadores, produtores, distribuidores, armazenistas e retalhistas. Sendo assim, com vista a uniformizar as exigências no âmbito da qualidade e da segurança alimentar, os retalhistas alemães - Hauptverband des Deutschen Einzelhandels (HDE) - e a sua homóloga francesa - Fédération des Entreprises du Commerce et de la Distribution (FCD) - desenvolveram um referencial passível de certificação por terceiros. Deste modo, surge o International Food Standard (IFS).

Os objetivos básicos do referencial IFS são o estabelecimento de um padrão comum com um sistema de avaliação uniforme, trabalhar com organismos de certificação acreditada e auditores qualificados, assegurar a comparabilidade e a transparência em toda a cadeia de fornecedores, e a redução dos custos e do tempo para os fornecedores e retalhistas.

A estrutura do IFS corresponde à da norma ISO 9001, mas com foco na segurança alimentar, HACCP, higiene, processo de fabrico e ambiente de negócios. O IFS está dividido em quatro partes, sendo que na segunda parte se encontra a lista de requerimentos para a auditoria que são responsabilidade de gestão, sistema de gestão da qualidade, gestão de recursos, processo de produção, medição, análise e melhoria.

A certificação de uma entidade, segundo o referencial IFS, acarreta vantagens tais como a facilidade no acesso aos mercados do Reino Unido, Alemanha e França, o fortalecimento das relações, a maior transparência, o aumento da confiança do cliente, a minimização de riscos alimentares, o controlo eficaz dos processos internos e minimização do risco de falhas, a demonstração de uma abordagem proactiva em relação à segurança alimentar, e a capacidade de combinação com certificações adicionais, como a ISO 9001.

Comparando esta certificação com a norma ISO 22000, norma de certificação internacional que define os requisitos para sistemas eficazes de gestão da segurança alimentar, verifica-se que ambas têm o mesmo objetivo, isto é, os produtos alimentares são obtidos de forma segura através de sistemas fiáveis e eficazes. A ISO 2200 permite uma maior responsabilidade individual, especificando os requisitos para um sistema de gestão de segurança alimentar aplicáveis a todas as fases da cadeia alimentar. Por exemplo, é realizado um plano HACCP que identifica os pontos críticos de controlo, enquanto a certificação IFS regula especificamente infraestruturas e ambientes de trabalho. Ao nível de auditorias, a auditoria de concessão da ISO 22000 é efetuada em duas fases e o certificado é válido por três anos, com

auditorias de acompanhamento anuais, enquanto o IFS é apenas numa fase e o certificado é válido por um ano.

Em 2011, a refinaria alcança a Certificação da IFS, e passa a aumentar a confiança e o reconhecimento dos produtos certificados por parte dos consumidores.



## **2. Fundamentação**





Neste capítulo são abordados conceitos teóricos de relevância para a presente dissertação, bem como a descrição das ferramentas estatísticas utilizadas no tratamento e interpretação dos resultados. Estas abordagens são feitas de forma individual devido à realização de trabalhos de diferentes âmbitos.

Numa fase inicial do projeto surgiu a oportunidade de elaborar um relatório mensal referente à quebra química (hidrólise da sacarose) e física (perda sacarose no efluente) da refinaria. Numa fase mais avançada do projeto houve a necessidade de desenvolver um estudo da eficiência de um novo tipo de resina de permuta iônica recomendada pelo fornecedor. Apesar das temáticas anteriores serem a base do projeto realizado na Sidul Açúcares, durante o período de estágio foram surgindo outros trabalhos, dos quais se destacam a calibração do aparelho Neltec CoulorQ 2100. Este trabalho não será analisado neste trabalho escrito devido à falta dos dados obtidos pelo computador, que seriam necessários para efetuar a comparação com os resultados obtidos em laboratório.

## 2.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina

Após a remoção de sólidos em suspensão e matéria coloidal realizada nos processos anteriores a esta etapa, a descoloração remove impurezas solúveis, na sua maioria orgânicas. Estes compostos orgânicos, em solução, apresentam uma parte eletricamente negativa que é responsável pela cor das soluções de açúcar. A figura 2.1. ilustra a percentagem de remoção de cor durante as etapas do processo de refinação.

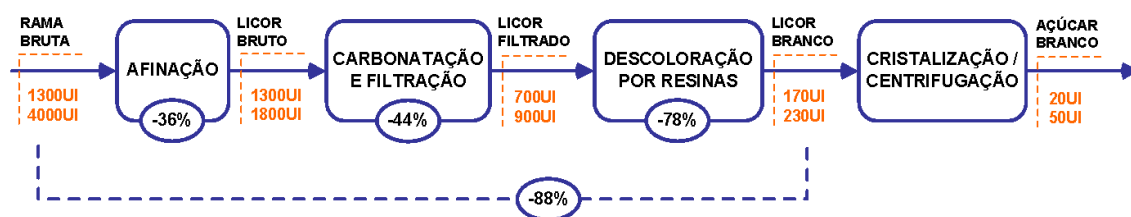


Figura 2.1 – Esquema ilustrativo da etapa de descoloração realizada na Sidul Açúcares.

Na Sidul Açúcares, a remoção de compostos que dão cor é feita quer por permuta iônica, quer por adsorção, promovida num leito fixo de resinas estirénicas<sup>18</sup> de centros ativos positivos (resinas permuta aniônica).

O licor filtrado passa por duas colunas de resinas, em série, obtendo-se o licor branco. No fim de cada ciclo, é necessário tratar as colunas de resinas para que possa começar um novo ciclo. Cada ciclo das resinas consiste em seis fases: (1) adoçamento que se baseia em vaziar completamente a célula até ao nível vazio, iniciando a introdução do licor. Esta fase tem a

<sup>18</sup> As resinas estirénicas são resinas de poliestireno.

duração de 30 minutos a um caudal de 21 m<sup>3</sup>/h; (2) passagem de licor, onde a carga de cor máxima do licor varia de 20000 ton IU/m<sup>3</sup> a 25000 ton IU/m<sup>3</sup>. Esta fase tem a duração de 36 horas, a um caudal variável de 13 a 18 m<sup>3</sup>/h; (3) desadoçamento, que consiste na reação inversa ao adoçamento. Começa pelo vazamento da célula completamente, iniciando depois a introdução de água. Esta fase tem a duração de aproximadamente 90 minutos, a um caudal de 18 m<sup>3</sup>/h; (4) expansão, que engloba a regeneração da resina e consiste em expandir o leito da resina, eliminando a existência de caminhos preferenciais para a passagem de licor. Esta fase realiza-se em contracorrente (água e ar); (5) regeneração com salmoura, onde se introduz uma solução de cloreto de sódio que se dissocia em solução. Como a resina tem pontos carregados positivamente, este ião negativo não corado vai permutar com o ião corado que ficou na resina deixado pelo licor. Na solução de cloreto de sódio é adicionado hidróxido de sódio para que haja um controlo de pH. Esta fase tem a duração de 3 horas; (6) dessalinização, que consiste na passagem de água pela resina com a finalidade de retirar todos os iões cloretos em excesso.

As resinas para descoloração são constituídas por um esqueleto rígido com carga positiva e o respetivo contraíão tem carga negativa para trocar com o anião corado do licor. O esqueleto rígido forma pequenas esferas porosas, contendo na sua estrutura pontos ativos onde se realiza a troca do anião da resina pelo anião do licor. No caso da Sidul Açúcares, o ião que vai para o licor em troca é o cloreto e para fixá-lo faz-se passar uma solução de cloreto de sódio (salmoura) através da resina. Além dos iões corados, a resina também troca outros iões que podem provocar precipitados nos aparelhos de cozer, como sulfatos, fosfatos, entre outros.

A matriz da resina pode ser constituída por dois tipos de materiais poliméricos: o poliestireno (matriz hidrofóbica) e o poliacrílico (matriz hidrofílica). As resinas estirénicas são mais aptas à remoção de compostos orgânicos. Possuem uma elevada capacidade de descoloração, mas a capacidade de descoloração diminui quando a resina é sobrecarregada. As resinas acrílicas removem moléculas com elevado peso molecular que não são removidas pelas resinas estirénicas. Têm uma selectividade ligeiramente inferior quando comparadas com as resinas estirénicas, mas podem ser regeneradas completamente.

Existem dois mecanismos de remoção de cor: (1) ligações iónicas entre corantes aniónicos e cargas fixadas na resina, (2) interações hidrofóbicas entre partes não polares do corante e a matriz da resina estirénica. A maior ou menor capacidade de trocas está na maior ou menor aptidão de interação com o polímero. As interações hidrofóbicas aumentam com a concentração do sal, explicando a dificuldade de uso de soluções de sais para remover corantes fixados na matriz da resina.

As resinas têm um tempo de vida limitada, cerca de dois anos, sendo indispensável substituí-las regularmente. Devido a esta desvantagem das resinas, foi necessário substituir uma célula de uma coluna, mas essa substituição foi feita com um novo tipo de resina. Deste modo houve a necessidade de estudar a eficiência deste novo tipo de resina em relação ao tipo de

resina já existente. As resinas existentes na refinaria são as Purolite A500PS. Estas resinas são aniônicas fortemente básicas que trocam aniões negativos. A nova resina também é da Purolite, mas o modelo é A502PS. Esta nova resina foi desenvolvida pela Purolite para resolver o problema existente na produção de açúcar de beterraba no Japão. Os produtores de açúcar de beterraba concluíram que a qualidade do sumo da rama era fortemente afetado pelas condições climáticas.

A resina A500PS é uma resina macroporosa de poli(vinilbenzil-trimetilamônio), figura 2.2, própria para a descoloração de licores. Este tipo de resina de permuta aniônica possui uma boa estabilidade térmica em muitas formas de sais juntos com uma excelente resistência à diferença osmótica. Possui também uma elevada capacidade adsorvente para materiais complexos corados, ionizados ou não ionizados. Esta é usada com sais de cloreto, isto é, troca os aniões corantes por iões cloreto. A capacidade de remoção desta está compreendida entre 85 e 90 % de cor de licores concentrados, a elevadas temperaturas. É recomendada a incorporação de cerca de 1 % de hidróxido de sódio (NaOH) na regeneração para promover a remoção do máximo de compostos que originam cor e prevenir o desenvolvimento de acidez na passagem do licor.

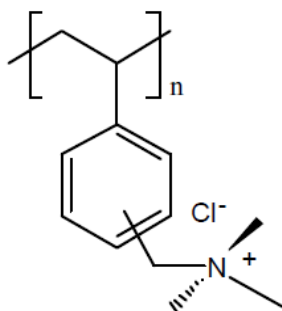


Figura 2.2 – Estrutura molecular do polímero poli(vinilbenzil-trimetilamônio).

A resina A502PS é uma resina macroporosa de poli(vinilbenzil-trimetilamônio) própria para a descoloração de licores. As suas características são semelhantes à resina A500PS. A tabela 2.1 apresenta as características físicas de ambas as resinas, a A500PS e a A502PS.

Tabela 2.1 - Características físicas das resinas em estudo, Purolite A500PS e Purolite A502PS.

Características	A500PS	A502PS
Capacidade total min. (eq/L <sup>19</sup> )	0,80	0,85
Retenção da mistura (%)	63 – 70	66 – 72
Tamanho das partículas (µm)	425 - 1200	425 – 1200
Coefficiente de uniformidade	1,6	1,6
Gravidade específica	1,04	1,04
Peso de transporte (g/L)	655 – 685	655 – 695
Limite temperatura, forma Cl <sup>-</sup> (°C)	100	100
Limite temperatura, forma OH <sup>-</sup> (°C)	65	60

Para realizar este estudo foi necessário determinar o índice de cor de acordo com a ICUMSA (cor ICUMSA)<sup>20</sup> de três licores: o licor filtrado, o licor que sai da primeira célula, e o licor branco, que sai da segunda célula. Como o pH e as cinzas condutivimétricas<sup>21</sup> influenciam no processo de refinação foi realizado um registo dos mesmos, bem como o grau Brix.

A cor do açúcar, bem como dos produtos em processo, é o parâmetro mais importante neste estudo, pois permite observar qual a percentagem de remoção de cor em cada célula de cada par. O método tem como objetivo medir a capacidade de passagem da luz numa solução de açúcar de aproximadamente 50 °Brix. O instrumento que permite medir esta capacidade é o espectrofotómetro.

Representando  $I_i$  a intensidade de luz incidente numa amostra,  $I_w$  a intensidade de luz transmitida de uma solução de água destilada, e  $I_c$  a intensidade de luz transmitida de uma solução de açúcar, então a transmitância ( $T_s$ ) é dada por, ver eq. (2.1)<sup>[18]</sup>,

$$T_s = \frac{I_w}{I_c} \quad (2.1)$$

A absorvância ( $A_s$ ) de uma solução de açúcar poderá ser definida em função da transmitância como, ver eq. (2.2)<sup>[18]</sup>,

$$A_s = -\log_{10} T_s \quad (2.2)$$

<sup>19</sup> Um meq/mL equivale a 28 g de CaO por litro e a 50 g de CaCO<sub>3</sub> por litro.

<sup>20</sup> A cor (ICUMSA) é a unidade numérica da coloração do açúcar. Quanto mais baixo for o valor, mais branco será o açúcar.

<sup>21</sup> Denomina-se de cinzas condutivimétricas a quantidade de matéria inorgânica presente numa solução de açúcar estimadas com base em leituras de condutividade e em valores previamente tabelados.

Sendo  $b$  o comprimento da célula e  $c$  a concentração dos corantes do açúcar que absorvem luz, então, a lei de Lambert enuncia que a intensidade transmitida pela solução ( $I_c$ ) diminui com o aumento do comprimento da célula ( $b$ ), e a lei de Beer define que a intensidade  $I_c$  diminui com o aumento da concentração ( $c$ ). Estas duas leis podem ser combinadas e escritas em termos de absorvância como, ver eq. (2.3)<sup>[19]</sup>,

$$A_s = a_s \times bc \quad (2.3)$$

onde  $a_s$  é definido como o coeficiente de absorvância molar da solução, uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de luz incidente e da natureza dos constituintes que absorvem a luz,  $b$  é o comprimento da célula de quartzo, e  $c$  a concentração da solução a ser analisada. Como neste caso os corantes do açúcar são uma mistura de composto difíceis de quantificar, a aproximação que se faz é que as concentrações são assumidas para serem proporcionais à densidade da solução de açúcar.

O grau Brix define a percentagem de matéria seca dissolvida num líquido, no caso do açúcar, é a percentagem de sacarose numa solução de açúcar puro.

Outro parâmetro importante neste estudo é as cinzas estimadas por condutimetria. Este parâmetro é importante devido ao fato de que representa a percentagem de compostos inorgânicos presentes nos açúcares e licores. Estes compostos provêm do sumo da cana-de-açúcar, mas também podem ser causados através da adição do leite de cal, na fase da carbonatação. Este método de determinação é feito por condutividade em soluções de açúcar com a concentração de 28 °Brix. A condutimetria é usada para a análise de iões baseando-se na quantificação da capacidade de uma solução permitir a passagem da corrente elétrica. A molécula de sacarose não sofre dissociação iónica, logo não conduz corrente.

## **2.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria**

A monitorização da percentagem de açúcares invertidos é um ponto fulcral no controlo industrial da refinação de açúcar, nomeadamente no que se refere à melhoria contínua da eficiência do processo industrial.

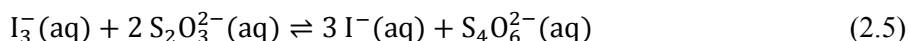
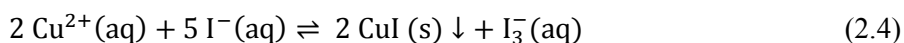
Durante o projeto realizado surgiu a necessidade de fazer um controlo do grau de hidrólise na refinaria. Este controlo permitiu a realização de dois tipos de trabalhos distintos. Um dos trabalhos foi o estudo da comparação de dois métodos que determinam a percentagem de invertidos nos licores. Outro trabalho foi o relatório mensal do grau de hidrólise na refinaria.

### 2.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos

A procura de novas técnicas e metodologias alternativas aos métodos tradicionais tem aumentado devido a fatores importantes para o rendimento do processo, tais como o tempo e a capacidade de resposta.

Durante as últimas décadas, foram desenvolvidos vários métodos de análise para quantificar a presença de açúcares invertidos. Os métodos mais precisos são os métodos cromatográficos, contudo apresentam elevados custos. Esta é a causa para que a maioria dos laboratórios de análise da indústria alimentar utilizarem métodos tradicionais que se baseiam no poder redutor, em meio alcalino e quente, sobre o cobre, a prata, entre outras substâncias.

O método tradicional desenvolvido pelo Instituto de Berlim é empregue para a determinação de açúcares invertidos de produtos em processo que não contenham mais que 10 % na presença de sacarose. O método baseia-se na adição de solução de Müller<sup>22</sup> à solução da amostra. Esta mistura é colocada num banho-maria em ebulição para que o aquecimento direto e a formação de espuma sejam evitados. Os iões cúpricos ( $\text{Cu}^{2+}$ ) são reduzidos a óxido de cobre (I) pelos açúcares invertidos e, após arrefecimento, a mistura é acidificada e adicionado um excesso de solução de iodo. Todo o óxido de cobre (I) reage com o iodo, eq. (2.4), e o excesso de iodo é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio, eq. (2.5), usando o amido como indicador. O meio é acidificado, pois, em meio alcalino, o tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) é oxidado a tetraionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ )<sup>[20]</sup>.



O amido apresenta duas grandes vantagens, sendo elas o seu baixo custo e as suas soluções em água são muito estáveis. Contudo, o complexo com iodo é pouco solúvel em água, o que significa que o indicador só deve ser adicionado perto do ponto final da titulação. Outro problema é a existência de um ponto final muito lento, particularmente quando as soluções são diluídas.

Os métodos tradicionais que se baseiam na redução de metais apresentam desvantagens com o tempo de reação, a temperatura da reação, a concentração dos reagentes, a não distinção dos diferentes invertidos, e a interferência de outras moléculas que atuam como agentes invertidos.

---

<sup>22</sup> A solução de Müller é uma solução de sulfato de cobre (II) pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), tartarato duplo de sódio e potássio tetra hidratado ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e carbonato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

A metodologia enzimática fornece informação fundamental em relação ao processo. A sua resposta é rápida e precisa para análise de espécies como a glucose, o etanol, a sacarose, o peróxido de hidrogénio, o amido, entre outras.

A tecnologia do biossensor consiste na imobilização de enzimas específicas para o substrato a analisar. Nalguns procedimentos em que se utiliza enzimas, a enzima é rejeitada com a amostra depois de realizada a análise. Esta metodologia preserva a enzima pela sua imobilização. A imobilização é feita através de duas camadas na membrana. A primeira é uma camada de policarbonato, que limita a difusão do substrato. A segunda camada é constituída por acetato de celulose, que permite unicamente a passagem de pequenas moléculas para o elétrodo, com o objetivo de eliminar alguns compostos eletricamente ativos, pois o elétrodo de platina oxida outras substâncias além do peróxido de hidrogénio, ver figura 2.3.

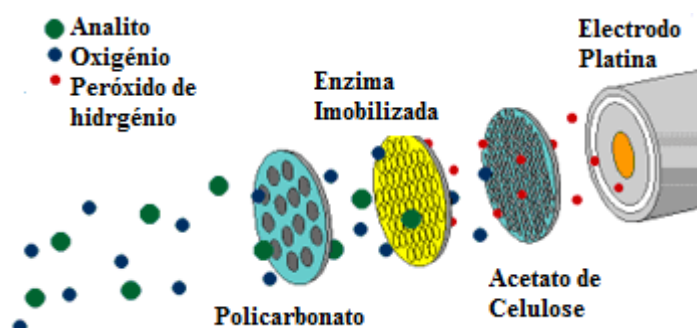


Figura 2.3 – Esquema ilustrativo da constituição e arranjo dos diferentes componentes do biossensor para a glucose.

O substrato é oxidado à entrada da camada da enzima, formando peróxido de hidrogénio. Este difunde através da camada de acetato de celulose para chegar ao elétrodo de platina, onde ocorre a sua oxidação. O resultado obtido através da oxidação do peróxido de hidrogénio é proporcional à concentração do substrato.

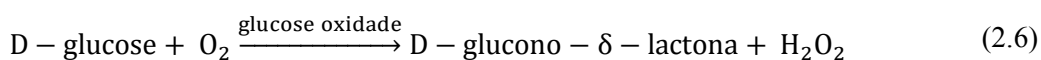
A enzima glucose oxidase é específica para a glucose. Sendo assim, não há risco de que outros tipos de açúcares interferiram na análise. Só existe risco de acontecer inferências caso exista peróxidos na solução a analisar.

Este equipamento acarreta algumas vantagens tais como a não preparação da amostra (caso exista é mínima), são necessários volumes muito pequenos (na ordem dos  $\mu\text{L}$ ), efetua calibração automática, elimina de forma automática a amostra para o depósito dos desperdícios, possui uma elevada precisão, e os resultados não são influenciados pela temperatura. Apesar de ser um método enzimático, a temperatura da amostra não influencia os resultados, pois o aparelho faz correção automática da mesma.

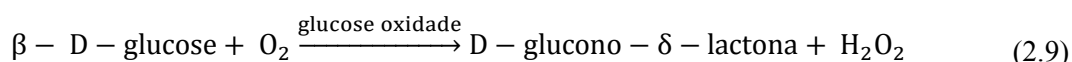
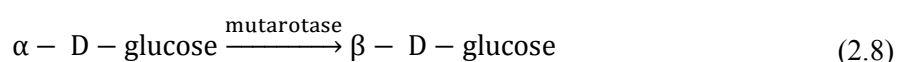
Esta metodologia pode ser introduzida no diagnóstico e investigação clínica, para determinação da quantidade de açúcar no sangue, e em casos de investigação na área da fisiologia, biologia molecular, biotecnologia e medicina, para monitorização da quantidade de

lactato presente no sangue dos atletas, por exemplo. Também pode ser utilizado na indústria alimentar para determinar a percentagem de dextrose e sacarose em manteiga de amendoim, leite condensado, produtos de panificação, cereais, milho, ervilhas, batatas, entre outros.

Na Sidul Açúcares existe dois aparelhos YSI 2700 Select para a monitorização da quebra da refinaria. Para determinar o grau de hidrólise da sacarose, a enzima imobilizada é a glucose oxidase que permite a oxidação da sacarose a D-glucose, ver eq. (2.6).



Para a monitorização da perda de sacarose, a medição é feita automaticamente em intervalos de 15 min, com uma colheita de amostra automática. Neste caso estão imobilizados três enzimas de modo a converter a sacarose em peróxido de hidrogénio, ver eq. (2.7) a (2.9).



### 2.2.1.1. Sidul Technical Report

No processo de refinação, a glucose e a frutose são considerados como impurezas devido à dificuldade em cristaliza-los, sendo que deverá ser mantido um controlo rigoroso do processo, para evitar perdas de sacarose através da hidrólise química não desejada.

A inversão só ocorre para valores de pH inferiores a 7,0, sendo que o grau de inversão para um dado valor de pH varia com temperaturas elevadas, com o tempo, e para valores de brix baixos. De forma a minimizar a inversão, os licores devem ser mantidos a pH superiores a 7,0. Contudo, para valores de pH acima de 8,0 a cor aumenta.

O reporte técnico do grau de hidrólise da sacarose realizado tem em consideração diferentes parâmetros, entre os quais os invertidos e as cinzas. A percentagem de invertidos é a percentagem de frutose e glucose presente nos licores. O método de determinação é feito pela tecnologia enzimática que é descrita na seção anterior. As cinzas estimadas por condutimetria representam a percentagem de compostos inorgânicos presentes nos açúcares e licores. O método de determinação é feito por condutividade em soluções de açúcar com a concentração de 28 °Brix. A condutimetria é usada para a análise de iões baseando-se na quantificação da capacidade de uma solução permitir a passagem da corrente elétrica. A molécula de sacarose não sofre dissociação iónica, logo não conduz corrente.



### 2.3. Controlo Estatístico

Apesar de a estatística ter um papel central nas mais variadas áreas, neste trabalho, apenas será focada a sua aplicação na Química. Assim, de seguida serão abordadas e descritas algumas ferramentas de análise estatística de dados que constituíram a base do tratamento de dados neste trabalho, apresentados nos capítulos anteriores.

A média e o desvio-padrão são duas estimativas populacionais imprescindíveis na análise de resultados, sendo definidas pelas seguintes equações (2.10) e (2.11)<sup>[21]</sup>.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (2.10)$$

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (2.11)$$

onde  $\bar{x}$  é o valor médio,  $n$  o número de amostras e  $s$  do desvio-padrão.

O desempenho de métodos analíticos é testado comparando a relatividade da resposta obtida ao analisar o mesmo material, mas em sistemas diferentes. Assim, um conjunto de  $n$  amostras é quantificado através de cada sistema sendo comparadas as respetivas respostas. Se ambas as resinas conduzirem a resultados similares, então a diferença destas observações deve ser uma distribuição normal centrada em zero.

Através do teste t-student compara-se as diferenças entre as duas situações experimentais com a variabilidade total nos resultados, sendo um teste que permite comparar a proximidade da distribuição diferença em relação à origem. Para tal existem duas hipóteses: a hipótese nula ( $H_0$ ) que estipula que a diferença de valores é puramente aleatória (concordância dos valores sujeita a uma dispersão puramente aleatória) e a hipótese de trabalho ( $H_1$ ). Para que a hipótese nula seja aceita, o valor teste, ver eq. (2.12), a calcular não pode exceder o valor crítico,  $t_{\alpha(n-1)}^b$  e a probabilidade de aceitação da hipótese nula  $p[H_0]$  tem de ser superior a 0,05<sup>[19]</sup>.

$$TV = \frac{|\bar{d} - 0|}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}} \quad (2.12)$$

onde  $\bar{d}$  é a média das diferenças dos valores obtidos e  $n$  o número de amostras.

Quando a hipótese nula é rejeitada pode afirmar-se que existe erros sistemáticos que provocam desvio sobre o valor real. Os erros sistemáticos podem ter diversas causas, tais como instrumentais (calibração do equipamento, danos), do método (reações incompletas, degradação da amostra), e pessoais (estimativa de leituras, ponto de viragem, erros de paralaxe, uso de pipetas).

Alguns tipos de erros sistemáticos podem ser detetados através de tratamento estatístico e os seus valores podem ser calculados de forma a corrigir os resultados analíticos. Os erros sistemáticos suscetíveis a correções são categorizados em erros sistemáticos constantes e erros sistemáticos proporcionais. Os constantes derivam de uma resposta relativa ao analito, sendo tanto maior quanto menor for o tamanho da amostra (desvio não depende da resposta do método). Os proporcionais são consequência de uma variação relativa na resposta ao analito, sendo tanto maior quanto maior for a amostra (desvio depende da resposta do método)<sup>[22]</sup>.

Para que dois métodos sejam estatisticamente iguais, ver eq. (2.13),

$$x_{\text{método 1}} = x_{\text{método 2}} \quad (2.13)$$

Quando tal afirmação não existe então, ver eq. (2.14),

$$x_{\text{método 1}} = b_0 + b_1 x_{\text{método 2}} \quad (2.14)$$

sendo  $b_0$  a componente correspondente ao erros sistemático constante (desvio) e  $b_1$  a componente correspondente ao erros sistemático proporcional (depende da gama analítica). Para que os métodos sejam estatisticamente iguais, a ordenada na origem ( $b_0$ ) deve ser nula e o declive ( $b_1$ ) unitário.

Através do teste t-student compara-se os valores dos parâmetros com os seus valores reais, isto é, compara-se  $b_0$  com 0 e  $b_1$  com 1. Para tal existem duas hipóteses: a hipótese nula ( $H_0$ ) e a hipótese de trabalho ( $H_1$ ). A hipótese nula estipula que a diferença de valores é puramente aleatória (concordância dos valores sujeita a uma dispersão puramente aleatória). Para que a hipótese nula seja aceita, o valor teste, ver eq. (2.15) e (2.17), a calcular não pode exceder o valor crítico,  $t_{\alpha(n-2)}^b$  e a probabilidade de aceitação da hipótese nula  $p[H_0]$  tem de ser superior a 0,05.

$$TV (b_0 = 0) = \frac{|b_0 - 0|}{\sigma_{b_0}} \quad (2.15)$$

$$TV (b_1 = 1) = \frac{|b_1 - 1|}{\sigma_{b_1}} \quad (2.17)$$

Quando a hipótese nula é rejeitada pode afirmar-se que, no caso do parâmetro  $b_0$ , o erro sistemático é constante e, no caso do parâmetro  $b_1$ , o erro sistemático é proporcional.

Uma forma de controlar o grau de variabilidade de uma dada variável consiste na construção de um gráfico que possui linhas que delimitam determinado tipo de controlo, nomeadas de cartas de controlo. Estas são uma ferramenta estatística muito utilizada no controlo da qualidade de processo industriais, pois permitem sintetizar um vasto conjunto de dados de modo a observar alterações que existam dentro do mesmo processo cujos limites estão previamente estabelecidos. São utilizadas para analisar e ajustar a variação de um processo em função do tempo. Os gráficos para o controlo de produtos industriais foram desenvolvidos por Shewhar<sup>[23]</sup>, em 1931, com o objetivo de investigar se um processo se encontra sob controlo. O fundamento dos gráficos de controlo baseia-se numa distribuição normal dos resultados.

Segundo a norma ISO 8258:1991<sup>[24]</sup>, o estabelecimento de uma carta de controlo permite detetar três aspetos estatisticamente fundamentados: (1) evidenciar prontamente as situações de “fora-de-controlo”, (2) evitar falsos alarmes - situações acidentais que não representam uma efetiva alteração do processo, e (3) evidenciar a necessidade de uma reavaliação do processo (as estimativas iniciais para o processo não estão corretas). A sua representação só é possível se verificar-se as seguintes condições: (1) o evento é aleatório e independente; (2) em situações de controlo, o evento apresenta uma distribuição normal centrada em  $\mu$  e com variabilidade controlada caracterizada pela dispersão  $\sigma_0$ ; e (3) apresentar desvios sistemáticos e/ou alterações na dispersão.

As cartas de controlo mais frequentes para o estudo do processo são as cartas de controlo das médias – X-Chart – e as cartas de controlo das amplitudes – R-Chart.

A carta da amplitude (R-Chart) permite diagnosticar perturbações ao nível da dispersão (capacidade). Este tipo de registo temporal exprime a amplitude de valores (gama) diária de valores. Esta carta apresenta-se como assimétrica dado que as gamas são grandezas estritamente positivas. Para se construir uma R-Chart têm que ser calculadas as gamas interdiárias, eq. (2.18), a gama média, eq. (2.19), e respetivo desvio padrão, eq. (2.20). Estas equações são consideradas quando não existe réplicas das amostras ( $n = 1$ )<sup>[24]</sup>.

$$R_i = (x_i - x_{(i-1)}) \quad (2.18)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=2}^n (R_i)}{(n - 1)} \quad (2.19)$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{(n - 1)}} \quad (2.20)$$

Para verificar se existe ou não anomalias no processo são necessárias linhas de referência. Existem três tipos de linhas diferentes: (1) a linha central (C) que especifica o valor mais provável, (2) as linhas de controlo (CL) que especificam os limites de confiança a 99%, e (3) as linhas de aviso (WL) que especificam os limites de confiança a 95%. Para a representação destas linhas na R-Chart é necessário calcular os seus valores, segundo as equações (2.21), (2.22), e (2.23)<sup>[24]</sup>.

$$C_R = \bar{R} \quad (2.21)$$

$$UCL_R = 3,267 \times \bar{R} \quad (2.22)$$

$$UWL_R = \bar{R} + \frac{2}{3}(UCL_R - CL_R) \quad (2.23)$$

Após a realização destes cálculos procede-se à representação gráfica dos mesmos. Para verificar a existência de anomalias existem quatro regras, segundo a norma ISO 8258<sup>[24]</sup>, que são:

- i. Um valor acima da linha de ação;
- ii. Dois valores consecutivos na região de aviso;
- iii. Sete ou mais valores consecutivos com a mesma tendência;
- iv. Sete ou mais valores sucessivos abaixo da linha central.

Depois de verificar que não existe anomalias na R-Chart pode-se proceder à representação da X-Chart. Para tal é necessário calcular os valores das linhas de referência, segundo as equações (2.24) a (2.28)<sup>[24]</sup>.

$$C_X = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.24)$$

$$UCL_X = \bar{x} + 2,660 \times \bar{R} \quad (2.25)$$

$$LCL_X = \bar{x} - 2,660 \times \bar{R} \quad (2.26)$$

$$UWL_X = \bar{x} + \frac{2}{3}(UCL_X - CL_X) \quad (2.27)$$

$$LWL_X = \bar{x} - \frac{2}{3}(UCL_X - CL_X) \quad (2.28)$$

De modo análogo com a R-Chart, existem regras, segundo a norma ISO 8258<sup>[24]</sup>, para a verificação de anomalias. Essas regras são:

- i. Um valor fora da linha de ação;
- ii. Dois ou três valores sucessivos fora da mesma linha de aviso;
- iii. Sete valores consecutivos do mesmo lado da linha central;
- iv. Sete valores sucessivos com a mesma tendência;
- v. Dez ou onze valores do mesmo lado da faixa central.



### **3. Experimental**





Neste capítulo serão apresentadas as formas de tratamento laboratorial dos temas desenvolvidos no âmbito do projeto. Começa-se por explicar quais as técnicas utilizadas para cada tema e de seguida será apresentado o protocolo seguido para a sua execução, bem como a descrição dos equipamentos utilizados em cada abordagem.

### **3.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina**

Para o estudo da eficiência de descoloração da resina A502PS, todas as soluções das amostras foram preparadas com água milipore. Para o ajuste de pH utilizou-se HCl e NaOH de baixas concentrações (0,05 e 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, respetivamente). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sendo necessário efetuar correções de temperatura.

Foi necessário analisar quatro parâmetros, nomeadamente o Brix, o pH, as cinzas estimadas por condutimetria, e a cor (ICUMSA). Os métodos de determinação de cor em licores claros do processo e de determinação das cinzas estimadas por condutimetria são descritos de seguida.

#### **3.1.1. Determinação da cor em solução de xaropes claros**

A amostra a ser analisada deve ser diluída de modo a conter cerca de 40 a 50% de sólidos. Após a realização da diluição, é necessário filtrar a amostra. Deve ser utilizada uma membrana filtrante de 0,45 µL de tamanho de poro e 47 µm de diâmetro. De seguida, é necessário ajustar o pH a  $7,0 \pm 0,2$ , com solução diluída de ácido clorídrico (HCl) ou de hidróxido de sódio (NaOH).

Para a medição de cor, deve-se utilizar uma célula com 10 cm de percurso ótico. A célula deve ser cheia com a solução a analisar. No caso de se detetar falta de homogeneidade da soluçãp, deve-se proceder à sua homogeneização. De seguida deve ler-se a absorvância, a 420 nm, e o Brix.

O Brix foi medido através do refratómetro Rudolph J57HA Automatic Refractometer. A medição do pH foi feita no aparelho Metrohm 632 pH-meter com elétrodo de vidro que possui uma referência interna revestida a cloreto de prata e uma membrana que é seletiva aos iões H<sup>+</sup>. É realizada uma calibração interna semanal, utilizando os padrões de pH 7 e 9, a 20°C, da Merck. O espectrofotómetro utilizado para a medição de absorção foi Hitachiu-2001 Spectrofotometer.

Os resultados devem ser tratados de modo a obter o valor da cor (ICUMSA). Caso a leitura da solução não seja efetuada a 20 °C, é necessário fazer a correção de acordo com a tabela apresentada no Anexo D. O segundo passo a seguir é converter a concentração em g/100g para g/100cm<sup>3</sup>, tendo como entrada a concentração da solução em °Brix. Esta conversão é

efetuada com base na tabela apresentada no Anexo E. Após realizados estes dois pontos fulcrais deve-se calcular a cor utilizando a eq. (3.1)

$$\text{Cor (ICUMSA)} = 1000 \times a_s \quad (3.1)$$

onde  $a_s$  é definida pela eq. (3.2)

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

onde  $a_s$  é o índice de absorvância,  $b$  o comprimento da célula em cm,  $c$  a concentração da solução em g/cm<sup>3</sup>.

### **3.1.2. Determinação de cinza estimadas por condutimetria de produtos em processo**

O método utilizado para a determinação da cinza condutivimétrica em produtos em processo foi desenvolvido pela TLS (Tate & Lyle Sugars). O método consiste na preparação de uma solução a 28 % peso de matéria seca por diluição. De seguida procede-se à leitura da condutividade, regulando a constante da célula e o coeficiente de temperatura (2,6 %), para a solução de açúcar a esta concentração.

As cinzas estimadas por condutimetria foram medidas no condutivímetro Metrohm 660 Conductometer com um eléctrodo de platina platinizada. É feita uma calibração mensal com uma solução de cloreto de potássio 0,00025 M, sendo preparada através de uma solução a 0,001 M da Merck. O Brix foi medido através do refratómetro Rudolph J57HA Automatic Refractometer.

A cinza é calculada multiplicando a condutividade específica por um fator apropriado. Estes fatores foram determinados experimentalmente pela TLS e são válidos especificamente para os produtos TLS. A relação condutividade/cinza para soluções a 28 °Brix é dada pela tabela apresentada no Anexo F. para alguns produtos, nomeadamente o licor bruto e o carbonatado filtrado, o valor não corresponde à relação dada pela tabela. Por isso, utilizam-se fatores de correção para determinar o valor real. Para o licor bruto o fator de correção é 1,20 e para o licor carbonatado filtrado é 1,10.

## 3.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria

Para este estudo, todas as soluções das amostras foram preparadas com água milipore. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sendo necessário efetuar correções de temperatura.

De forma a relacionar a resposta de dois métodos de determinação de invertidos foi utilizado um método tradicional e um método alternativo. Para o controlo do grau de hidrólise foi utilizado um dos métodos do trabalho anterior, o método alternativo, bem como a determinação de cinzas estimadas por condutimetria.

### 3.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos

Para verificar o desempenho de um novo método de análise da percentagem de açúcares invertidos foram utilizados o método desenvolvido pelo Instituto de Berlim (método detradicional) e o método enzimático realizado pelo aparelho YSI (método alternativo). Os métodos de determinação da percentagem de invertidos em licores são descritos de seguida.

#### 3.2.1.1. Determinação dos açúcares invertidos

Este método foi desenvolvido pelo Instituto de Berlim e é usado para a determinação de açúcares invertidos, expressos em açúcares invertidos, em produtos com um teor não superior a 10 % de açúcares invertidos, em presença de sacarose.

Em primeiro lugar, é necessário pesar cerca de 2 g de licor num erlenmeyer e diluir em 100 cm<sup>3</sup> de água destilada. Após a diluição, junta-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína e neutraliza-se o meio com carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ≈ 1 mol/dm<sup>3</sup>, visualizando-se um solução rosa ténue. De seguida, adiciona-se 10 cm<sup>3</sup> de solução de Müller e introduzir o erlenmeyer para um banho-maria durante 10 minutos.

Numa segunda fase, junta-se à solução 5 cm<sup>3</sup> de ácido acético ≈ 5 mol/dm<sup>3</sup>, sem agitar, e adicionar, rapidamente e sem agitar, um excesso de iodo 0,01665 mol/dm<sup>3</sup>. De seguida deve-se agitar de modo a dissolver todo o precipitado de cobre. Após dissolução, titula-se o excesso de iodo com uma solução de tiosulfato 0,0333 mol/dm<sup>3</sup>, utilizando como indicador cerca de 1 cm<sup>3</sup> de amido.

Deve-se notar que é necessário fazer um ensaio em branco e um ensaio a frio com a solução a analisar, com o objetivo de corrigir qualquer outra substância redutora.

Os resultados são expressos de acordo com a eq. (3.3)

$$\text{invertidos} = \frac{v_1 - (v_2 + v_3 + v_4)}{10 \times m} \quad (3.3)$$

onde  $m$  é a massa do produto em análise,  $v_1$  o volume de iodo gasto no ensaio com a solução de açúcar a quente,  $v_2$  o volume da solução de iodo gasto no ensaio branco,  $v_3$  o volume da solução de iodo gasto no ensaio a frio,  $v_4$  o volume da solução de iodo equivalente à ação redutora da sacarose presente na amostra em análise

### 3.2.1.2. Determinação dos açúcares invertidos (Método Enzimático)

O método enzimático é usado para determinar a quantidade aproximada de açúcares invertidos em açúcares. Este método engloba uma ou mais reações catalíticas para produzir peróxido de hidrogénio. A enzima imobilizada na membrana oxida a glucose a peróxido de hidrogénio que, posteriormente, sofre oxidação num ânodo de platina de uma sonda eletroquímica, produzindo uma corrente elétrica.

No método enzimático utilizado para a determinação de açúcares invertidos é necessário uma fase de preparação de amostra. A preparação da amostra envolve uma diluição para uma solução de aproximadamente 10 °Brix, cerca de 15 mL de licor numa proveta de 100 mL e prefaz-se com água destilada. De seguida homogeneiza-se a solução. Depois de preparada a solução, transfere-se para um tubo de ensaio e pressiona-se o botão “sample”. O aparelho aspira entre 20 a 25  $\mu\text{L}$  da solução. De seguida mede-se o Brix. A quantidade de glucose em mg/L surge automaticamente no visor do aparelho.

O Brix foi medido através do refratómetro Rudolph J57HA Automatic Refractometer. A percentagem de açúcares invertidos determinada pelo método enzimático foi medida através do aparelho YSI 2700 SELECT Biochemistry Analyzer.

A quantidade, em gramas, de açúcares invertidos em 100 mL de sacarose é determinada através da leitura de Brix. Em primeiro lugar, é necessário converter a concentração em g/100g para g/100cm<sup>3</sup>, tendo como entrada a concentração da solução em °Brix. Esta conversão é efetuada com base na tabela apresentada no Anexo E. após efetuada a conversão, determina-se a percentagem de invertidos como demonstra a equação (3.4)

$$\% \text{ Invertidos} = \frac{\text{ppm Dextrose} \times 2 \times 100 \times 100}{\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10000000} = \frac{\text{ppm Dextrose}}{\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 50} \quad (3.4)$$

### **3.2.2. Sidul Technical Report**

De modo a elaborar um relatório mensal, realizou-se diariamente uma amostragem a diferentes tipos de produtos em processo para determinar qual a percentagem de açúcares invertidos e qual as cinzas estimadas por condutimetria. Os métodos de determinação da percentagem de açúcares invertidos em produtos do processo pelo método enzimático e da determinação das cinzas estimadas por condutimetria foram descritos nas secções 3.2.1.2 e 3.1.2, respetivamente.



## **4. Resultados e Discussão**





Este capítulo será uma reflexão sobre os resultados experimentais obtidos e o tratamento estatístico utilizado como ferramenta na interpretação de resultados apresentando, deste modo, uma breve discussão de cada assunto. Será seguida a mesma ordem temática, sendo que inicialmente será abordada a questão da eficiência da nova resina e por último a análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria.

## 4.1. Estudo da eficiência de descoloração de uma nova resina

Com o objetivo de estudar a eficiência de uma nova resina foram realizados dois tipos de estudos diferentes. Inicialmente, procedeu-se ao estudo de comparação da eficiência de descoloração da nova resina em relação à antiga. Após terminado este estudo verificou-se a correlação dos fatores Brix, pH, cinzas estimadas por condutimetria, e cor (ICUMSA) através de análise estatística.

### 4.1.1. Comparação da percentagem de eficiência de uma nova resina

De modo a determinar a percentagem de eficiência da resina A502PS realizou-se uma amostragem periódica de três licores: licor filtrado, licor de saída da primeira célula, e licor branco, ver figura 4.1.

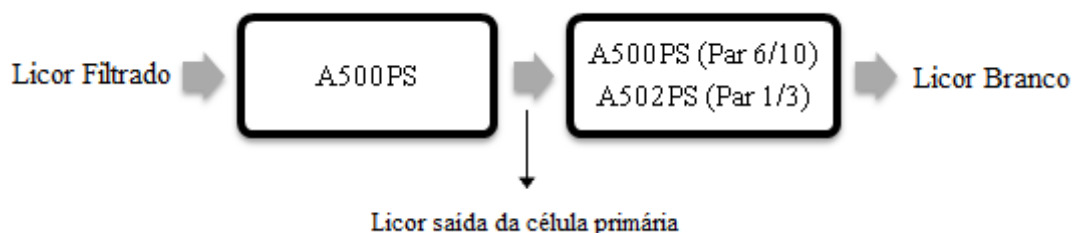


Figura 4.1 - Diagrama elucidativo da amostragem dos licores na etapa de descoloração.

O licor filtrado entra nas células primárias (célula 3 do par 1/3 e célula 10 do par 6/10) onde existe remoção dos corantes do licor. De seguida esse licor entra numa célula secundária (célula 1 do par 1/3 e célula 6 do par 6/10) para uma melhor eficácia de descoloração. A resina A502PS foi instalada na célula secundária do par 1/3. Em cada licor foram realizadas quatro análises: Brix, pH, cinzas estimadas por condutimetria, e cor (ICUMSA). Através de cálculos, equações (4.1) e (4.2), determinou-se a percentagem de descoloração de cada célula e de cada par, respetivamente, e obteve-se os resultados da tabela 4.1.

$$\% \text{ descoloração} = 100 \times \frac{(\text{cor entrada} - \text{cor saída})}{(\text{cor entrada})} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ descoloração Par} = 100 \times \frac{(\text{cor licor filtrado} - \text{cor licor branco})}{(\text{cor licor filtrado})} \quad (4.2)$$

Tabela 4.1 – Resultados obtidos da percentagem de descoloração dos pares 1/3 e 6/10, respetivamente.

Ciclo	Filtrado	3	Rendimento (%)	3	1	Rendimento (%)	Rendimento Total (%)
4	820	301	63,3	301	125	58,6	85,3
5	830	218	73,7	218	82	62,5	89,8
6	713	205	71,3	205	83	59,7	90,0
7	624	195	68,7	195	83	57,4	84,3
8	658	193	70,7	193	72	62,5	89,5
9	767	245	68,1	245	92	62,5	86,0
10	808	245	69,7	245	108	55,9	86,6
11	697	269	61,4	269	99	63,2	87,8
13	876	295	66,4	295	84	71,6	89,4
19	586	231	60,5	231	75	67,4	87,1
20	693	229	67,0	229	78	65,7	88,7
21	658	275	58,3	275	109	60,2	83,4
22	817	300	63,3	300	105	65,2	87,2
23	743	297	60,0	297	65	78,0	91,2
24	797	355	55,5	355	126	64,5	84,2
27	930	374	59,8	394	94	74,9	89,9

Ciclo	Filtrado	10	Rendimento (%)	10	6	Rendimento (%)	Rendimento Total (%)
4	788	231	70,6	231	116	50,0	84,8
5	669	117	82,6	117	68	41,8	90,1
6	841	194	76,9	194	84	56,5	88,4
7	735	191	74,1	191	115	39,5	86,7
8	611	162	73,6	162	64	60,4	89,0
9	793	224	71,7	224	111	50,4	88,0
10	889	225	74,7	225	119	47,2	86,6
11	670	154	77,0	154	82	46,8	85,8
13	801	202	74,8	202	85	57,9	90,5
19	710	180	74,7	180	86	52,1	87,9
20	580	184	68,4	184	90	50,8	84,4
21	683	187	72,7	187	77	58,8	88,8
22	824	282	65,7	282	100	64,7	87,9
23	793	241	69,6	241	87	64,1	89,1
24	785	103	74,2	103	71	64,9	88,9
27	794	193	75,6	193	55	71,8	93,1

Para uma análise dos dados obtidos calculou-se as médias de alguns valores para se proceder a interpretação dos mesmos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados médios obtidos para o par 1/3 e para o par 6/10, respetivamente.

Filtrado	3	Rendimento	3	1	Rendimento	TOTAL
751	264	64,9 %	265	93	64,4 %	87,5 %
Filtrado	10	Rendimento	10	6	Rendimento	TOTAL
748	192	73,6 %	192	88	54,9 %	88,1 %

Após ser averiguado a não existência de valores discrepantes, através um teste estatístico t-student, foi possível comparar o rendimento entre as duas resinas. O valor obtido conduziu a um baixo valor de teste ( $TV = 1,15$ ), inferior ao valor crítico respetivo ( $T_{b,0,05(30)} = 2,04$ ) e o seu valor de prova é consequentemente alto ( $p[H_0] = 0,260$ ) pelo que se conclui que as médias do rendimento da percentagem de descoloração das resinas conduzem a resultados estatisticamente similares.

#### 4.1.2. Verificação da correlação dos fatores ao longo do tempo

Com a finalidade de estudar o processo de descoloração do licor filtrado, selecionou-se dois pares de resinas de permuta iónica, compostas por duas células permutadoras. Os pares selecionados foram o par 1/3 e o par 6/10, sendo a célula 1 a célula que contém a nova resina (A502PS). Sendo o processo de tratamento sequencial, este pode ser esquematizado da seguinte forma, ver figura 4.2.



Figura 4.2 – Diagrama esquemático da situação em análise referente à descoloração do licor filtrado: existem duas células de permuta iónica em sequência (células A e B) e o licor de passagem é avaliado tanto na entrada inicial (0) como após as 1ª e 2ª passagens (1 e 2).

Em ambos os casos as variáveis consideradas são de dois tipos: variáveis do processo (X) e variáveis estimadas (Y). As variáveis em estudo são o grau Brix ( $^{\circ}$  Brix) ( $x_{11}$ ), o valor de pH ( $x_{12}$ ), o teor de Cinzas (%) ( $x_{13}$ ) e a cor (ICUMSA) ( $x_{14}$ ). Para facilitar o processamento estas variáveis serão codificadas atendendo ao passo do processo: “0” para a entrada, “1” para a situação intermédia e “2” na condição final (fig. 4.2).

Com base nos valores de cor foram estimados os rendimentos de descoloração que serão aqui expressos pela variável  $y$  e exprimem-se de modo idêntico, atendendo à fase que se pretende comparar; por exemplo, a descoloração total ( $y_{02}$ ) será estimada com base em:

$$y_{02} = \frac{(x_{04} - x_{24})}{x_{04}} \quad (4.3)$$

em que “0” e “2” se referem às fases inicial e final, respetivamente.

Será implementada uma abordagem com uma perspetiva inicial em que se examina a evolução de cada variável ao longo do processo de descoloração. Esta abordagem será feita para cada par, individualmente. Em primeiro lugar, será abordado o par 1/3.

Na tabela 4.3 encontram-se sistematizados os valores obtidos.

Tabela 4.3 - Valores obtidos no estudo da descoloração do licor filtrado.

Amostra	x01	x02	x03	x04	x11	x12	x13	x14	x21	x22	x23	x24	y01 (%)	y12 (%)	y02 (%)
A01	61,4	7,63	0,29	636	62,4	7,93	0,26	282	62,1	7,38	0,28	97	55,7	65,6	84,7
A02	61,1	7,90	0,24	937	63,1	7,40	0,24	301	62,6	7,07	0,24	137	67,9	54,5	85,4
A03	63,1	8,21	0,19	783	62,5	7,43	0,19	246	63,5	6,87	0,20	139	68,6	43,5	82,2
A04	63,4	7,63	0,24	512	62,3	7,51	0,21	247	62,2	6,84	0,21	104	51,8	57,9	79,7
A05	61,5	7,51	0,24	1231	61,3	7,43	0,21	429	61,6	7,26	0,21	146	65,2	66,0	88,1
A06	62,1	7,74	0,15	554	63,1	7,64	0,16	170	62,2	7,14	0,17	118	69,3	30,6	78,7
A07	63,8	8,56	0,15	549	63,6	7,58	0,15	124	64,4	6,92	0,15	51	77,4	58,9	90,7
A08	64,3	8,76	0,18	654	65,8	8,36	0,16	147	65,5	7,24	0,16	49	77,5	66,7	92,5
A09	66,5	8,69	0,20	1105	65,4	8,53	0,18	250	64,4	7,78	0,19	68	77,4	72,8	93,8
A10	64,3	8,73	0,24	1290	64,1	8,46	0,23	399	63,3	7,96	0,22	123	69,1	69,2	90,5
A11	63,6	8,53	0,20	758	63,6	8,11	0,21	184	63,3	6,96	0,23	89	75,7	51,6	88,3
A12	62,7	8,24	0,19	558	60,9	7,99	0,17	180	61,7	7,50	0,17	95	67,7	47,2	83,0
A13	63,7	8,52	0,22	852	64,7	8,00	0,20	276	64,1	7,49	0,20	74	67,6	73,2	91,3
A14	63,5	8,83	0,23	674	63,1	7,88	0,23	214	63,0	7,35	0,19	91	68,2	57,5	86,5
A15	62,2	8,27	0,24	725	61,2	7,97	0,22	171	62,5	7,30	0,21	64	76,4	62,6	91,2
A16	46,5	7,73	0,22	541	55,4	7,81	0,19	138	51,9	7,20	0,24	75	74,5	45,7	86,1
A17	62,6	8,36	0,22	799	63,6	7,79	0,22	315	63,5	7,17	0,23	133	60,6	57,8	83,4
A18	61,5	8,02	0,19	627	62,3	8,04	0,17	198	2,4	7,28	0,18	84	68,4	57,6	86,6
A19	58,4	8,82	0,19	589	60,4	8,48	0,17	147	56,2	7,46	0,18	82	75,0	44,2	86,1
A20	63,5	9,23	0,18	566	59,6	8,66	0,15	178	63,5	8,02	0,15	42	68,6	76,4	92,6
A21	63,6	9,47	0,20	591	63,1	9,38	0,20	171	63,1	6,87	0,22	62	71,1	63,7	89,5
A22	63,4	9,57	0,22	609	60,1	9,20	0,18	143	62,8	9,24	0,18	111	76,5	22,4	81,8
A23	64,2	8,06	0,17	653	63,4	8,66	0,14	177	63,8	8,67	0,15	44	72,9	75,1	93,3
A24	64,3	8,77	0,21	774	64,4	8,28	0,19	290	64,1	8,16	0,19	74	62,5	74,5	90,4
A25	64,1	8,26	0,17	665	63,7	8,25	0,16	184	63,3	7,75	0,15	71	72,3	61,4	89,3
A26	62,8	7,65	0,25	817	62,5	7,10	0,19	215	62,3	6,71	0,17	79	73,7	63,3	90,3
A27	62,2	8,06	0,20	646	62,2	7,36	0,17	212	63,8	6,70	0,16	108	67,2	49,1	83,3
A28	63,0	8,23	0,21	786	62,9	7,73	0,19	291	63,4	6,88	0,18	91	63,0	68,7	88,4
A29	62,4	7,81	0,19	814	63,7	7,59	0,17	241	62,8	6,89	0,17	88	70,4	63,5	89,2
A30	62,6	8,31	0,20	773	63,4	7,65	0,18	266	63,3	7,04	0,19	93	65,6	65,0	88,0
A31	54,2	8,09	0,24	1209	52,3	7,58	0,23	239	59,5	7,15	0,21	106	80,2	55,6	91,2

A32	63,2	8,81	0,18	885	61,3	7,70	0,17	203	62,6	7,13	0,18	85	77,1	58,1	90,4
A33	64,1	8,82	0,16	651	64,7	8,76	0,20	241	63,4	7,75	0,20	101	63,0	58,1	84,5
A34	62,0	9,31	0,24	540	62,8	9,24	0,23	286	61,3	8,56	0,25	125	47,0	56,3	76,9
A35	61,9	8,14	0,20	756	62,5	8,69	0,19	255	61,7	8,38	0,20	123	66,3	51,8	83,7
A36	63,4	7,82	0,18	539	63,6	8,09	0,17	194	63,0	7,25	0,19	72	64,0	62,9	86,6
A37	61,8	7,85	0,17	631	61,3	7,66	0,15	208	60,8	7,45	0,15	81	67,0	61,1	87,2
A38	61,5	7,77	0,21	839	61,3	7,58	0,20	304	62,0	6,97	0,19	113	63,8	62,8	86,5
A39	63,8	8,44	0,18	675	63,4	7,81	0,16	327	62,8	7,18	0,17	115	51,6	64,8	83,0
A40	63,9	8,35	0,21	802	64,3	7,75	0,19	313	63,4	7,16	0,18	114	61,0	63,6	85,8
A41	64,1	8,77	0,20	770	63,1	8,58	0,20	208	63,7	7,18	0,21	61	73,0	70,7	92,1
A42	61,4	8,75	0,18	934	61,4	8,08	0,17	319	61,1	7,76	0,18	83	65,8	74,0	91,1
A43	59,9	8,54	0,25	1028	61,0	8,08	0,22	307	61,9	7,68	0,21	95	70,1	69,1	90,8
A44	62,0	7,83	0,21	865	62,7	8,07	0,19	305	62,6	7,55	0,19	70	64,7	77,0	91,9
A45	64,9	8,81	0,26	782	64,2	8,21	0,19	334	64,4	7,71	0,20	109	57,3	67,4	86,1
A46	61,9	7,91	0,15	543	62,3	8,13	0,16	141	61,5	7,05	0,18	50	74,0	64,5	90,8
A47	62,0	8,40	0,20	721	62,4	8,28	0,21	229	60,5	7,85	0,21	64	68,2	72,1	91,1
A48	64,1	8,90	0,20	463	64,4	8,19	0,23	269	64,6	7,61	0,24	96	41,9	64,3	79,3
A49	62,4	8,42	0,19	648	63,1	8,34	0,19	279	64,1	7,91	0,20	83	56,9	70,3	87,2
A50	62,3	8,06	0,18	554	62,4	8,34	0,19	239	62,7	7,91	0,20	84	56,9	64,9	84,8
A51	61,8	8,83	0,19	582	63,1	9,34	0,19	131	63,1	9,68	0,22	38	77,5	71,0	93,5
A52	60,7	8,30	0,23	628	62,0	8,39	0,24	233	60,8	8,51	0,24	82	62,9	64,8	86,9
A53	62,9	8,51	0,21	715	63,3	8,21	0,21	252	59,8	8,06	0,21	88	64,8	65,1	87,7
A54	63,2	8,55	0,22	665	63,3	8,08	0,22	229	63,5	7,86	0,22	104	65,6	54,6	84,4
A55	61,9	7,84	0,22	873	62,4	7,95	0,19	299	61,2	7,77	0,19	80	65,8	73,2	90,8
A56	64,5	8,90	0,25	857	63,4	8,68	0,25	295	62,7	7,04	0,25	95	65,6	67,8	88,9
A57	62,7	8,60	0,20	592	62,8	8,36	0,22	255	62,9	8,06	0,23	89	56,9	65,1	85,0
A58	63,0	8,11	0,25	685	62,5	8,14	0,22	305	62,6	7,86	0,21	124	55,5	59,3	81,9
A59	63,6	8,83	0,20	577	63,2	8,12	0,22	265	62,7	7,75	0,22	103	54,1	61,1	82,1
A60	63,0	8,39	0,21	581	63,1	8,21	0,22	253	62,9	7,94	0,23	136	56,5	46,2	76,6
A61	53,9	7,21	0,24	908	51,3	7,56	0,29	207	56,0	6,96	0,29	66	77,2	68,1	92,7
A62	62,3	7,81	0,17	950	61,9	7,34	0,20	357	57,8	6,92	0,21	105	62,4	70,6	88,9
A63	59,4	9,38	0,23	869	60,1	7,77	0,23	361	60,6	7,24	0,26	150	58,5	58,4	82,7
A64	62,3	8,33	0,16	678	62,8	8,04	0,16	257	63,5	7,39	0,16	82	62,1	68,1	87,9
A65	62,2	8,32	0,16	681	62,0	8,29	0,16	319	53,2	7,83	0,17	120	53,2	62,4	82,4
A66	62,2	8,09	0,15	820	62,4	8,03	0,15	239	61,1	7,37	0,16	42	70,9	82,4	94,9
A67	62,0	7,98	0,14	642	61,5	7,82	0,15	278	62,1	7,36	0,15	50	56,7	82,0	92,2
A68	61,8	8,30	0,13	795	61,9	7,70	0,15	318	63,0	7,32	0,16	79	60,0	75,2	90,1
A69	62,5	8,67	0,14	778	60,5	7,80	0,16	326	62,4	7,28	0,17	80	58,1	75,5	89,7
A70	62,4	8,36	0,14	679	62,8	8,17	0,14	326	62,7	7,30	0,15	76	52,0	76,7	88,8
A71	64,0	8,36	0,17	827	62,9	8,18	0,18	270	62,7	7,59	0,20	91	67,4	66,3	89,0
A72	64,2	8,58	0,14	780	63,2	8,24	0,15	378	64,2	7,94	0,16	102	51,5	73,0	86,9
A73	62,6	8,94	0,16	786	63,7	8,13	0,20	370	61,6	7,84	0,22	123	52,9	66,8	84,4
A74	63,8	8,72	0,15	786	62,3	8,32	0,15	304	62,2	7,73	0,15	88	61,3	71,1	88,8
A75	61,4	8,61	0,14	804	63,0	8,44	0,15	451	64,2	7,88	0,17	225	43,9	50,1	72,0
A76	64,1	8,87	0,13	681	65,3	8,52	0,14	288	62,8	7,79	0,13	49	57,7	83,0	92,8
A77	63,2	8,79	0,13	779	63,7	8,68	0,14	280	64,5	7,41	0,15	68	64,1	75,7	91,3
A78	63,1	8,09	0,13	893	59,6	8,24	0,14	337	61,9	7,98	0,15	64	62,3	81,0	92,8
A79	49,0	7,37	0,23	1366	57,2	7,57	0,26	545	59,1	7,09	0,23	156	60,1	71,4	88,6
A80	63,2	8,22	0,19	931	63,1	7,48	0,18	421	61,7	6,96	0,20	132	54,8	68,6	85,8

Tendo confirmado a ausência de valores e a ausência de falsas variáveis<sup>23</sup> for realizado um diagnóstico prévio a cada uma delas em termos de histogramação, ver figura 4.3.

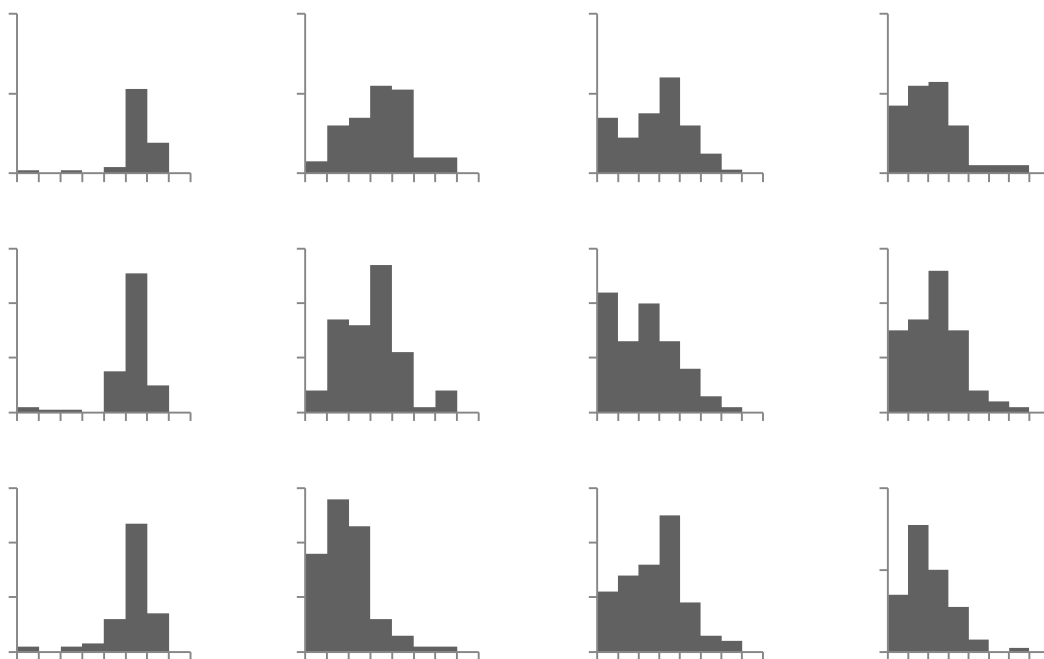


Figura 4.3 – Histogramação das variáveis em estudo. As colunas referem-se às variáveis Brix, pH, Cinzas e Cor, e as linhas são as fases de descoloração (licor filtrado, licor da primeira célula, e licor branco).

Através desta perspectiva, por variável, é patente que existem algumas situações de valores extremos (outliers) que poderão ser anomalias no processo e, eventualmente, comprometer as estimativas características deste sistema. Para averiguar melhor esta situação, de seguida é representada cada variável ao longo do processo para inspecionar melhor estas anomalias.

Na figura 4.4 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável Brix ( $x_{ij}$ ) ao longo do processo.

<sup>23</sup> Chama-se falsas variáveis às variáveis que não apresentam valores distintos.

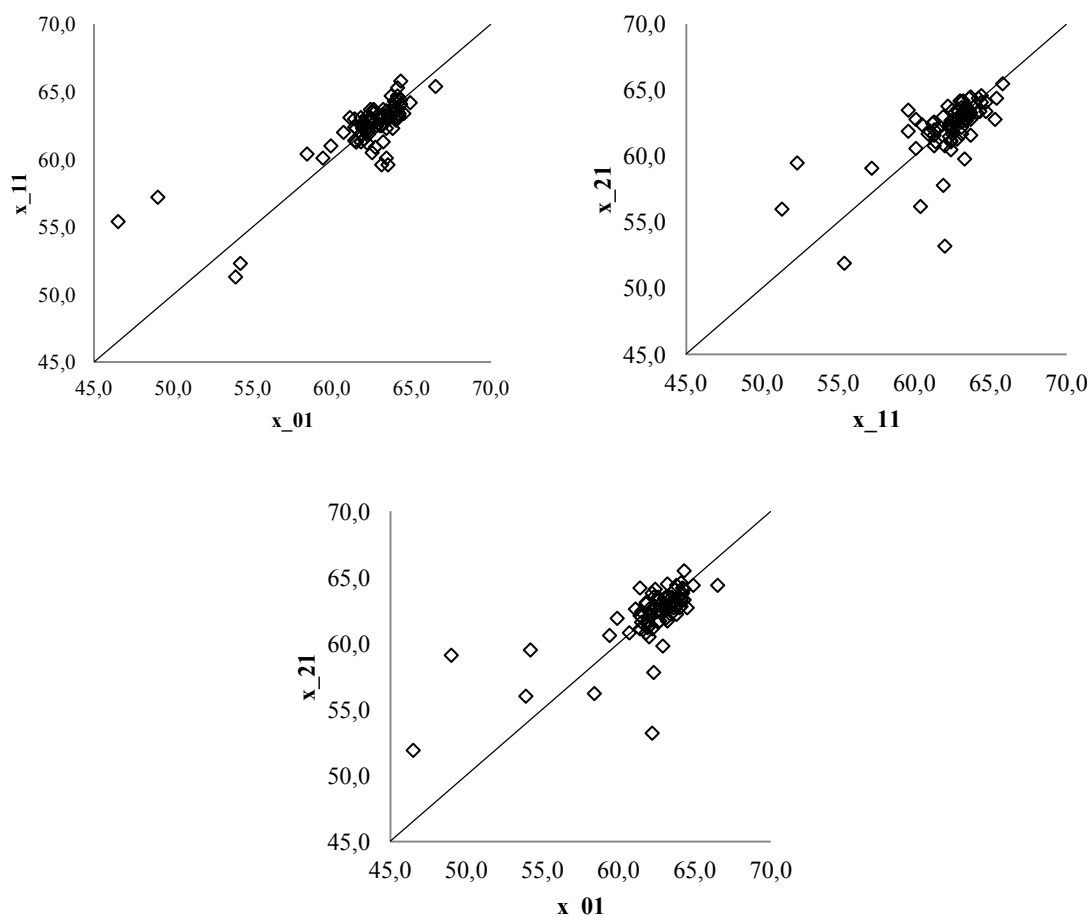


Figura 4.4 – Evolução dos valores referentes ao grau Brix durante o processo de descoloração (no início ( $x_{01}$ ), a meio ( $x_{11}$ ) e no final ( $x_{21}$ )).

Através da fig. 4.4 é perceptível a existência de diversos valores de Brix anómalos. De um modo geral, a distribuição central de valores situa-se próximo dos 63 °Brix, com variação entre 60 e 66 °Brix. Os valores anómalos são, tendencialmente, marginais no extremo inferior. Confrontando com a bissetriz do primeiro quadrante (linha a preto), verifica-se que os valores de Brix mantêm-se ao longo do processo (não sofrem desvios significativos) nas três situações a mediana é 62,65; 62,80 e 62,70 e o intervalo 50 % está compreendido entre 61,90 – 63,60; 61,90 – 63,40 e 61,70 – 63,40, evidenciando a elevada constância deste parâmetro.

No sentido de testar se há mudanças significativas no valor do grau Brix foi implementado o teste t-emparelhado. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Estimativas obtidas na comparação dos valores de Brix ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$x_{01} - x_{11}$	$x_{21} - x_{11}$	$x_{01} - x_{21}$
$d_{med}$	-0,1	0,1	0,0
$s_d$	1,8	1,9	2,1
TV	0,46	0,52	0,02
$p[H_0]$	0,647	0,608	0,987

De acordo com os valores obtidos verifica-se que existe uma probabilidade muito elevada (98,7 %) para não haver qualquer diferença estatisticamente significativa entre a situação final ( $x_{01}$ ) e a situação final ( $x_{21}$ ).

Analisando a variável pH ( $x_{i2}$ ), da fig. 4.3, observa-se que também surgem alguns eventuais valores de anomalia. Inicialmente, a tendência é para valores anómalos no extremo inferior, e no final do processo a tendência é para valores superiores. Na figura 4.5 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável pH ( $x_{i2}$ ) ao longo do processo.

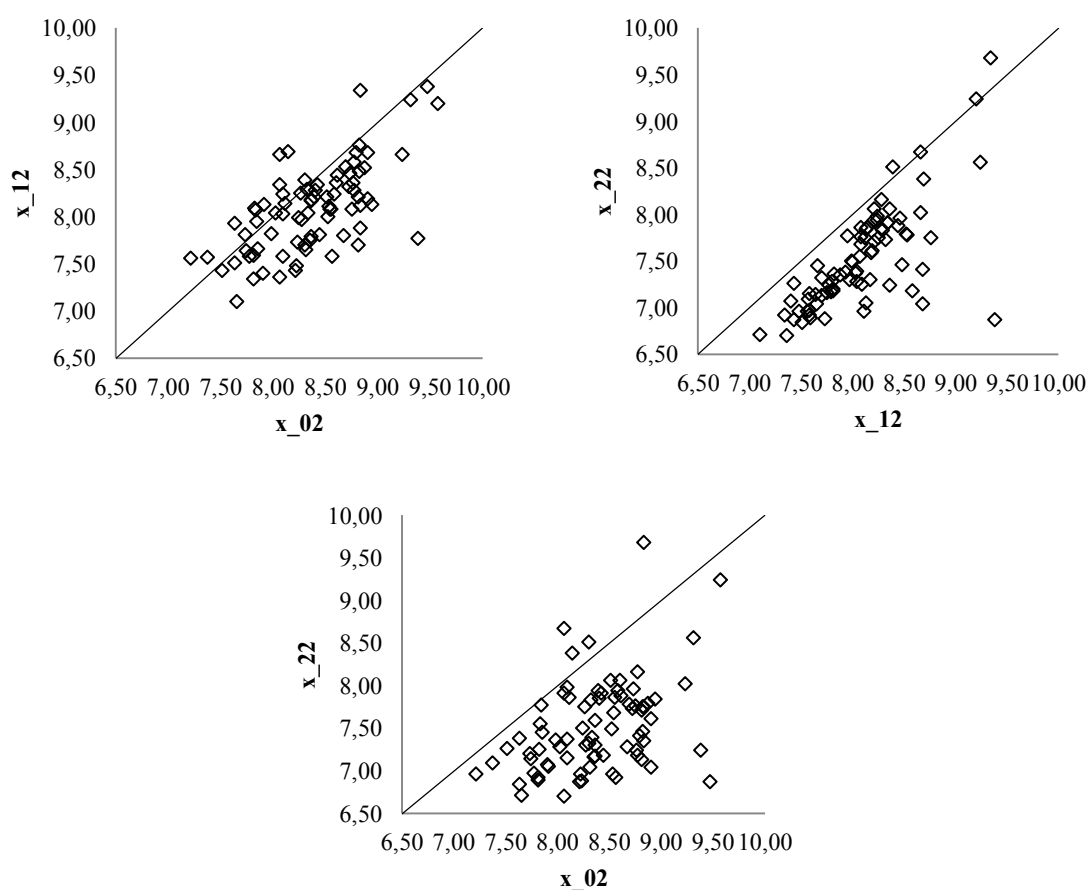


Figura 4.5 – Evolução dos valores referentes ao pH durante o processo de descoloração (no início ( $x_{02}$ ), a meio ( $x_{12}$ ) e no final ( $x_{22}$ )).



Apesar da enorme dispersão nos valores experimentais obtidos, a figura 4.5 mostra que o valor de pH tem tendência para variar ao longo do processo. A passagem do licor pela primeira célula não altera muito os valores de pH. Contudo, já na segunda passagem estes tendem a tornar-se significativamente mais baixos. As medianas obtidas são 8,36; 8,09 e 7,40 à saída da célula de descoloração. O respetivo intervalo de confiança central a 50 % é de 8,06 – 8,75; 7,75 – 8,34 e 7,15 – 7,84, mantendo uma amplitude de variação muito próxima.

No sentido de procurar obter uma evidência estatística desta alteração foi realizado um teste t-emparelhado nas diferentes situações do processo de descoloração. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Estimativas obtidas na comparação dos valores de pH ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$X_{02} - X_{12}$	$X_{22} - X_{12}$	$X_{02} - X_{22}$
$d_{med}$	0,29	0,57	0,85
$s_d$	0,39	0,39	0,56
TV	6,80	13,08	13,47
p[H0]	0,000	0,000	0,000

Da tabela 4.5 resulta que há fortes evidências estatísticas de que haja uma diferença significativa no valor do pH da solução a tratar em qualquer uma das etapas do processo. As evidências apontam para uma diminuição do pH ao longo do processo de descoloração. Esta observação é compatível com a informação anteriormente avançada através das estimativas robustas (mediana e intervalo interquartil) onde as variações na estimativa central foram -0,27 e -0,69 nas duas fases do processo.

No sentido de evidenciar se esta diferença é constante ou proporcional foi realizado o ajuste polinomial com um polinómio de primeiro grau para evidenciar estas contribuições. Os resultados obtidos neste estudo estão compilados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Comparação de valores por regressão linear com polinómio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores de pH ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	2,75	0,68	24,8	0	4,03	0,000
	b1	0,638	0,081	12,8	1	4,45	0,000
1-2	b0	0,72	0,75	103,4	0	0,97	0,336
	b1	0,841	0,092	11,0	1	1,73	0,088
0-2	b0	3,69	0,98	26,4	0	3,79	0,000
	b1	0,46	0,12	25,4	1	4,66	0,000

A tabela 4.6 sugere que há um desvio sistemático bem pronunciado entre os valores à entrada e à saída da primeira fase do processo. Existe um desvio de ordem constante que é de certo modo atenuado com um desvio proporcional muito significativo, traduzindo-se numa diminuição efetiva dos valores de pH. O mesmo diagnóstico realizado à segunda fase do processo não aparenta evidenciar um grande efeito sistemático. Contudo, no computo global, evidencia-se um efeito sistemático justificado por um desvio sistemático constante ( $b_0 = 3,69$ ) estatisticamente atenuado com um erro proporcional inferior ( $b_1 = 0,46$ ).

Os valores obtidos na tabela 4.6 são concordantes com o que anteriormente foi obtido em 4.5. Ambos os casos concordam na evidência de uma diferença significativa nos valores de pH da solução ao longo do processo de descoloração no sentido da sua diminuição, sendo ainda evidenciado que na segunda fase é a mais drástica.

Observando a variável cinzas ( $x_{i3}$ ), da fig. 4.3, fica patente que também estão presentes valores extremos, tanto a cima como abaixo da distribuição normal. Na figura 4.6 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável cinzas ( $x_{i3}$ ) ao longo do processo.

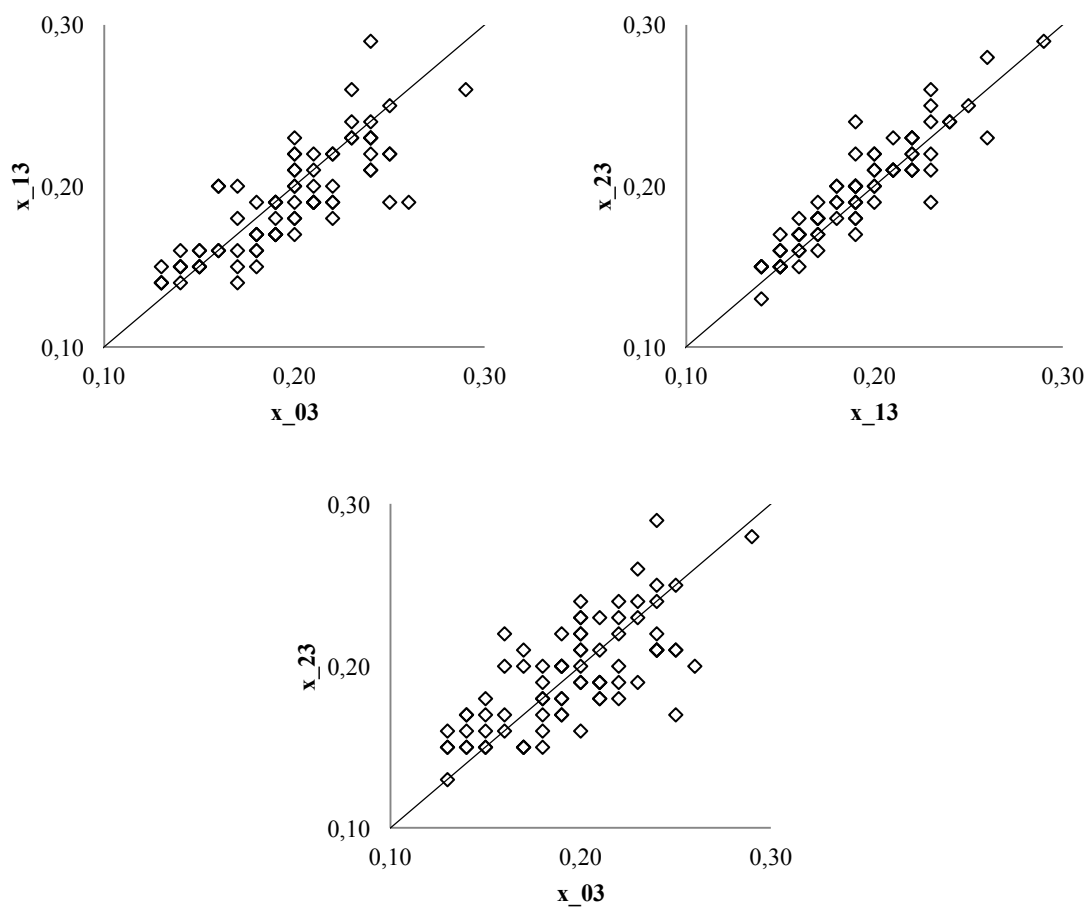


Figura 4.6 – Evolução dos valores referentes às cinzas (%) durante o processo de descoloração (no início ( $x_{03}$ ), a meio ( $x_{13}$ ) e no final ( $x_{23}$ )).

Da figura 4.6 verifica-se que há também uma grande relação no teor de cinzas no início do processo e ao longo do processo. Em termos de estimativas robustas, o teor de cinzas mantém-se aproximadamente constante ao longo do processo de descoloração. As medianas são 0,20; 0,19 e 0,19, sendo os respetivos intervalos interquartis (50 % centrado) 0,17 – 0,22; 0,16 – 0,21 e 0,17 – 0,21.

Na tabela 4.7 encontram-se sistematizados os valores referentes à comparação direta através do teste t-emparelhado.

Tabela 4.7 – Estimativas obtidas na comparação dos valores do teor de cinzas ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$X_{03} - X_{13}$	$X_{23} - X_{13}$	$X_{03} - X_{23}$
$d_{med}$	0,005	-0,005	0,001
$s_d$	0,021	0,013	0,026
TV	2,01	3,24	0,21
$p[H_0]$	0,048	0,002	0,831

Da tabela 4.7 resulta que, em termos de teor de cinzas, parece haver uma alteração significativa e inversa em cada uma das fases. Na primeira passagem, o teor de cinzas reduz ligeiramente enquanto na segunda passagem este aumenta. Este fato sugere que o licor a tratar foi, de certo modo, contaminado por resíduos existentes na segunda célula. No entanto, em termos de computo global, o teor de cinzas não foi muito alterado, já que existe a probabilidade de 83,1 % de este valor ser estatisticamente equivalente ao valor inicial. Este resultados parecem sugerir que as resinas de permuta iónica, especialmente a segunda célula, estão a necessitar de ser regenerada.

Embora as estimativas robustas centrais (mediana) e de dispersão (intervalo interquartil) se mantenham praticamente inalteráveis durante o processo, com a informação recolhida da tabela 4.7, verifica-se que parece haver algo de contraditório. O teste t-emparelhado sugere uma diminuição seguida de um aumento. Este fenómeno, numa situação ideal, não deveria de ocorrer, pois o licor filtrado deveria conter uma maior quantidade de cinzas que o licor branco. Como o pH é elevado, o óxido de cálcio (CaO) passa para as resinas, através do licor filtrado, onde se acumula. Com a passagem do licor, o CaO é arrastado, contaminando o licor branco. No sentido de averiguar melhor esta questão foi também realizada a análise de regressão com polinómio de primeiro grau, estando esses resultados sistematizados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Comparação de valores por regressão linear com polinómio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores do teor de cinzas ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	0,045	0,012	26,2	0	3,82	0,000
	b1	0,743	0,059	8,0	1	4,35	0,000
1-2	b0	0,020	0,010	43,2	0	2,31	0,023
	b1	0,921	0,044	4,8	1	1,78	0,079
0-2	b0	0,067	0,014	21,1	0	4,73	0,000
	b1	0,653	0,072	11,0	1	4,86	0,000

Da tabela 4.8 obtém-se a informação de que existem diferenças significativas no teor de cinzas ao longo de todo o processo. Na passagem pela primeira célula, o teor de cinzas aumenta na contribuição constante, mas diminui na contribuição proporcional havendo uma certa compensação. Na segunda passagem, sofre apenas um significativo aumento constante. No computo global, verifica-se uma alteração constante que por sua vez é atenuada por uma alteração proporcional, não sendo contudo muito evidente a nível global.

Focando a atenção para a quarta variável, a cor (ICUMSA) ( $x_{i4}$ ), a figura 4.3 denuncia a existência de valores extremos sobretudo no limite superior. Em termos de estimativas robustas verifica-se que a mediana decresce com a passagem do licor pelas células. Evolui de 741 para 261 na primeira passagem e depois para 89 com a segunda passagem, sendo os respetivos intervalos interquartis de 630 – 822, 208 – 306 e 74 – 110.

Na figura 4.7 representa-se a evolução da cor entre cada fase do processo de descoloração do licor filtrado.

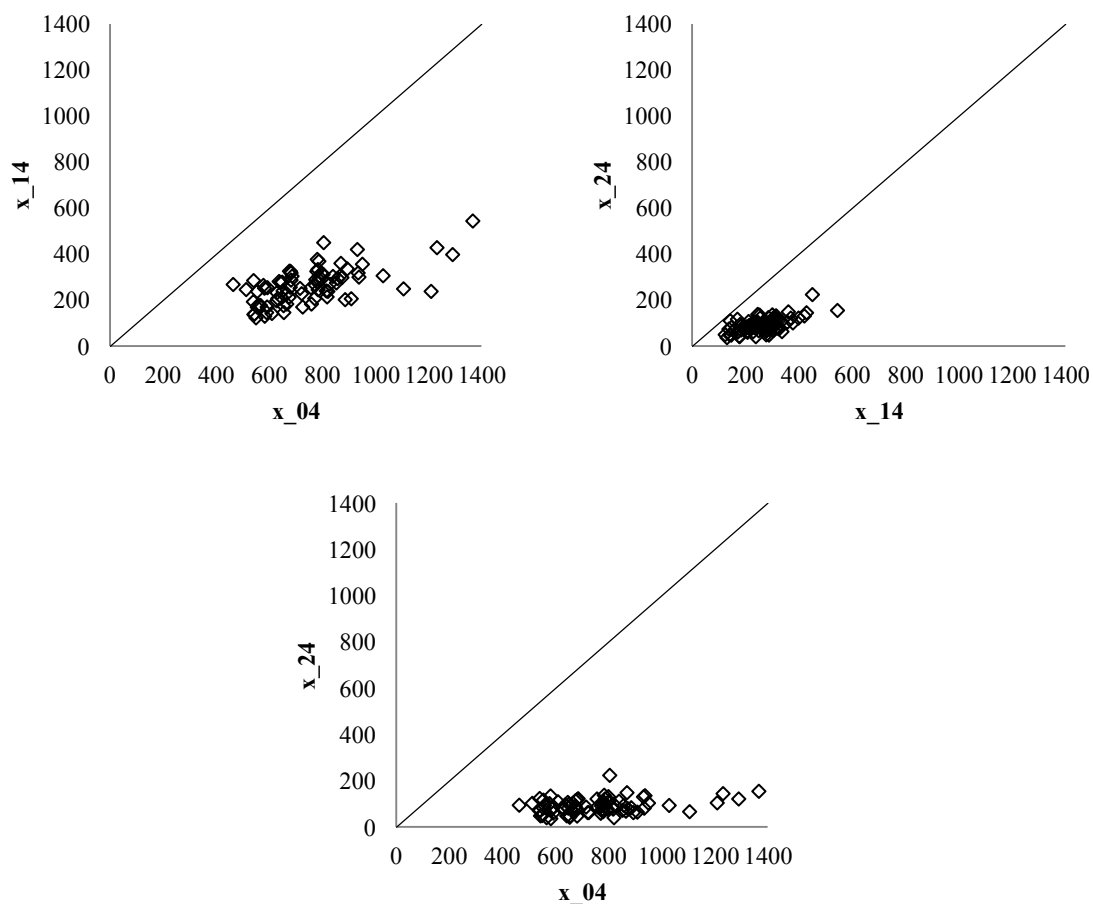


Figura 4.7 – Evolução dos valores referentes à cor (ICUMSA) durante o processo de descoloração (no início ( $x_{04}$ ), a meio ( $x_{14}$ ) e no final ( $x_{24}$ )).

Da figura 4.7 fica patente que, no processo em causa, a cor em solução varia drasticamente em cada passagem pelas resinas. A redução de cor é muito eficiente em cada uma das passagens, não sendo contudo fácil de distinguir qual das fases é mais eficiente.

De modo similar, na tabela 4.9 encontram-se resumidos os valores obtidos pelo teste t-emparelhado.

Tabela 4.9 – Estimativas obtidas na comparação dos valores da cor em solução ao longo do processo de descoloração do licor filtrado ( $N = 80$ ).

Diferenças	$X_{04} - X_{14}$	$X_{24} - X_{14}$	$X_{04} - X_{24}$
$d_{med}$	485	172	659
$s_d$	145	64	170
TV	29,9	24,0	34,6
$p[H_0]$	0,000	0,000	0,000

Da tabela 4.9 é notório a drástica alteração de cor. Em termo absolutos, a primeira passagem reduz o valor em cerca de 485 unidade ICUMSA enquanto a segunda passagem permite reduzir cerca de 172 unidade ICUMSA. A redução da primeira passagem é cerca de 2,8 vezes maior que a da segunda.

No sentido de apurar melhor como foi realizada esta diminuição foi realizado o ajuste polinomial de primeiro grau cujos resultados se encontram sistematizados na tabela 4.10

Tabela 4.10 – Comparação de valores por regressão linear com polinômio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores de cor (ICUMSA) ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	54	30	55,3	0	1,81	0,074
	b1	0,280	0,039	13,9	1	18,57	0,000
1-2	b0	27,3	9,7	35,5	0	2,82	0,006
	b1	0,247	0,035	14,2	1	21,45	0,000
0-2	b0	51	15	28,4	0	3,52	0,001
	b1	0,055	0,019	34,2	1	50,15	0,000

Da tabela 4.10 é perceptível que em todos os casos existe uma componente proporcional muito acentuada que justifica o enorme desvio observado. Verifica-se ainda que a primeira célula é a menos eficiente sendo a segunda aquela que, em termos relativos, permite reduzir mais a cor do licor filtrado.

Se atendermos nos valores das estimativas robustas (741, 261 e 89) verifica-se que a primeira passagem pela resina tem uma eficiência de 64,8 % e a segunda passagem de 66,1 % (um pouco acima da anterior). Olhando ao desempenho global, a eficiência de remoção de cor é de 88,0 % (64,8 % na primeira passagem e 23,3 % na segunda passagem, numa proporção próxima de 3:1, como anteriormente visto).

Na figura 4.8 encontram-se representadas as eficiências do processo em termos de remoção de cor.

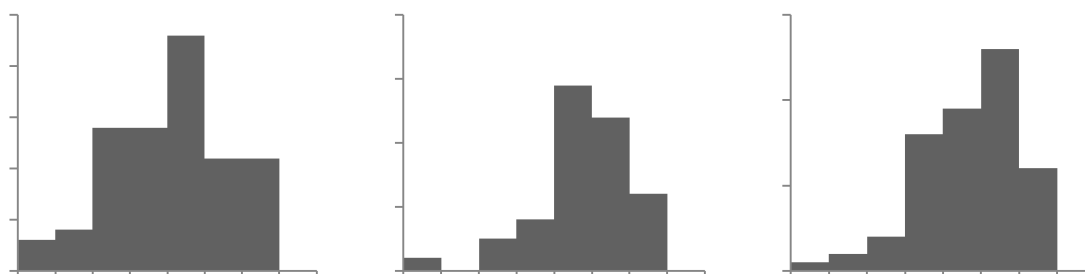


Figura 4.8 – Perspetiva geral da distribuição de valores do rendimento ao longo do processo: na primeira etapa (0 → 1), na segunda etapa (1 → 2), e global (0 → 2).

Da figura 4.8 observa-se que o rendimento de descoloração aparenta ter um aspeto de distribuição normal com alguns valores anómalos, sobretudo no ramo inferior. As suas estimativas robustas são 65,4 [58,0 – 70,2] % para o rendimento da primeira etapa, 64,9 [58,1 – 71,0] % de rendimento na segunda etapa, e 88,1 [84,7 – 90,8] % no rendimento global.

De seguida, em analogia com o estudo realizado para o par 1/3, será abordado o par 6/10. Na tabela 4.11 encontram-se sistematizados os valores obtidos.

Tabela 4.11 - Valores obtidos no estudo da descoloração do licor filtrado.

Amostra	x01	x02	x03	x04	x11	x12	x13	x14	x21	x22	x23	x24	y01 (%)	y12 (%)	y02 (%)
A01	62,9	8,05	0,22	842	61,6	7,76	0,22	160	61,3	7,24	0,23	106	81,0	33,8	87,4
A02	61,4	7,55	0,29	457	62,1	7,66	0,26	252	61,6	7,26	0,27	140	44,9	44,4	69,4
A03	63,6	8,38	0,25	1098	61,9	7,35	0,23	261	62,1	7,11	0,23	120	76,2	54,0	89,1
A04	62,6	8,04	0,20	803	63,2	7,36	0,19	241	62,8	6,92	0,19	110	70,0	54,4	86,3
A05	61,9	7,79	0,22	738	62,2	7,49	0,21	243	62,0	6,99	0,20	102	67,1	58,0	86,2
A06	55,7	7,47	0,15	323	57,1	7,65	0,14	81	56,9	7,04	0,18	41	74,9	49,4	87,3
A07	61,6	8,19	0,15	573	61,6	7,19	0,14	128	62,5	6,94	0,15	77	77,7	39,8	86,6
A08	63,2	8,04	0,14	649	63,2	7,47	0,15	118	63,3	6,99	0,15	72	81,8	39,0	88,9
A09	62,4	8,82	0,18	808	65,1	8,27	0,17	140	65,5	7,41	0,16	74	82,7	47,1	90,8
A10	64,8	8,62	0,19	994	64,4	8,48	0,18	117	63,9	7,88	0,18	76	88,2	35,0	92,4
A11	63,8	8,83	0,25	979	65,9	8,51	0,24	191	66,2	7,16	0,24	71	80,5	62,8	92,7
A12	64,8	8,46	0,25	859	62,9	8,32	0,22	179	65,1	7,91	0,24	79	79,2	55,9	90,8
A13	63,2	8,66	0,21	816	63,3	8,14	0,20	204	62,5	7,79	0,21	106	75,0	48,0	87,0
A14	62,6	8,22	0,17	716	62,2	7,99	0,17	182	62,5	7,66	0,16	88	74,6	51,6	87,7
A15	62,8	8,23	0,20	834	64,0	8,04	0,19	215	64,5	7,60	0,19	78	74,2	63,7	90,6
A16	64,9	9,05	0,16	659	64,3	8,46	0,18	137	63,9	6,93	0,20	103	79,2	24,8	84,4
A17	60,8	8,13	0,20	678	63,1	8,34	0,19	131	61,9	7,91	0,21	117	80,7	10,7	82,7
A18	63,3	8,33	0,23	790	63,3	7,86	0,21	264	63,5	7,40	0,22	122	66,6	53,8	84,6
A19	62,5	8,34	0,19	653	61,9	7,86	0,18	179	63,5	7,29	0,19	96	72,6	46,4	85,3
A20	60,9	8,73	0,22	895	58,4	7,60	0,23	242	55,5	7,18	0,25	139	73,0	42,6	84,5
A21	62,6	8,13	0,17	326	62,5	8,48	0,15	90	62,7	7,56	0,17	33	72,4	63,3	89,9
A22	63,6	9,47	0,20	591	63,1	8,64	0,22	157	62,8	7,86	0,22	72	73,4	54,1	87,8
A23	63,9	9,07	0,20	703	64,6	9,21	0,21	184	64,3	9,05	0,22	72	73,8	60,9	89,8
A24	64,5	8,59	0,19	725	63,4	8,48	0,16	147	63,1	8,46	0,16	55	79,7	62,6	92,4
A25	61,5	8,69	0,17	712	64,2	8,28	0,18	230	63,8	8,19	0,19	88	67,7	61,7	87,6
A26	62,2	7,85	0,18	907	63,0	7,66	0,19	187	64,5	6,74	0,17	148	79,4	20,9	83,7
A27	63,7	8,06	0,25	834	64,0	7,56	0,22	221	63,5	6,95	0,21	120	73,5	45,7	85,6
A28	63,0	8,41	0,20	715	63,4	7,34	0,17	195	63,2	6,88	0,16	100	72,7	48,7	86,0
A29	62,9	8,22	0,20	738	62,0	7,48	0,19	303	62,0	6,95	0,18	94	58,9	69,0	87,3
A30	64,0	8,32	0,20	773	63,7	7,67	0,18	216	63,2	7,17	0,19	94	72,1	56,5	87,8
A31	62,5	8,46	0,25	1059	63,4	8,51	0,24	173	64,7	7,39	0,26	80	83,7	53,8	92,4
A32	62,8	8,06	0,23	1059	60,2	7,91	0,26	288	61,1	7,77	0,28	143	72,8	50,3	86,5
A33	58,7	8,26	0,22	957	55,1	7,41	0,24	263	53,7	7,21	0,25	166	72,5	36,9	82,7
A34	64,9	9,03	0,19	856	62,8	7,79	0,15	187	64,3	7,10	0,18	102	78,2	45,5	88,1
A35	64,6	8,70	0,21	512	62,8	8,68	0,20	215	64,8	7,75	0,20	103	58,0	52,1	79,9
A36	63,6	7,93	0,13	561	63,7	8,52	0,13	88	63,7	7,77	0,14	46	84,3	47,7	91,8
A37	64,4	8,68	0,17	663	65,1	8,03	0,16	153	65,1	7,84	0,17	72	76,9	52,9	89,1

A38	59,4	7,79	0,15	664	59,3	7,68	0,16	154	60,1	7,27	0,17	87	76,8	43,5	86,9
A39	62,9	7,83	0,18	785	63,3	7,54	0,15	196	62,5	7,11	0,15	93	75,0	52,6	88,2
A40	61,5	7,77	0,18	675	62,3	7,50	0,16	178	61,4	6,96	0,17	111	73,6	37,6	83,6
A41	62,4	8,45	0,30	825	62,5	8,46	0,22	177	63,2	7,63	0,20	96	78,5	45,8	88,4
A42	62,9	8,65	0,21	781	62,3	8,32	0,21	172	63,2	7,74	0,21	77	78,0	55,2	90,1
A43	60,9	8,02	0,19	927	62,0	8,30	0,18	185	62,2	7,88	0,19	58	80,0	68,6	93,7
A44	62,0	7,91	0,19	433	61,9	8,00	0,19	235	61,4	7,71	0,19	96	45,7	59,1	77,8
A45	60,2	8,68	0,25	1038	61,2	8,06	0,21	241	61,8	7,68	0,20	98	76,8	59,3	90,6
A46	64,1	8,85	0,21	719	64,4	8,29	0,22	143	64,5	7,23	0,23	68	80,1	52,4	90,5
A47	63,7	8,74	0,18	603	64,4	8,44	0,20	152	63,8	7,91	0,20	63	74,8	58,6	89,6
A48	63,2	8,18	0,20	734	63,9	8,22	0,19	169	63,0	7,85	0,19	66	77,0	60,9	91,0
A49	63,0	8,18	0,21	681	64,9	8,13	0,19	158	64,5	7,82	0,19	121	76,8	23,4	82,2
A50	59,9	8,76	0,19	811	63,2	8,40	0,22	277	63,4	7,94	0,24	113	65,8	59,2	86,1
A51	61,4	8,18	0,18	521	62,6	8,19	0,19	125	62,4	7,18	0,20	51	76,0	59,2	90,2
A52	63,0	9,70	0,23	429	58,1	10,05	0,27	197	58,1	10,21	0,25	132	54,1	33,0	69,2
A53	63,1	9,12	0,25	758	63,4	8,61	0,24	209	61,5	8,70	0,24	84	72,4	59,8	88,9
A54	63,0	8,29	0,20	622	62,2	8,29	0,22	192	62,2	8,25	0,23	100	69,1	47,9	83,9
A55	63,5	8,16	0,20	571	64,0	8,13	0,20	195	60,9	8,15	0,20	85	65,8	56,4	85,1
A56	62,4	8,37	0,25	457	62,3	7,99	0,24	135	60,8	6,92	0,24	64	70,5	52,6	86,0
A57	62,9	8,96	0,23	871	62,9	8,35	0,23	178	63,5	7,38	0,23	97	79,6	45,5	88,9
A58	62,6	8,89	0,20	796	62,3	8,72	0,24	243	63,3	8,37	0,25	82	69,5	66,3	89,7
A59	63,1	8,66	0,21	622	64,2	8,43	0,23	192	62,9	8,31	0,21	76	69,1	60,4	87,8
A60	64,1	7,93	0,20	671	64,9	8,28	0,21	185	63,8	8,04	0,21	65	72,4	64,9	90,3
A61	62,4	8,33	0,19	555	63,0	8,38	0,19	152	62,6	6,95	0,18	63	72,6	58,6	88,6
A62	58,4	7,26	0,26	872	60,2	7,89	0,25	165	61,3	7,52	0,24	52	81,1	68,5	94,0
A63	61,8	7,78	0,18	1016	61,4	7,24	0,21	421	60,1	7,00	0,24	123	58,6	70,8	87,9
A64	60,3	7,81	0,37	869	60,1	7,64	0,39	461	62,2	7,16	0,30	157	47,0	65,9	81,9
A65	61,3	7,93	0,16	810	59,1	7,95	0,19	213	58,7	7,21	0,23	103	73,7	51,6	87,3
A66	64,8	8,10	0,14	650	64,9	8,08	0,17	155	63,8	7,31	0,19	75	76,2	51,6	88,5
A67	60,5	7,88	0,19	824	59,3	7,75	0,19	197	58,8	7,49	0,18	65	76,1	67,0	92,1
A68	60,4	8,04	0,17	758	61,4	7,75	0,20	267	60,7	7,35	0,21	95	64,8	64,4	87,5
A69	61,6	7,88	0,22	916	61,7	7,80	0,24	337	61,1	7,45	0,26	115	63,2	65,9	87,4
A70	62,5	8,06	0,14	815	62,2	7,72	0,15	250	62,4	7,26	0,15	83	69,3	66,8	89,8
A71	63,2	8,67	0,14	830	63,6	8,24	0,15	134	62,5	7,08	0,16	36	83,9	73,1	95,7
A72	60,9	8,70	0,23	880	61,8	8,21	0,24	261	61,5	7,65	0,23	79	70,3	69,7	91,0
A73	63,9	8,16	0,15	712	63,6	8,10	0,16	216	64,4	7,62	0,16	62	69,7	71,3	91,3
A74	63,7	8,88	0,12	792	61,5	7,92	0,15	205	62,6	7,68	0,16	100	74,1	51,2	87,4
A75	61,0	8,68	0,12	713	62,8	8,02	0,14	199	63,2	7,60	0,15	79	72,1	60,3	88,9
A76	64,1	8,83	0,12	745	65,9	8,06	0,13	132	65,4	7,41	0,13	30	82,3	77,3	96,0
A77	64,1	8,87	0,13	681	65,0	8,42	0,14	165	64,7	7,46	0,14	53	75,8	67,9	92,2
A78	63,2	8,79	0,13	779	63,5	8,58	0,14	189	64,7	7,73	0,15	51	75,7	73,0	93,5
A79	63,1	8,09	0,13	893	62,8	8,28	0,14	230	62,6	8,02	0,15	55	74,2	76,1	93,8
A80	62,4	8,03	0,16	873	63,9	8,03	0,16	251	62,9	7,91	0,17	84	71,2	66,5	90,4



Tendo confirmado a ausência de valores e a ausência de falsas variáveis foi realizado um diagnóstico prévio a cada uma delas em termos de histogramação, ver figura 4.9.

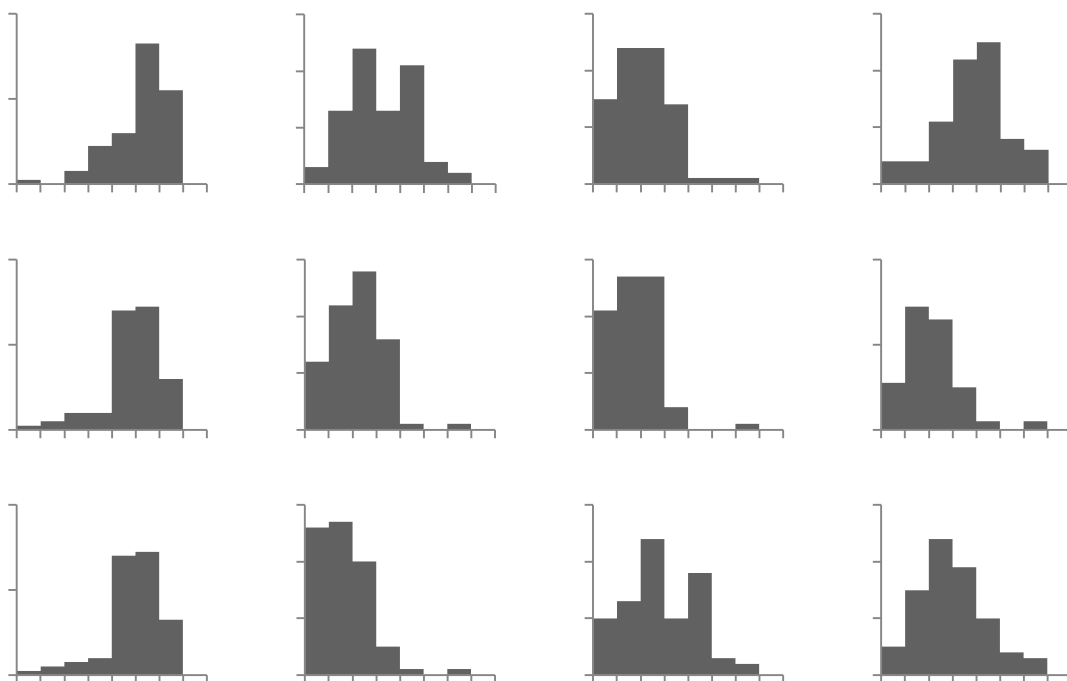


Figura 4.9 – Histogramação das variáveis em estudo. As colunas referem-se às variáveis Brix, pH, Cinzas e Cor, e as linhas são as fases de descoloração (licor filtrado, licor da primeira célula, e licor branco).

Através desta perspectiva, por variável, é patente de que existem algumas situações de valores extremos (outliers) que poderão ser anomalias no processo e, eventualmente, comprometer as estimativas características deste sistema. Para averiguar melhor esta situação, de seguida é representada cada variável ao longo do processo para inspecionar melhor estas anomalias.

Na figura 4.10 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável Brix ( $x_{il}$ ) ao longo do processo.

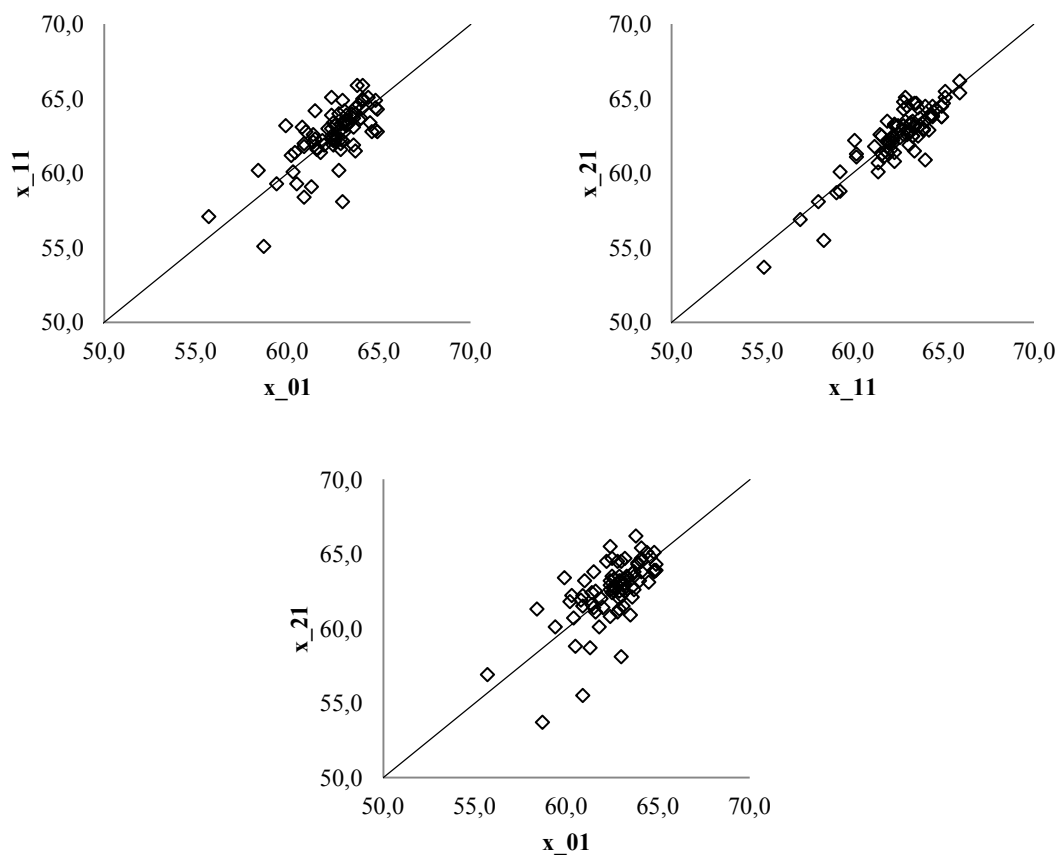


Figura 4.10 – Evolução dos valores referentes ao grau Brix durante o processo de descoloração (no início ( $x_{01}$ ), a meio ( $x_{11}$ ) e no final ( $x_{21}$ )).

Através da fig. 4.10 é perceptível a existência de diversos valores de Brix anómalos. De um modo geral, a distribuição central de valores situa-se próximo dos 64 °Brix, com variação entre 60 e 66 °Brix. Os valores anómalos são, tendencialmente, marginais no extremo inferior. Confrontando com a bissetriz do primeiro quadrante (linha a preto), verifica-se que os valores de Brix mantêm-se ao longo do processo (não sofrem desvios significativos) nas três situações a mediana é 62,90; 62,90 e 62,70 e o intervalo 50 % está compreendido entre 61,60 – 63,60; 61,90 – 63,75 e 61,75 – 63,80, evidenciando a elevada constância deste parâmetro.

No sentido de testar se há mudanças significativas no valor do grau Brix foi implementado o teste t-emparelhado. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Estimativas obtidas na comparação dos valores de Brix ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$x_{01} - x_{11}$	$x_{21} - x_{11}$	$x_{01} - x_{21}$
$d_{med}$	-0,1	0,09	-0,0
$s_d$	1,4	0,98	1,6
TV	0,65	0,78	0,01
$p[H_0]$	0,516	0,439	0,988

De acordo com os valores obtidos verifica-se que existe uma probabilidade muito elevada (98,8 %) para não haver qualquer diferença estatisticamente significativa entre a situação final ( $x_{01}$ ) e a situação final ( $x_{21}$ ).

Analisando a variável pH ( $x_{i2}$ ), da fig. 4.9, observa-se que também surgem alguns eventuais valores de anomalia. Inicialmente, a tendência é para valores anómalos no extremo inferior, e no final do processo a tendência é para valores superiores. Na figura 4.11 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável pH ( $x_{i2}$ ) ao longo do processo.

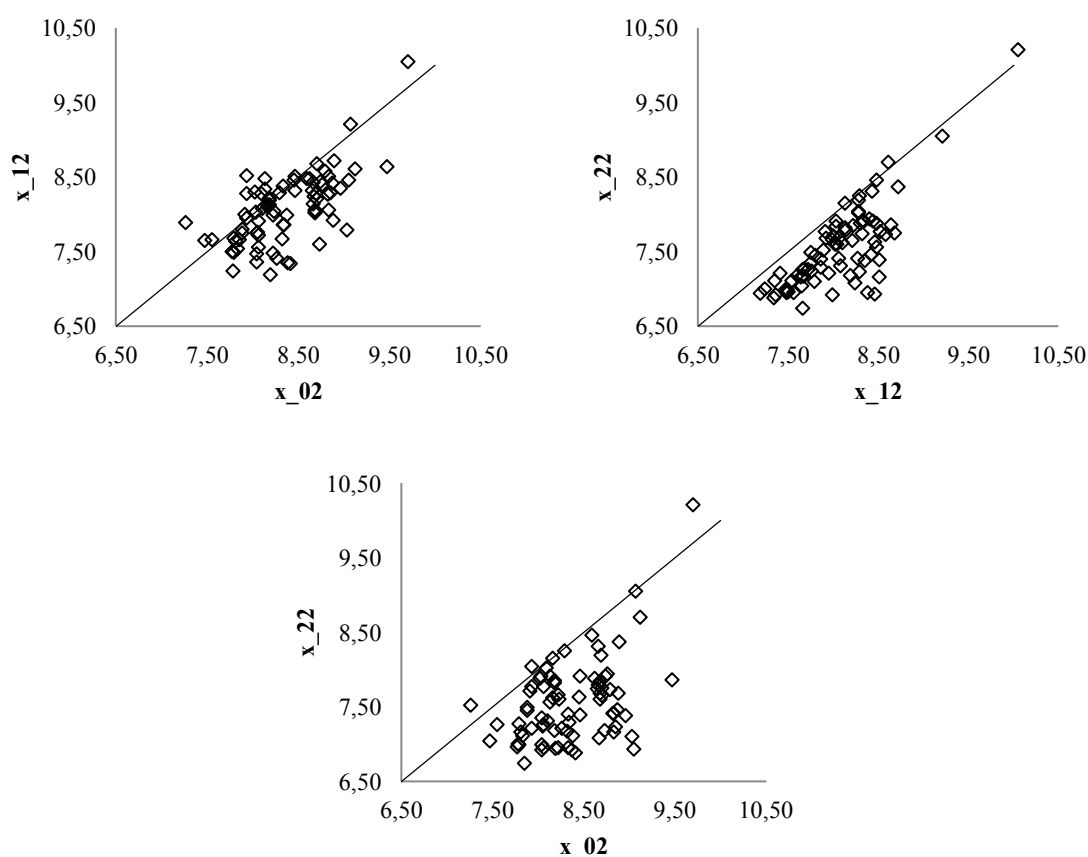


Figura 4.11 – Evolução dos valores referentes ao pH durante o processo de descoloração (no início ( $x_{02}$ ), a meio ( $x_{12}$ ) e no final ( $x_{22}$ )).

Apesar da enorme dispersão nos valores experimentais obtidos, a figura 4.11 mostra que o valor de pH tem tendência para variar ao longo do processo. A passagem do licor pela primeira célula não altera muito os valores de pH. Contudo, já na segunda passagem estes tendem a tornar-se significativamente mais baixos. As medianas obtidas são 8,31; 8,07 e 7,48 à saída da célula de descoloração. O respetivo intervalo de confiança central a 50 % é de 8,04 – 8,69; 7,74 – 8,36 e 7,17 – 7,84, mantendo uma amplitude de variação não muito próxima.

No sentido de procurar obter uma evidência estatística desta alteração foi realizado um teste t-emparelhado nas diferentes situações do processo de descoloração. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Estimativas obtidas na comparação dos valores de pH ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$X_{02} - X_{12}$	$X_{22} - X_{12}$	$X_{02} - X_{22}$
$d_{med}$	0,29	0,52	0,80
$s_d$	0,39	0,34	0,53
TV	6,61	13,62	13,66
p[H0]	0,000	0,000	0,000

Da tabela 4.13 resulta que há fortes evidências estatísticas de que haja uma diferença significativa no valor do pH da solução a tratar em qualquer uma das etapas do processo. As evidências apontam para uma diminuição do pH ao longo do processo de descoloração. Esta observação é compatível com a informação anteriormente avançada através das estimativas robustas (mediana e intervalo interquartil) onde as variações na estimativa central foram -0,23 e -0,60 nas duas fases do processo.

No sentido de evidenciar se esta diferença é constante ou proporcional foi realizado o ajuste polinomial com um polinómio de primeiro grau para evidenciar estas contribuições. Os resultados obtidos neste estudo estão compilados na tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Comparação de valores por regressão linear com polinómio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores de pH ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	2,61	0,74	28,3	0	3,53	0,001
	b1	0,653	0,088	13,5	1	3,92	0,000
1-2	b0	0,03	0,67	2011,8	0	0,05	0,960
	b1	0,932	0,083	8,9	1	0,82	0,412
0-2	b0	2,9	1,0	35,1	0	2,85	0,006
	b1	0,56	0,12	21,7	1	3,64	0,000

A tabela 4.14 sugere que há um desvio sistemático bem pronunciado entre os valores à entrada e à saída da segunda fase do processo. Existe um desvio de ordem constante que é de certo modo atenuado com um desvio proporcional muito significativo, traduzindo-se numa diminuição efetiva dos valores de pH. O mesmo diagnóstico realizado à primeira fase do processo não aparenta evidenciar um grande efeito sistemático. Contudo, no computo global, evidencia-se um efeito sistemático justificado por um desvio sistemático constante ( $b_0 = 2,88$ ) estatisticamente atenuado com um erro proporcional inferior ( $b_1 = 0,559$ ).

Os valores obtidos na tabela 4.14 são concordantes com o que anteriormente foi obtido em 4.13. Ambos os casos concordam na evidência de uma diferença significativa nos valores de pH da solução ao longo do processo de descoloração no sentido da sua diminuição, sendo ainda evidenciado que na segunda fase é a mais drástica.

Observando a variável cinzas ( $x_{i3}$ ), da fig. 4.9, fica patente que também estão presentes valores extremos, tanto a cima como abaixo da distribuição normal. Na figura 4.12 encontram-se as representações bidimensionais da evolução da variável cinzas ( $x_{i3}$ ) ao longo do processo.

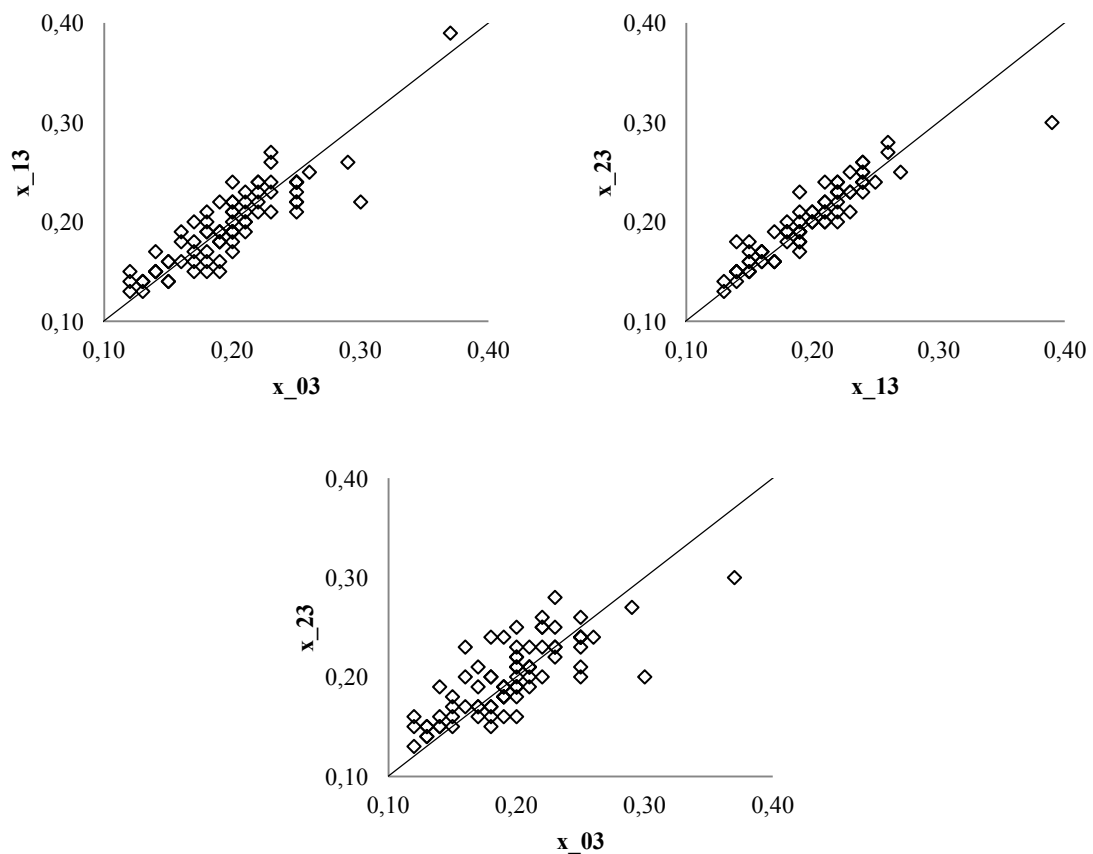


Figura 4.12 – Evolução dos valores referentes às cinzas (%) durante o processo de descoloração (no início ( $x_{03}$ ), a meio ( $x_{13}$ ) e no final ( $x_{23}$ )).

Da figura 4.12 verifica-se que há também uma grande relação no teor de cinzas no início do processo e ao longo do processo, havendo valores elevados que podem ser causados pela carbonatação. Em termos de estimativas robustas, o teor de cinzas mantém-se aproximadamente constante ao longo do processo de descoloração. As medianas são 0,20; 0,19 e 0,20, sendo os respetivos intervalos interquartis (50 % centrado) 0,17 – 0,22; 0,16 – 0,22 e 0,17 – 0,23.

Na tabela 4.15 encontram-se sistematizados os valores referentes à comparação direta através do teste t-emparelhado.

Tabela 4.15 – Estimativas obtidas na comparação dos valores do teor de cinzas ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$X_{03} - X_{13}$	$X_{23} - X_{13}$	$X_{03} - X_{23}$
$d_{med}$	0,000	-0,004	-0,004
$S_d$	0,021	0,016	0,028
TV	0,05	2,19	1,21
p[H0]	0,957	0,032	0,230

Da tabela 4.15 resulta que, em termos de teor de cinzas, parece haver uma alteração significativa e inversa entre a primeira e a segunda fase. Na primeira passagem, o teor de cinzas não sofre alteração enquanto na segunda passagem este aumenta. Este fato sugere que o licor a tratar foi, de certo modo, contaminado por resíduos existentes na segunda célula. No entanto, em termos de computo global, o teor de cinzas foi alterado, já que existe a probabilidade de 23,0 % de este valor ser estatisticamente equivalente ao valor inicial.

No sentido de evidenciar se esta diferença é constante ou proporcional foi realizado o ajuste polinomial com um polinómio de primeiro grau para evidenciar estas contribuições. Os resultados obtidos neste estudo estão compilados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Comparação de valores por regressão linear com polinómio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores do teor de cinzas ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	0,033	0,010	30,6	0	3,27	0,002
	b1	0,831	0,050	6,0	1	3,38	0,001
1-2	b0	0,0387	0,0080	20,2	0	4,94	0,000
	b1	0,819	0,040	4,9	1	4,53	0,000
0-2	b0	0,072	0,012	16,7	0	5,98	0,000
	b1	0,653	0,060	9,1	1	5,81	0,000

Da tabela 4.16 obtém-se a informação de que existem diferenças significativas no teor de cinzas ao longo de todo o processo. Na passagem pela primeira célula, o teor de cinzas aumenta na contribuição constante, mas diminui na contribuição constante havendo uma certa compensação. Na segunda passagem, sofre apenas um significativo aumento constante. No computo global, verifica-se uma alteração constante que por sua vez é atenuada por uma alteração proporcional, não sendo contudo muito evidente a nível global.

Focando a atenção para a quarta variável, a cor (ICUMSA) ( $x_{i4}$ ), a figura 4.9 denuncia a existência de valores extremos sobretudo no limite superior. Em termos de estimativas robustas verifica-se que a mediana decresce com a passagem do licor pelas células. Evolui de 758 para 196 na primeira passagem e depois para 85 com a segunda passagem, sendo os respetivos intervalos interquartis de 662 – 846, 157 – 231 e 70 – 103.

Na figura 4.13 representa-se a evolução da cor entre cada fase do processo de descoloração do licor filtrado.

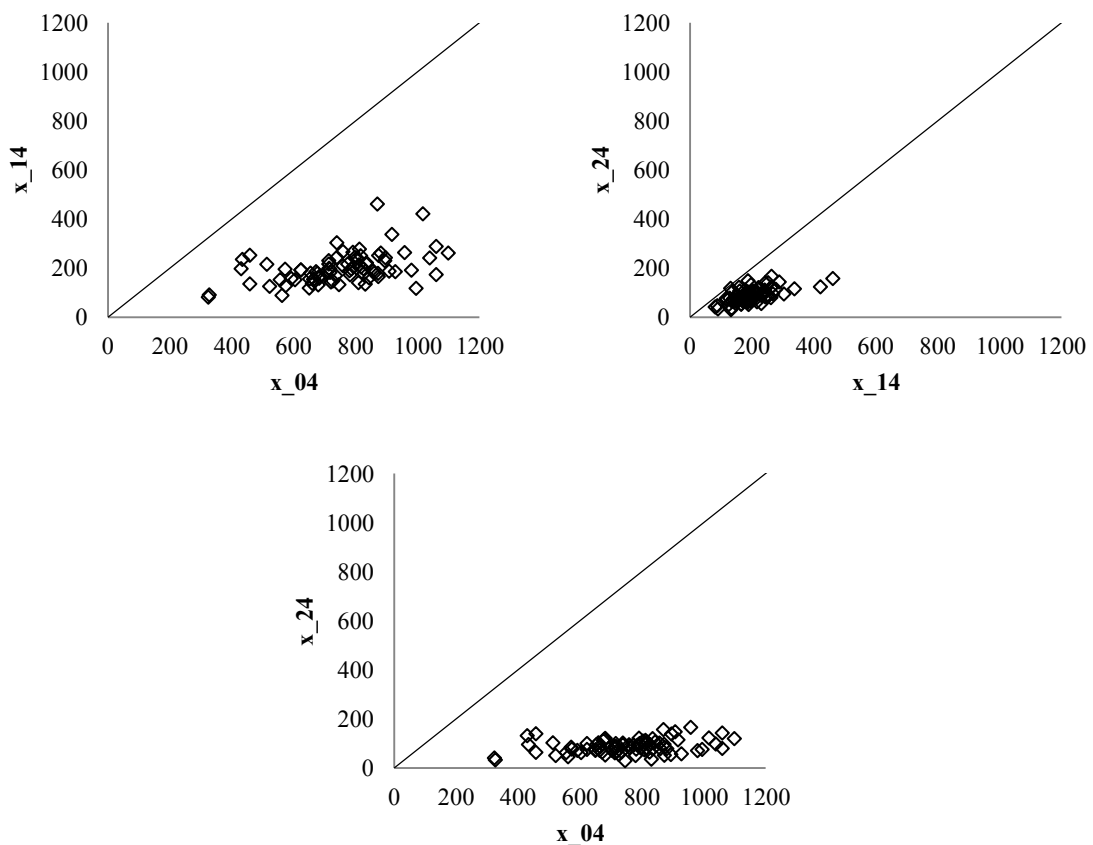


Figura 4.13 – Evolução dos valores referentes à cor (ICUMSA) durante o processo de descoloração (no início ( $x_{04}$ ), a meio ( $x_{14}$ ) e no final ( $x_{24}$ )).

Da figura 4.13 fica patente que, no processo em causa, a cor em solução varia drasticamente em cada passagem pelas resinas. A redução de cor é muito eficiente em cada uma das passagens, não sendo contudo fácil de distinguir qual das fases é mais eficiente.

De modo similar, na tabela 4.17 encontram-se resumidos os valores obtidos pelo teste t-emparelhado.

Tabela 4.17 – Estimativas obtidas na comparação dos valores da cor em solução ao longo do processo de descoloração do licor filtrado (N = 80).

Diferenças	$X_{04} - X_{14}$	$X_{24} - X_{14}$	$X_{04} - X_{24}$
$d_{med}$	542	110	660
$s_d$	153	51	155
TV	31,6	19,2	38,0
p[H0]	0,000	0,000	0,000

Da tabela 4.17 é notório a drástica alteração de cor. Em termo absolutos, a primeira passagem reduz o valor em cerca de 542 unidades ICUMSA enquanto a segunda passagem permite reduzir cerca de 110 unidade ICUMSA. A redução da primeira passagem é cerca de 5,4 vezes maior que a da segunda.

No sentido de apurar melhor como foi realizada esta diminuição foi realizado o ajuste polinomial de primeiro grau cujos resultados se encontram sistematizados na tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Comparação de valores por regressão linear com polinómio de primeiro grau para evidenciar o tipo de causa na diferença de valores de cor ao longo do processo de descoloração.

Fases	Parâmetros	Valor	StdErr	%RSE	Ref.	TV	p[H0]
0-1	b0	62	30	48,9	0	2,05	0,044
	b1	0,182	0,040	21,7	1	20,68	0,000
1-2	b0	32,9	8,3	25,2	0	3,97	0,000
	b1	0,278	0,040	14,3	1	18,11	0,000
0-2	b0	47	15	30,9	0	3,24	0,002
	b1	0,055	0,019	34,7	1	49,67	0,000

Da tabela 4.18 é perceptível que em todos os casos existe uma componente proporcional muito acentuada que justifica o enorme desvio observado. Verifica-se ainda que a primeira célula é a mais eficiente sendo aquela que, em termos relativos, permite reduzir mais a cor do licor filtrado.

Se atendermos nos valores das estimativas robustas (758, 190 e 85) verifica-se que a primeira passagem pela resina tem uma eficiência de 74,9% e a segunda passagem de 55,5 %. Olhando ao desempenho global, a eficiência de remoção de cor é de 88,9 % (74,9 % na primeira passagem e 13,9 % na segunda passagem, numa proporção próxima de 5:1, como anteriormente visto).



Na figura 4.14 encontram-se representadas as eficiências do processo em termos de remoção de cor.

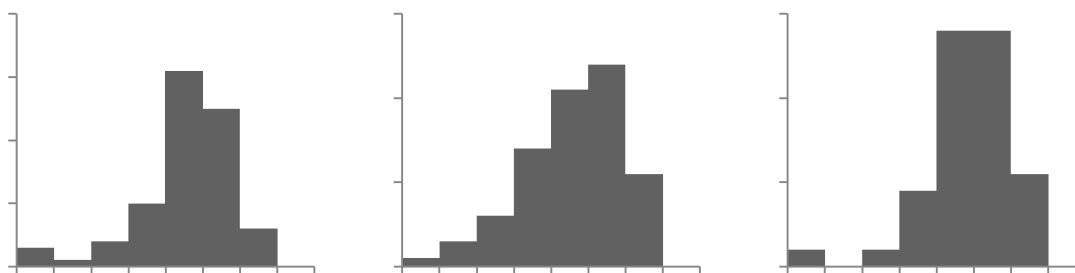


Figura 4.14 – Perspetiva geral da distribuição de valores do rendimento ao longo do processo: na primeira etapa (0 → 1), na segunda etapa (1 → 2), e global (0 → 2).

Da figura 4.14 observa-se que o rendimento de descoloração aparenta ter um aspeto de distribuição normal com alguns valores anómalos, sobretudo no ramo inferior. As suas estimativas robustas são 74,2 [70,3 – 78] % para o rendimento da primeira etapa, 54,8 [47,6 – 63,4] % de rendimento na segunda etapa, e 88,1 [86,2 – 90,5] % no rendimento global.

## 4.2. Análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria

No decorrer do projeto realizado, a análise do grau de hidrólise da sacarose na refinaria teve dois objetivos. Em primeiro lugar, teve o objetivo de se realizar uma comparação de dois métodos de modo a minimizar os custos de análise. O segundo objetivo foi a realização de um relatório mensal a ser reportado para um grupo de clientes pertencentes ao grupo económico da ASR.

### 4.2.1. Comparação de dois métodos de análise da percentagem de invertidos

Para o estudo da comparação dos dois métodos de análise da percentagem de invertidos foram recolhidas amostras diárias de determinados pontos do processo de refinação, nomeadamente, xarope de afinação, xarope de dissolução, licor bruto, licor filtrado, e licor branco. Depois de realizada a amostragem procedeu-se à sua análise. A tabela 4.19 reúne os valores diários da percentagem de invertidos nas diferentes amostras do processo durante o período de tempo de 15 de Novembro de 2011 a 23 de Março de 2012.

Tabela 4.19 – Valores diários da percentagem de invertidos das seguintes amostras: xarope afinação (Afí.), xarope de dissolução (A+A1), licor bruto (Bto.), licor filtrado (F1.), e licor branco (Bra.).

Data	Enzimático					Tradicional				
	Afí.	A+A1	Bto.	F1.	Bra.	Afí.	A+A1	Bto.	F1.	Bra.
15-Nov	-	-	0,21	0,26	0,17	-	-	0,22	0,19	0,23
16-Nov	3,10	0,28	0,23	0,19	0,24	2,70	0,30	0,21	0,14	0,18
17-Nov	2,21	0,61	0,23	0,20	0,22	1,91	0,21	0,21	0,18	0,11
18-Nov	3,07	0,68	0,24	0,24	0,23	2,56	0,53	0,20	0,23	0,19
19-Nov	-	-	0,32	0,21	0,21	-	-	0,32	0,21	0,28
21-Nov	2,92	0,33	0,30	0,34	0,34	2,47	0,30	0,20	0,20	0,22
22-Nov	3,09	0,23	0,24	0,32	0,33	2,37	0,13	0,20	0,22	0,24
23-Nov	1,82	0,78	0,26	0,23	0,25	1,87	0,62	0,18	0,23	0,18
24-Nov	2,92	0,16	0,23	0,19	0,18	1,80	0,13	0,10	0,11	0,12
25-Nov	3,11	1,12	0,18	0,22	0,18	2,40	0,79	0,15	0,16	0,14
26-Nov	-	-	0,24	0,27	0,19	-	-	0,19	0,17	0,09
28-Nov	-	-	0,21	0,24	0,28	-	-	0,22	0,40	0,22
29-Nov	4,11	0,21	0,26	0,21	0,20	3,75	0,18	0,18	0,19	0,10
30-Nov	3,20	0,28	0,22	0,21	0,16	3,77	0,17	0,18	0,19	0,19
1-Dez	-	-	0,22	0,19	0,24	-	-	0,13	0,19	0,22
2-Dez	2,97	0,25	0,27	0,20	0,28	1,75	0,20	0,20	0,19	0,19
3-Dez	-	-	0,23	0,17	0,21	-	-	0,20	0,18	0,19
13-Dez	-	-	0,24	0,17	0,18	-	-	0,15	0,14	0,17
14-Dez	-	-	0,22	0,25	0,22	-	-	0,16	0,15	0,16
15-Dez	5,62	0,20	0,21	0,23	0,21	3,85	0,17	0,12	0,12	0,12
16-Dez	3,37	0,40	0,18	0,28	0,18	2,30	0,16	0,11	0,14	0,10
17-Dez	-	-	0,19	0,18	0,19	-	-	0,10	0,10	0,12
19-Dez	2,01	0,17	0,15	0,11	0,14	1,32	0,11	0,08	0,08	0,08
20-Dez	4,57	0,17	0,29	0,25	0,26	1,19	0,14	0,14	0,13	0,12
21-Dez	3,76	0,13	-	-	-	2,18	0,05	-	-	-
22-Dez	-	-	0,27	0,20	0,39	-	-	0,20	0,20	0,21
23-Dez	-	-	0,22	0,22	0,20	-	-	0,20	0,23	0,17
24-Dez	-	-	0,25	0,25	0,26	-	-	0,21	0,18	0,26
27-Dez	-	-	0,25	0,24	0,25	-	-	0,23	0,14	0,21
28-Dez	2,86	0,17	0,17	0,16	0,17	3,13	0,14	0,19	0,15	0,16
29-Dez	4,25	0,23	0,23	0,23	0,22	4,27	0,19	0,19	0,16	0,16
30-Dez	4,00	0,20	0,18	0,22	0,22	3,14	0,18	0,15	0,16	0,20
31-Dez	-	-	0,19	0,17	0,21	-	-	0,22	0,15	0,17
2-Jan	2,94	-	0,18	0,20	0,17	3,06	-	0,16	0,17	0,16
3-Jan	3,33	0,21	0,16	0,12	0,11	2,78	0,16	0,18	0,12	0,18
4-Jan	4,98	0,29	-	-	-	5,12	0,22	-	-	-
12-Jan	-	-	0,20	0,24	0,18	-	-	0,15	0,21	0,14
13-Jan	3,11	0,19	-	-	-	3,21	0,14	-	-	-
9-Fev	-	-	0,17	0,14	0,17	-	-	0,18	0,20	0,16
10-Fev	2,11	0,36	0,18	0,13	0,17	3,17	0,23	0,20	0,18	0,17
11-Fev	-	-	0,22	0,23	0,13	-	-	0,23	0,25	0,12
13-Fev	2,87	0,16	0,24	0,24	0,16	3,21	0,19	0,16	0,15	0,19
14-Fev	2,93	0,24	0,22	0,18	0,16	2,40	0,15	0,12	0,10	0,11
15-Fev	2,89	0,49	0,14	0,16	0,10	4,22	0,30	0,13	0,15	0,11
16-Fev	2,34	0,68	0,18	0,16	0,15	1,71	0,31	0,13	0,13	0,11
17-Fev	3,00	0,21	-	-	-	1,99	0,23	-	-	-
21-Fev	-	-	0,31	0,28	0,27	-	-	0,26	0,24	0,22
22-Fev	3,42	0,20	0,27	0,22	0,22	2,82	0,21	0,26	0,20	0,21
23-Fev	2,92	0,26	-	-	-	2,99	0,21	-	-	-
14-Mar	3,34	0,41	0,17	0,15	0,13	-	-	0,22	0,21	0,17

15-Mar	3,75	0,17	0,17	0,16	0,18	2,83	0,16	0,14	0,12	0,11
16-Mar	4,01	0,34	0,22	0,23	0,22	3,70	0,23	0,21	0,15	0,16
17-Mar	-	-	0,17	0,23	0,19	-	-	0,16	0,12	0,15
19-Mar	3,15	0,34	0,22	0,22	0,24	2,43	0,14	0,13	0,16	0,16
20-Mar	2,99	0,18	0,20	0,17	0,15	2,70	0,10	0,17	0,11	0,22
21-Mar	2,52	0,26	0,20	0,13	0,12	3,16	0,27	0,19	0,20	0,20
22-Mar	2,63	0,22	0,21	0,15	0,15	3,19	0,19	0,19	0,12	0,12
23-Mar	-	-	0,26	0,20	0,13	-	-	0,22	0,24	0,15

A comparação dos métodos foi abordada por duas vias. Uma primeira através da média da percentagem de invertidos dos diferentes licores. Uma segunda abordagem foi a comparação realizada através da percentagem de invertidos em cada licor.

No sentido de testar se há diferenças significativas entre os dois métodos foi implementado o teste t-emparelhado. Considerando a diferença direta entre os métodos em causa ao longo de todos os ensaios ( $N = 232$ ), obteve-se um valor médio de 0,11 ( $\pm 0,37$ ) o que corresponde a  $TV = 4,41$ , correspondendo a um valor de prova de  $p[H_0] = 0,000$ .

De acordo com os valores apresentados verifica-se que, a um grau de confiança de 99%, o valor de teste (TV) é superior ao valor de t crítico, logo a hipótese nula é rejeitada. Esta conclusão é consolidada com o valor da probabilidade de aceitação da hipótese nula. Deste modo verifica-se que os métodos não são estatisticamente iguais, isto é, apresentam um erro sistemático. Para averiguar a existência de erro sistemático constante e/ou proporcional foi realizado o ajuste polinomial de primeiro grau para evidenciar as contribuições do erros sistemático.

De acordo com os valores anteriores verifica-se que, quanto à existência de erro sistemático constante, a probabilidade de aceitação da hipótese nula é aceite, e, quanto à existência de erro sistemático proporcional, é rejeitada. Sendo assim, a comparação dos métodos apresentam erros sistemáticos proporcionais. Deste modo, procedeu-se à estimativa do erro sistemático proporcional. Deste ajuste polinomial resultaram as estimativas de 0,003 ( $\pm 0,025$ ) para a ordenada na origem e 0,846 ( $\pm 0,018$ ) para o declive.

Após estimativa do erro sistemático proporcional verifica-se que o método desenvolvido pelo Instituto de Berlim fornece valores  $0,846 \pm 0,018$  vezes menores que o método da tecnologia enzimática. O gráfico seguinte, ver figura 4.15, representa os valores obtidos bem como toda a informação concluída anteriormente.

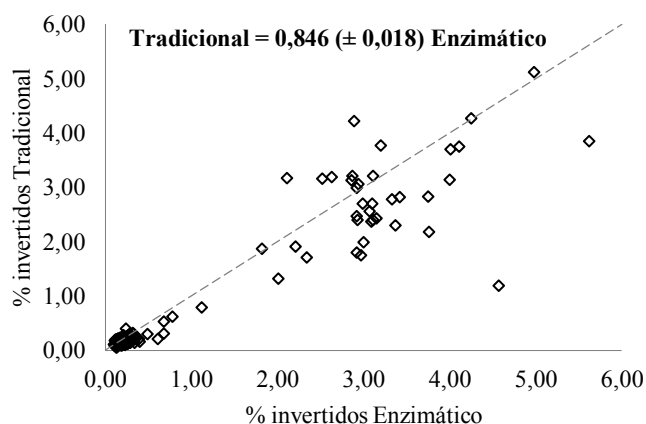


Figura 4.15 – Comparação dos métodos da determinação da percentagem de invertidos.

No sentido de comparar as contribuições de cada licor no erro sistemático dos métodos foi implementado o teste t-emparelhado sobre os valores diários de cada método para cada licor. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Estimativas obtidas na comparação dos valores da percentagem de invertidos para cada licor.

Diferenças	Afi.	A+A1	Bto.	F1.	Bra.
N	37	36	53	53	53
$x_{med}$	0,42	0,09	0,039	0,035	0,036
$s_x$	0,84	0,11	0,042	0,057	0,055
TV	3,00	5,13	6,83	4,42	4,73
p[H0]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

De acordo com os valores apresentados verifica-se que, a um grau de confiança de 99%, o valor de teste (TV), para todos os licores, é superior ao valor de t crítico, logo a hipótese nula é rejeitada. Esta conclusão é consolidada com o valor da probabilidade de aceitação da hipótese nula. Esta informação reforça o que foi dito anteriormente (os métodos não conduzem a resultados estatisticamente iguais).

Para averiguar a contribuição constante e/ou proporcional de cada licor foi realizado o ajuste polinomial de primeiro grau. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Estimativas obtidas na comparação dos valores da percentagem de invertidos com os parâmetros de referência (0 e 1).

	Afi.	A+A1	Bto.	F1.	Bra.
$b_0$	1,15	0,033	0,052	0,096	0,093
StdErr ( $b_0$ )	0,53	0,020	0,029	0,030	0,021
TV ( $b_0 = 0$ )	2,18	1,66	1,77	3,15	4,44
p[H0] ( $b_0 = 0$ )	0,036	0,107	0,082	0,003	0,000
$b_1$	0,51	0,608	0,58	0,37	0,37
StdErr ( $b_1$ )	0,16	0,053	0,13	0,14	0,10
TV ( $b_1 = 1$ )	3,05	7,36	3,16	4,40	6,39
p[H0] ( $b_1 = 1$ )	0,004	0,000	0,003	0,000	0,000

De acordo com os valores anteriores verifica-se que, quanto à existência de erro sistemático constante, a probabilidade de aceitação da hipótese nula é aceite apenas para o xarope de dissolução (A + A1). Quanto à existência de erro sistemático proporcional, a probabilidade de aceitação da hipótese nula é rejeitada para todos os licores. Sendo assim, o licor bruto, filtrado, branco e afinação apresentam erro sistemático constante e proporcional, enquanto o xarope de dissolução apresenta apenas erro sistemático proporcional. Deste modo, procedeu-se à estimativa dos erros sistemáticos constante e proporcional.

Da análise anterior, conclui-se que os métodos não conduzem a resultados estatisticamente equivalentes, apresentando erros sistemáticos constante e proporcional. Após estimativa desses erros, através de regressão linear, verifica-se que o método desenvolvido pelo Instituto de Berlim fornece valores menores que o método enzimático. A figura 4.16 representa os valores obtidos bem como toda a informação concluída anteriormente.

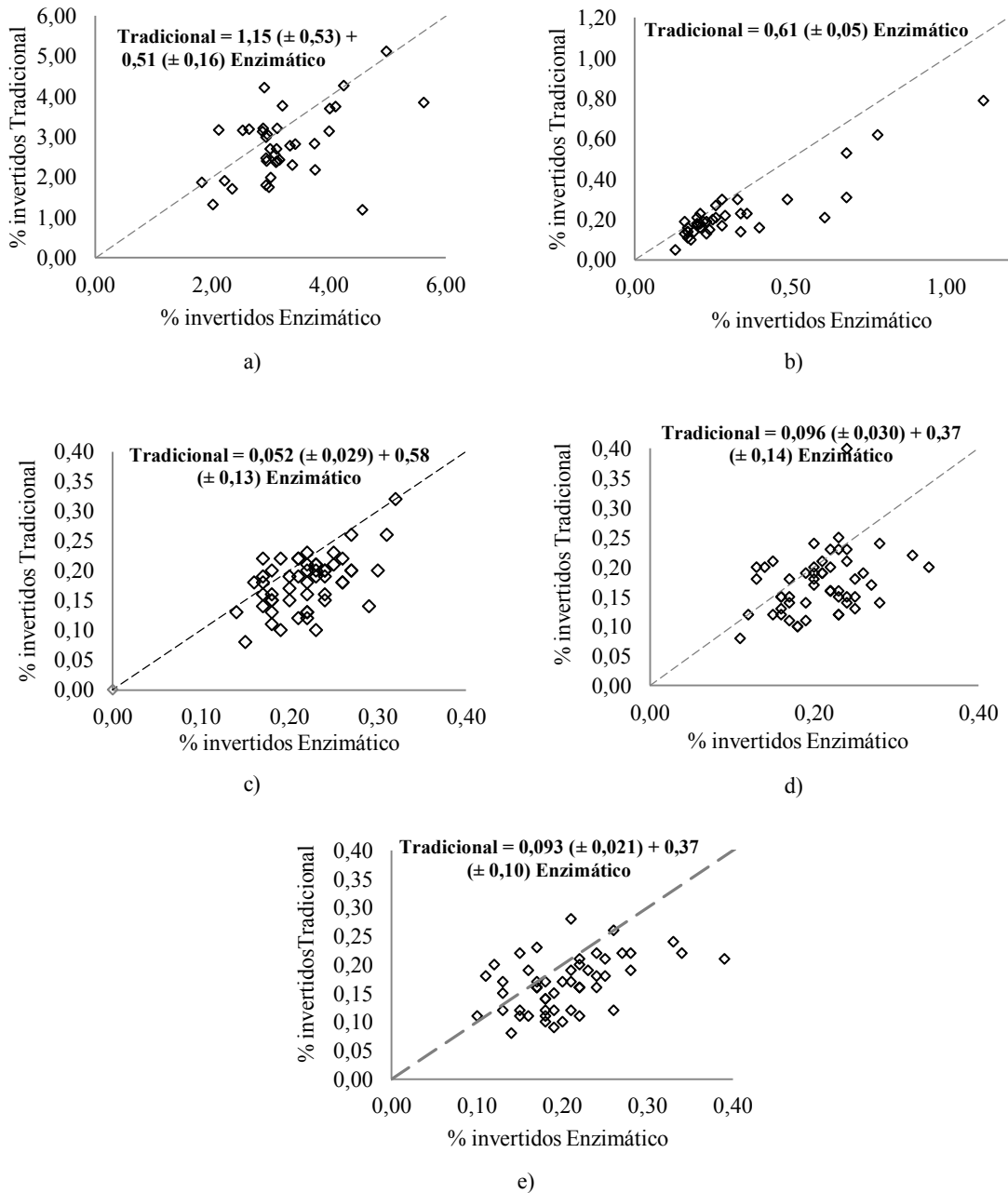


Figura 4.16 – Comparação dos métodos da determinação da percentagem de invertidos (método tradicional vs. método enzimático).

#### 4.2.2. Sidul Technical Report

Para o estudo da análise mensal da quebre química da refinaria foram recolhidas amostras diárias de determinados pontos do processo de refinação, nomeadamente, xarope de afinação, xarope de dissolução, licor bruto, licor carbonatado, licor filtrado, licor branco, licor concentrado, xarope granulado, água doce da dissolução e água doce do melter. Depois de realizada a amostragem procedeu-se à sua análise. A análise destas amostras restringiu-se apenas à percentagem de invertidos e a percentagem de cinzas estimadas por condutimetria.

A tabela 4.22 reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do xarope de afinação, durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 5 de Junho de 2012.

Tabela 4.22 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do xarope de afinação.

Xarope de afinação								
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
16-Dez	3,37	4,00	03-Fev	3,63	3,40	19-Abr	2,77	2,47
19-Dez	2,01	2,30	07-Fev	2,94	2,80	20-Abr	3,62	2,80
20-Dez	4,57	4,00	08-Fev	2,69	2,87	26-Abr	3,12	2,80
21-Dez	3,76	3,60	10-Fev	2,11	2,72	27-Abr	4,38	2,87
28-Dez	2,86	2,53	13-Fev	2,87	2,40	02-Mai	3,79	2,70
29-Dez	4,25	3,63	14-Fev	2,93	3,07	03-Mai	3,89	2,67
30-Dez	4,00	3,87	15-Fev	2,86	3,27	04-Mai	3,59	2,87
02-Jan	2,94	2,80	16-Fev	2,34	3,00	07-Mai	3,41	2,80
03-Jan	3,33	2,87	17-Fev	2,30	2,43	08-Mai	2,71	2,73
04-Jan	4,98	4,17	22-Fev	3,42	3,00	09-Mai	2,99	2,67
05-Jan	3,96	3,83	23-Fev	2,92	3,00	10-Mai	2,91	3,27
09-Jan	2,67	2,50	27-Fev	2,19	2,00	11-Mai	2,52	3,47
11-Jan	3,98	3,40	28-Fev	1,64	2,67	24-Mai	3,55	2,43
13-Jan	3,11	3,13	29-Fev	1,87	2,60	25-Mai	5,14	3,00
17-Jan	2,40	2,27	02-Mar	2,46	3,20	28-Mai	3,44	2,50
19-Jan	3,33	3,60	09-Abr	1,96	1,70	29-Mai	4,85	2,93
20-Jan	3,40	3,47	10-Abr	1,52	1,57	30-Mai	2,04	2,67
25-Jan	2,58	2,60	11-Abr	2,60	1,67	31-Mai	3,07	3,07
27-Jan	3,23	3,20	17-Abr	2,15	2,47	01-Jun	2,35	3,13
01-Fev	3,13	2,73	18-Abr	2,68	2,80	05-Jun	4,12	2,73

Como em situações de controlo, o processo deve apresentar uma distribuição normal, iniciou-se o estudo com a histogramação dos dados obtidos na tabela 4.23. Os histogramas são apresentados na figura 4.17.

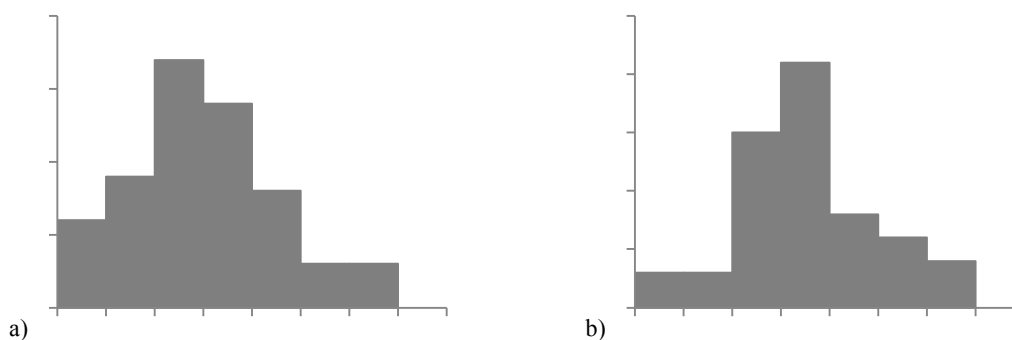


Figura 4.17 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a) e cinzas estimadas por condutimetria (b) do xarope de afinação.

Da figura 4.17 tem-se a informação que o perfil apresentado em ambas as figuras se assemelha a uma distribuição normal. De seguida foram calculadas as estimativas populacionais do xarope de afinação que estão reunidas na tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Estimativas populacionais das variáveis do xarope de afinação.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
INV	60	3,10	2,97	0,82	0,43	2,93
ASH	60	2,90	2,80	0,55	0,07	3,46

Da tabela 4.23 verifica-se que a estimativa central paramétrica (média) é concordante com a estimativa robusta (mediana) já que apresenta desvios inferiores a 5 % (4,67 % e 3,40 %, respetivamente) sugerindo que não existem valores discrepantes. Em qualquer dos casos as estimativas da assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,590$ ) e a curtose ( $m_{c(z;4)} = 1.806 - 3.997$ ) encontram-se dentro dos limites considerados para valores esperados para uma distribuição normal, havendo por isso evidências de que se tratam de distribuições normais.

Para construir uma carta de controlo de posições (X-Chart) e necessário ter informação sobre a dispersão aleatória (repetibilidade) e por isso devem ser registados valores nessas condições (réplicas  $m > 1$ ). No caso de não haver réplicas ( $m = 1$ ), a estimativa da repetibilidade não pode ser feita por via direta, pelo que a melhor maneira de estimar a contribuição aleatória é através das diferenças sucessivas (amplitudes inter diárias). Os resultados obtidos estão reunidos na tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Estimativa das amplitudes através de ensaios sucessivos.

N	Ri <sub>(INV)</sub>	Ri <sub>(ASH)</sub>	N	Ri <sub>(INV)</sub>	Ri <sub>(ASH)</sub>	N	Ri <sub>(INV)</sub>	Ri <sub>(ASH)</sub>
1			21	0,50	0,67	41	0,09	0,33
2	1,36	1,70	22	0,69	0,60	42	0,85	0,33
3	2,56	1,70	23	0,25	0,07	43	0,50	0,00
4	0,81	0,40	24	0,58	0,15	44	1,26	0,07
5	0,90	1,07	25	0,76	0,32	45	0,59	0,17
6	1,39	1,10	26	0,06	0,67	46	0,10	0,03
7	0,25	0,24	27	0,07	0,20	47	0,30	0,20
8	1,06	1,07	28	0,52	0,27	48	0,18	0,07
9	0,39	0,07	29	0,04	0,57	49	0,70	0,07
10	1,65	1,30	30	1,12	0,57	50	0,28	0,06
11	1,02	0,34	31	0,50	0,00	51	0,08	0,60
12	1,29	1,33	32	0,73	1,00	52	0,39	0,20
13	1,31	0,90	33	0,55	0,67	53	1,03	1,04
14	0,87	0,27	34	0,23	0,07	54	1,59	0,57
15	0,71	0,86	35	0,59	0,60	55	1,70	0,50
16	0,93	1,33	36	0,50	1,50	56	1,41	0,43
17	0,07	0,13	37	0,44	0,13	57	2,81	0,26
18	0,82	0,87	38	1,08	0,10	58	1,03	0,40
19	0,65	0,60	39	0,45	0,80	59	0,72	0,06
20	0,10	0,47	40	0,53	0,33	60	1,77	0,40



Para avaliar a estimativa da dispersão, através das amplitudes, começa-se por representar a carta das amplitudes consecutivas para realizar um diagnóstico prévio. O valor médio obtido foi 0,77 para os invertidos e 0,52 para as cinzas (ver tabela 4.25).

Tabela 4.25 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes.

Variáveis	N	$C_R$	$UWL_R$	$UCL_R$
INV	60	0,77	1,95	2,53
ASH	60	0,52	1,31	1,71

Para o diagnóstico inicial da dispersão, foram representadas as cartas de controlo das amplitudes para verificar a existência ou não existência de não conformidades (ver figura 4.18).

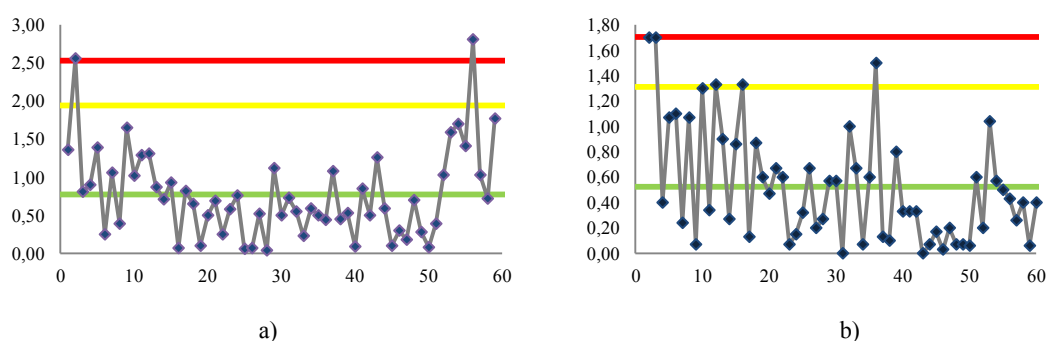


Figura 4.18 – Cartas de controlo das amplitudes (R-Chart) para a percentagem de invertido (a) e de cinzas estimadas por condutimetria (b).

Da análise da figura 4.18 verifica-se a existência de dois valores discrepantes, no caso dos invertidos. O mesmo não se verifica no caso das cinzas estimadas por condutimetria. Recorrendo ao historial associado ao processo verificou-se que estes dois valores anómalos de invertidos estavam relacionados com o fato de, nesses instantes, ter ocorrido uma mudança de rama de açúcar pelo que estes valores anómalos detetados foram descartados da população de valores a utilizar para a estimativa da amplitude média. O primeiro valor discrepante verifica-se, pois estava a entrar rama proveniente do Brasil (“Jupiter Ace”) e houve mudança para uma rama proveniente da Guiana (“Beauforte”). Os valores dos invertidos da rama guianense são mais elevados, pois apresenta 6400 UI de cor, enquanto a brasileira apresenta 1533 UI de cor. Este elevado valor deve-se ao fato da rama não ter sido bem lavada, tendo melaço agarrado aos cristais de sacarose o que se traduz num aumento de invertidos. O segundo valor discrepante é uma não conformidade, pois a rama que estava a entrar era oriunda da Guatemala (“Navision Trader”) que apresenta 3064 UI de cor. A mudança de rama foi para a rama proveniente do Brasil (“Jupiter Ace”). Apesar de apresentar um cor mais baixa, como estava armazenada a algum tempo promovendo assim um aumento de invertidos presentes na rama. Como estas duas não conformidades resultam de uma mudança de rama deve-se proceder à sua remoção e reprocessar toda a informação. Após a remoção destes dois valores discrepantes, foi necessário

reprocessar os dados obtidos de modo a não se verificar não conformidades. Obteve-se os seguintes resultados (ver tabela 4.26 e figura 4.19)

Tabela 4.26 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes após remoção de valores discrepantes.

Variáveis	N	$C_R$	$UWL_R$	$UCL_R$
INV	58	0,71	1,78	2,31

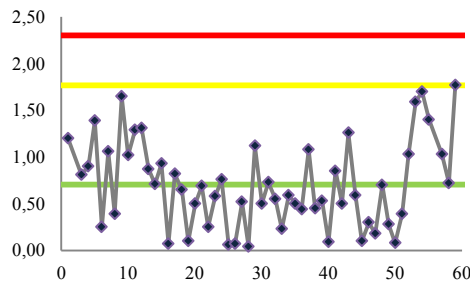


Figura 4.19 – Carta de controlo das amplitudes após remoção dos valores discrepantes.

Após a remoção de valores discrepantes, importa agora verificar se, em cada caso, os valores obtidos apresentam evidências de alterações significativas ou não através do diagnóstico de anomalias em cada um dos diagnósticos. Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.20.

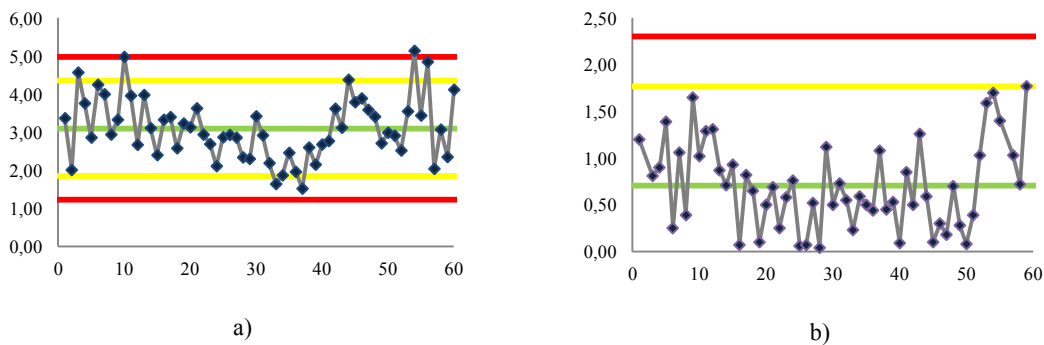


Figura 4.20 – Cartas de controlo referentes à variável INV no xarope de afinação: a) X-Chart e b) R-Chart.

Relativamente à carta posicional (X-Chart), verifica-se a existência das seguintes anomalias: um valor acima da linha de ação (ponto 54) e oito valores consecutivos do mesmo lado da faixa central (do ponto 22 a 29). Relativamente à carta de dispersão não se verifica qualquer tipo de anomalias.

Em relação às cinzas estimadas por condutimetria, como não se verificou a existência de valores discrepantes, na figura 4.21 estão representadas as cartas de controlo relativas à variável ASH no xarope de afinação.

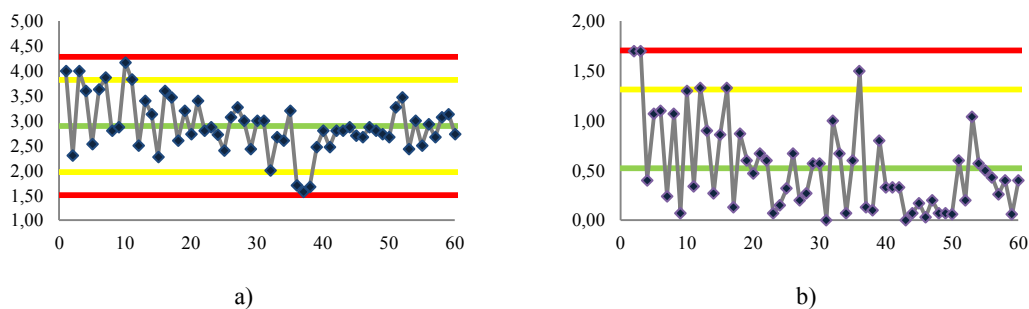


Figura 4.21 – Cartas de controlo referentes à variável ASH no xarope de afinação: a) X-Chart e b) R-Chart.

Da análise da carta de controlo posicional (X-Chart) verifica-se que a seguinte anomalia: dez ou onze valores do mesmo lado da linha central (do ponto 39 ao ponto 50). Relativamente à carta de controlo de dispersão (R-Chart) verifica-se a seguinte anomalia: sete ou mais valores sucessivos abaixo da linha central (do ponto 40 ao ponto 50).

A tabela 4.27 reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria da água doce 109, durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 6 de Junho de 2012. Esta água doce provém do melter, sendo principalmente a água que resulta da lavagem da rama.

Tabela 4.27 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) da água doce 109.

Água doce 109											
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
16-Dez	0,21	0,14	08-Fev	0,15	0,18	19-Mar	0,33	0,22	09-Mai	0,19	0,18
19-Dez	0,17	0,08	10-Fev	0,15	0,23	20-Mar	0,18	0,19	10-Mai	0,17	0,31
20-Dez	0,27	0,37	13-Fev	0,26	0,13	21-Mar	0,21	0,17	11-Mai	0,15	0,15
21-Dez	0,18	0,22	14-Fev	0,19	0,21	22-Mar	0,18	0,18	14-Mai	0,53	0,26
27-Dez	0,66	0,17	15-Fev	0,16	0,2	26-Mar	0,69	0,15	15-Mai	0,16	0,16
28-Dez	0,18	0,17	16-Fev	0,26	0,22	03-Abr	0,22	0,22	16-Mai	0,2	0,21
29-Dez	0,25	0,24	17-Fev	0,19	0,14	04-Abr	0,14	0,22	17-Mai	0,12	0,26
30-Dez	0,22	0,18	22-Fev	0,28	0,2	05-Abr	0,17	0,31	18-Mai	0,2	0,17
02-Jan	0,51	0,23	23-Fev	0,2	0,18	09-Abr	0,24	0,06	21-Mai	0,33	0,14
03-Jan	0,14	0,09	27-Fev	0,18	0,28	10-Abr	0,18	0,18	22-Mai	0,31	0,28
04-Jan	0,3	0,38	28-Fev	0,21	0,18	11-Abr	0,19	0,06	23-Mai	0,25	0,12
09-Jan	0,15	0,13	29-Fev	0,17	0,25	17-Abr	0,12	0,28	24-Mai	0,36	0,24
11-Jan	0,22	0,15	02-Mar	0,18	0,25	18-Abr	0,18	0,16	25-Mai	0,12	0,23
13-Jan	0,18	0,31	06-Mar	0,27	0,18	19-Abr	0,13	0,15	28-Mai	0,18	0,12
17-Jan	0,19	0,11	07-Mar	0,15	0,15	20-Abr	0,13	0,29	29-Mai	0,16	0,16
19-Jan	0,24	0,19	08-Mar	0,24	0,13	26-Abr	0,17	0,15	30-Mai	0,22	0,04
20-Jan	0,25	0,32	09-Mar	0,17	0,23	27-Abr	0,18	0,14	31-Mai	0,2	0,2
25-Jan	0,14	0,2	12-Mar	0,56	0,11	02-Mai	0,17	0,11	01-Jun	0,23	0,19
27-Jan	0,18	0,13	13-Mar	0,18	0,13	03-Mai	0,19	0,15	05-Jun	0,19	0,16
01-Fev	0,22	0,27	14-Mar	0,13	0,11	04-Mai	0,14	0,17	06-Jun	0,19	0,2
03-Fev	0,2	0,16	15-Mar	0,16	0,28	07-Mai	0,21	0,19			
07-Fev	0,2	0,1	16-Mar	0,19	0,19	08-Mai	0,17	0,18			

O processo deve apresentar uma distribuição normal. Sendo assim precedeu-se à histogramação dos dados obtidos na tabela 4.27. Os histogramas são apresentados na figura 4.22.

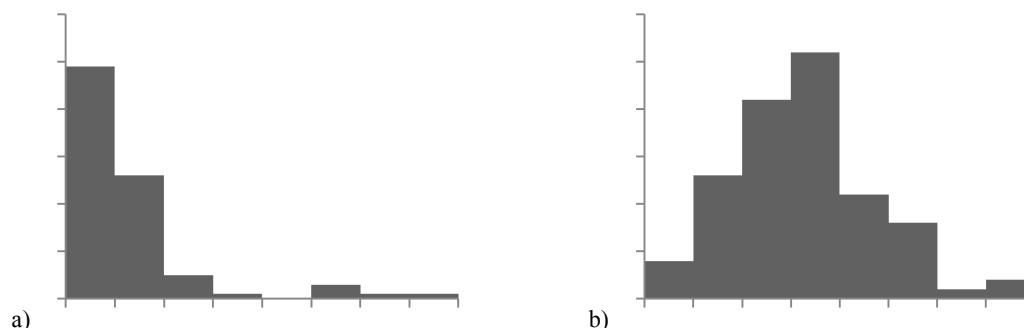


Figura 4.22 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) da água doce 109.

Da figura 4.22 tem-se a informação que, no caso do teor de invertidos, à parte de se verificar a presença de alguns valores extremos (eventuais valores discrepantes) obtém-se um perfil de distribuição normal centrada na origem sendo apenas perceptível o ramo positivo (acima da média). O mesmo não acontece com o perfil apresentado para o teor de cinzas estimadas por condutimetria, que se assemelha a uma distribuição normal. De seguida foram calculadas as estimativas populacionais da água doce 109 que estão reunidas na tabela 4.28.

Tabela 4.28 – Estimativas populacionais das variáveis da água doce 109.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
ASH	86	0,19	0,18	0,07	0,49	3,40

Da tabela 4.28 verifica-se que a estimativa central paramétrica é concordante com a estimativa robusta já que a sua diferença relativa é inferior a 5 % (4,7 %) sugerindo que a estimativa paramétrica posicional esta correta. Para esta variável, tanto a estimativa da assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,503$ ) como da curtose ( $m_{c(z;4)} = 1.976 - 3.884$ ) encontram-se dentro dos limites considerados para valores esperados para uma distribuição normal, havendo por isso evidencias de que se tratam de distribuições normais.

Na tabela 4.29 estão reunidos os resultados obtidos para as diferenças sucessivas para a representação da carta de controlo de dispersão.

Tabela 4.29 – Estimativa das amplitudes através de ensaios sucessivos.

N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)
1		12	0,25	23	0,08	34	0,07	45	0,03	56	0,22	67	0,00	78	0,12
2	0,06	13	0,02	24	0,05	35	0,00	46	0,03	57	0,12	68	0,13	79	0,01
3	0,29	14	0,16	25	0,10	36	0,07	47	0,02	58	0,01	69	0,16	80	0,11
4	0,15	15	0,20	26	0,08	37	0,03	48	0,01	59	0,14	70	0,11	81	0,04
5	0,05	16	0,08	27	0,01	38	0,02	49	0,03	60	0,14	71	0,10	82	0,12
6	0,00	17	0,13	28	0,02	39	0,10	50	0,07	61	0,01	72	0,05	83	0,16
7	0,07	18	0,12	29	0,08	40	0,12	51	0,00	62	0,03	73	0,05	84	0,01
8	0,06	19	0,07	30	0,06	41	0,02	52	0,09	63	0,04	74	0,09	85	0,03
9	0,05	20	0,14	31	0,02	42	0,02	53	0,25	64	0,02	75	0,03	86	0,04
10	0,14	21	0,11	32	0,10	43	0,17	54	0,12	65	0,02	76	0,14		
11	0,29	22	0,06	33	0,10	44	0,09	55	0,12	66	0,01	77	0,16		

Para avaliar a estimativa da dispersão, através das amplitudes, começa-se por representar a carta das amplitudes consecutivas para realizar um diagnóstico prévio. O valor médio obtido foi 0,08 para as cinzas (ver tabela 4.30).

Tabela 4.30 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes.

Variáveis	N	C <sub>R</sub>	UWL <sub>R</sub>	UCL <sub>R</sub>
ASH	60	0,08	0,21	0,27

Para o diagnóstico inicial da dispersão, foram representadas as cartas de controlo das amplitudes para verificar a existência ou não existência de não conformidades (ver figura 4.23).

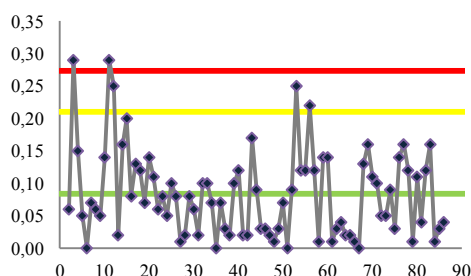


Figura 4.23 – Cartas de controlo das amplitudes (R-Chart) para a percentagem de cinzas estimadas por condutimetria.

Da análise da figura 4.23 verifica-se a existência de dois valores discrepantes. Os valores discrepantes observados no caso dos invertidos devem-se ao fato de haver mudança de rama. O primeiro valor discrepante verifica-se, pois estava a entrar uma mistura de rama proveniente do Brasil (“Jupiter Ace”) e rama proveniente da Guiana (“Beauforte”). Os valores dos invertidos da rama guianense são mais elevados, pois apresenta 6400 UI de cor, enquanto a brasileira apresenta 1533 UI de cor. O segundo e terceiro valores discrepantes são uma não conformidade, pois é uma redução da quantidade de oriunda do Brasil (“Jupiter Ace”). Como estas duas não conformidades resultam de uma mudança de rama deve-se proceder à sua remoção e reprocessar toda a informação. Após a remoção destes dois valores discrepantes, foi

necessário reprocessar os dados obtidos de modo a não se verificar não conformidades. Obteve-se os seguintes resultados (ver tabela 4.31 e figura 4.24)

Tabela 4.31 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes após remoção de valores discrepantes.

Variáveis	N	$C_R$	$UWL_R$	$UCL_R$
ASH	58	0,08	0,19	0,25

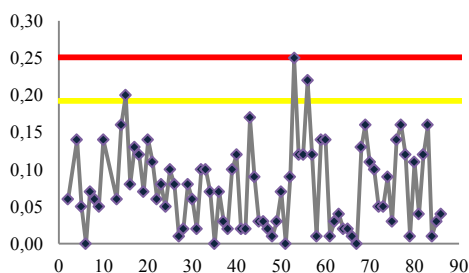


Figura 4.24 – Carta de controlo das amplitudes após remoção dos valores discrepantes.

Após a remoção de valores discrepantes, importa agora verificar se, em cada caso, os valores obtidos apresentam evidências de alterações significativas ou não através do diagnóstico de anomalias em cada um dos diagnósticos. Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.25.

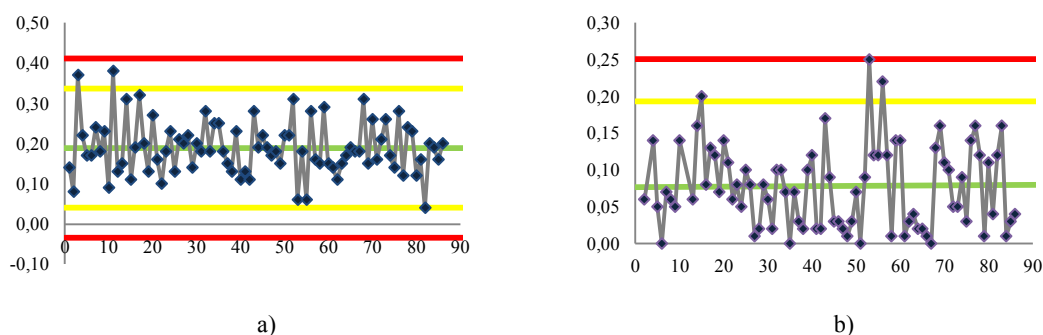


Figura 4.25 – Cartas de controlo referentes à variável ASH da água doce do melter: a) X-chart e b) R-Chart.

Relativamente à carta posicional (X-Chart), verifica-se que não existe falta de conformidade. Relativamente à carta de dispersão (R-Chart) não se verifica qualquer tipo de anomalias.

A tabela 4.32 reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria da água doce proveniente da dissolução (água doce 214), durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 6 de Junho de 2012.

Tabela 4.32 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) da água doce 214.

Água doce 214											
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
16-Dez	0,08	0,04	27-Jan	0,19	0,06	06-Mar	0,27	0,18	10-Abr	0,07	0,07
19-Dez	0,09	0,08	01-Fev	0,08	0,06	07-Mar	0,13	0,06	11-Abr	0,10	0,05
20-Dez	0,06	0,01	03-Fev	0,07	0,05	08-Mar	0,23	0,06	17-Abr	0,07	0,07
21-Dez	0,11	0,06	07-Fev	0,11	0,05	09-Mar	0,17	0,05	18-Abr	0,07	0,05
27-Dez	0,27	0,19	08-Fev	0,14	0,05	12-Mar	0,24	0,13	19-Abr	0,06	0,11
28-Dez	0,06	0,10	10-Fev	0,11	0,06	13-Mar	0,32	0,08	20-Abr	0,04	0,09
29-Dez	0,17	0,05	13-Fev	0,10	0,10	14-Mar	0,21	0,07	26-Abr	0,09	0,07
30-Dez	0,12	0,05	14-Fev	0,10	0,11	15-Mar	0,23	0,06	27-Abr	0,08	0,07
02-Jan	0,08	0,11	15-Fev	0,13	0,06	16-Mar	0,17	0,06	02-Mai	0,16	0,10
03-Jan	0,16	0,05	16-Fev	0,13	0,05	19-Mar	0,12	0,11	03-Mai	0,08	0,09
04-Jan	0,17	0,06	17-Fev	0,20	0,05	20-Mar	0,04	0,08	04-Mai	0,04	0,11
09-Jan	0,10	0,07	22-Fev	0,16	0,05	21-Mar	0,07	0,08	07-Mai	0,12	0,09
11-Jan	0,16	0,07	23-Fev	0,22	0,05	22-Mar	0,06	0,05	08-Mai	0,10	0,06
13-Jan	0,23	0,06	27-Fev	0,07	0,09	26-Mar	0,07	0,13	09-Mai	0,10	0,07
17-Jan	0,05	0,04	28-Fev	0,19	0,05	03-Abr	0,26	0,13	10-Mai	0,07	0,07
19-Jan	0,07	0,06	29-Fev	0,15	0,08	04-Abr	0,12	0,06	11-Mai	0,07	0,06
20-Jan	0,19	0,06	02-Mar	0,15	0,10	05-Abr	0,12	0,05	14-Mai	0,09	0,09
25-Jan	0,14	0,06	05-Mar	0,13	0,06	09-Abr	0,26	0,07	15-Mai	0,16	0,07

O processo deve apresentar uma distribuição normal. Sendo assim precedeu-se à histogramação dos dados obtidos na tabela 4.32. Os histogramas são apresentados na figura 4.26.

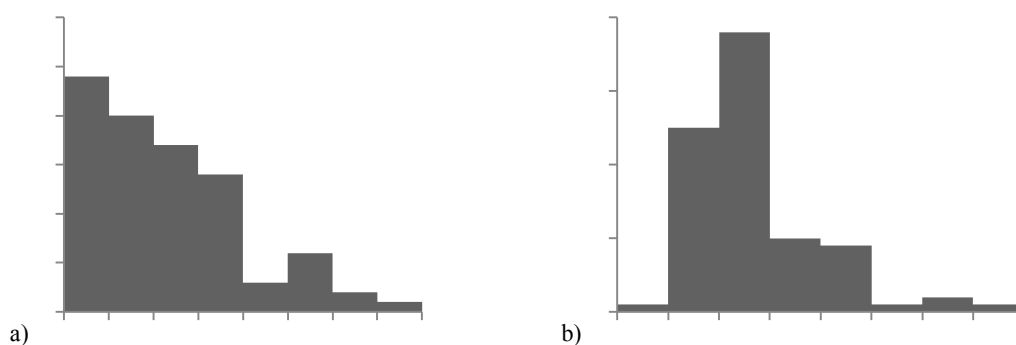


Figura 4.26 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) da água doce 214.

Da figura 4.26 tem-se a informação que os perfis apresentados não se assemelham a uma distribuição normal. De seguida foram calculadas as estimativas populacionais da água doce da dissolução para a variável cinzas estimadas por condutimetria que estão reunidas na tabela 4.33.

Tabela 4.33 – Estimativas populacionais das variáveis da água doce 214.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
ASH	87	0,07	0,06	0,03	1,61	6,11

Da tabela 4.33 verifica-se que a estimativa central paramétrica (média) não é concordante com a estimativa robusta (mediana), já que apresenta desvios superiores a 5 % (22,6 %). Tanto a assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,503$ ) como a curtose ( $m_{c(z;4)} = 1.976 - 3.884$ ) apresenta valores fora do limite de aceitação para serem considerados normais. Sendo assim, não é possível tratar estatisticamente estes dados com base em cartas de controlo.

A tabela 1 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do xarope de dissolução (A + A1), durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 9 de Maio de 2012. Para realizar o tratamento estatístico através de cartas de controlo é necessário que o processo apresente uma distribuição normal. Sendo assim precedeu-se à histogramação dos dados obtidos. Os histogramas são apresentados na figura 4.27.

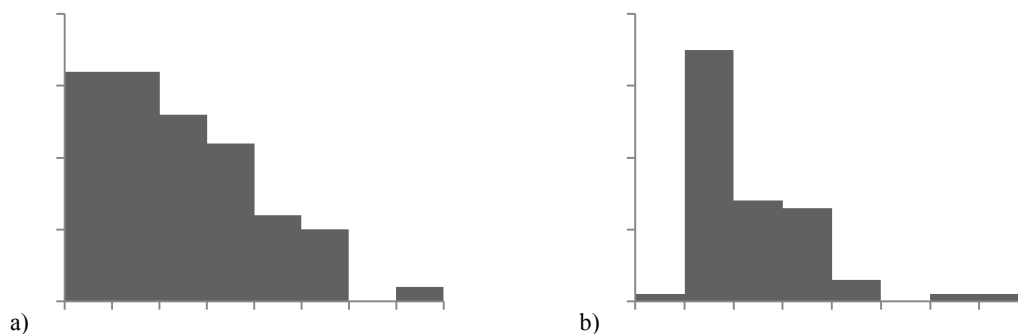


Figura 4.27 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a) e cinzas estimadas por condutimetria (b) do xarope de dissolução.

Da figura 4.27 tem-se a informação que os perfis apresentados não se assemelham a uma distribuição normal. De tal forma, foram calculadas as estimativas populacionais do xarope da dissolução para a variável cinzas estimadas por condutimetria, que estão reunidas na tabela 2 do anexo G. Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a estimativa central paramétrica (média) não é concordante com a estimativa robusta (mediana), já que apresenta desvios superiores a 5 % (22,79 %). Tanto a estimativa da assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,550$ ) como da curtose ( $m_{c(z;4)} = 1.883 - 3.984$ ) encontram-se fora dos limites considerados para valores esperados para uma distribuição normal, havendo por isso evidências de que não se trata de uma distribuição normal. Neste caso, não é possível tratar estatisticamente estes dados com base em cartas de controlo.

A tabela 3 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do licor bruto, durante o período de tempo de 15 de Dezembro de



2011 a 5 de Junho de 2012. De modo análogo aos outros xaropes, procedeu-se à histogramação dos resultados obtidos de modo a verificação a sua distribuição. Os histogramas obtidos encontram-se na figura 4.28.

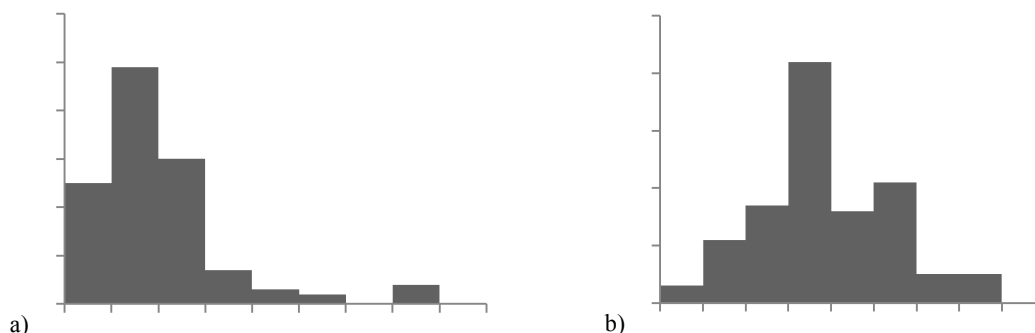


Figura 4.28 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do licor bruto.

Da figura 4.28 tem-se a informação que o perfil apresentado para a variável invertidos não se assemelha a uma distribuição normal, enquanto o perfil apresentado para a variável cinzas estimadas por condutimetria se assemelha. De seguida foram calculadas as estimativas populacionais do licor bruto que estão reunidas na tabela 4 do anexo G. Através dos resultados obtidos verifica-se que a estimativa central paramétrica (média) não é concordante com a estimativa robusta (mediana) para o caso dos invertidos, já que apresenta desvios superiores a 5 % (7,79 %). O mesmo não se verifica para o caso das cinzas, já que os desvios são inferiores a 5% (-0,03 %). Tanto a assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,428$ ) como a curtose ( $m_{c(z;4)} = 2,127 - 3.774$ ) apresenta valores fora do limite de aceitação para serem considerados distribuições normais. Sendo assim, não é possível tratar estatisticamente estes dados obtidos para o caso dos invertidos com base em cartas de controlo. No entanto, no caso das cinzas estimadas por condutimetria é possível realizar o tratamento estatístico com base nas cartas de controlo.

Na tabela 4.34 estão reunidos os resultados obtidos para as diferenças sucessivas para a representação da carta de controlo de dispersão.

Tabela 4.34 – Estimativa das amplitudes através de ensaios sucessivos.

N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)	N	R <sub>i</sub> (ASH)
1		21	0,03	41	0,02	61	0,02	81	0,07	101	0,02
2	0,02	22	0,05	42	0,03	62	0,01	82	0,00	102	0,02
3	0,00	23	0,01	43	0,02	63	0,00	83	0,04	103	0,03
4	0,03	24	0,02	44	0,02	64	0,01	84	0,02	104	0,03
5	0,04	25	0,03	45	0,00	65	0,00	85	0,03	105	0,01
6	0,04	26	0,02	46	0,03	66	0,02	86	0,04	106	0,02
7	0,01	27	0,03	47	0,02	67	0,02	87	0,01	107	0,01
8	0,02	28	0,02	48	0,03	68	0,00	88	0,02	108	0,04
9	0,01	29	0,03	49	0,02	69	0,01	89	0,01	109	0,01
10	0,01	30	0,05	50	0,02	70	0,01	90	0,01	110	0,02
11	0,01	31	0,04	51	0,02	71	0,03	91	0,00	111	0,08
12	0,00	32	0,01	52	0,01	72	0,00	92	0,03	112	0,07
13	0,03	33	0,01	53	0,00	73	0,02	93	0,05	113	0,01
14	0,02	34	0,01	54	0,03	74	0,03	94	0,04	114	0,03
15	0,01	35	0,01	55	0,03	75	0,02	95	0,00	115	0,03
16	0,08	36	0,01	56	0,01	76	0,01	96	0,01	116	0,05
17	0,01	37	0,01	57	0,00	77	0,01	97	0,01	117	0,01
18	0,01	38	0,00	58	0,01	78	0,00	98	0,01	118	0,01
19	0,02	39	0,03	59	0,01	79	0,03	99	0,02	119	0,02
20	0,03	40	0,01	60	0,00	80	0,02	100	0,04	120	0,04

Para avaliar a estimativa da dispersão, através das amplitudes, começa-se por representar a carta das amplitudes consecutivas para realizar um diagnóstico prévio. O valor médio obtido foi 0,02 para as cinzas (ver tabela 5 do anexo G). Para o diagnóstico inicial da dispersão, foram representadas as cartas de controlo das amplitudes para verificar a existência ou não existência de não conformidades (ver figura 4.29).

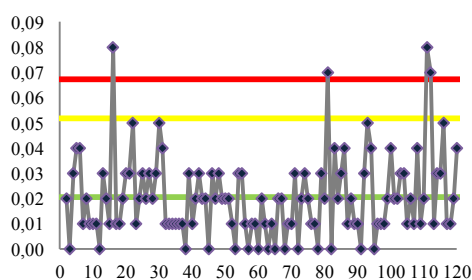


Figura 4.29 – Cartas de controlo das amplitudes (R-Chart) para a percentagem de cinzas estimadas por condutimetria.

Da análise da figura 4.29 verifica-se a existência de quatro valores discrepantes. Os valores discrepantes observados devem-se ao fato de haver mudança de rama. O primeiro valor discrepante está relacionado com a mudança de uma mistura de rama proveniente do Brasil

(“Jupiter Ace”) e rama proveniente da Guiana (“Beauforte”) para uma rama proveniente do Brasil (“Jupiter Ace”). Os valores dos invertidos da rama guianense são mais elevados, pois apresenta 6400 UI de cor, enquanto a brasileira apresenta 1533 UI de cor. O segundo valor discrepante é uma não conformidade, pois houve mudança de rama oriunda do Brasil (“Dujam”) para uma rama proveniente do Brasil (“Northern Light”). Apesar de ambas serem do Brasil apresentam cor diferente, sendo que a do navio “Dujam” exibe um cor de 1420 UI e a “Northern Light” 1598 UI. O terceiro e quarto valor discrepante referem-se a uma mudança de rama oriunda do Brasil (“Jupiter Ace”), com uma cor de 1533 UI, para uma rama proveniente da Guatemala (“Navision Trader”), com uma cor de 3064 UI. Como estas não conformidades resultam de uma mudança de rama deve-se proceder à suas remoções. Após a remoção destes valores discrepantes, foi necessário reprocessar os dados obtidos de modo a não se verificar não conformidades. Obteve-se os seguintes resultados (ver tabela 6 e figura 1 do anexo G).

Após a remoção de valores discrepantes, importa agora verificar se, em cada caso, os valores obtidos apresentam evidências de alterações significativas ou não através do diagnóstico de anomalias em cada um dos diagnósticos. Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.30.

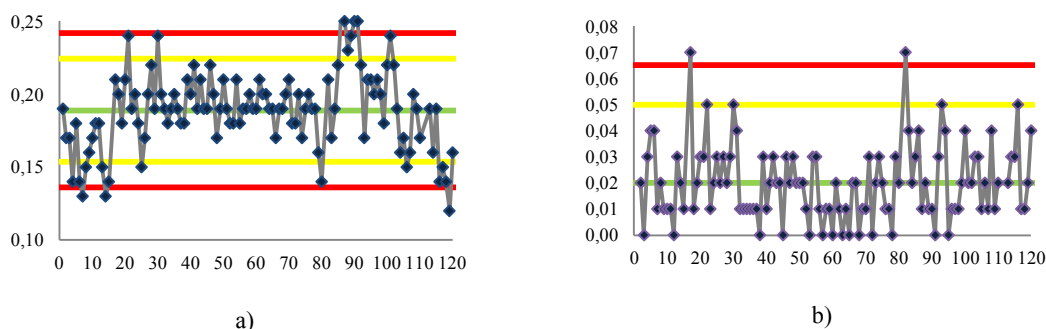


Figura 4.30 – Cartas de controlo referentes à variável ASH do licor bruto: a) X-Chart e b) R-Chart.

Relativamente à carta posicional (X-Chart), verifica-se que existe falta de conformidade nos seguintes pontos: um valor fora da linha de ação (pontos 86, 87, 90 e 91) e dois valores fora da mesma linha de aviso (pontos 88 e 89). Relativamente à carta de dispersão (R-Chart) verifica-se as seguintes anomalias: dois valores acima da linha de ação (pontos 17 e 82) e sete valores sucessivos abaixo da linha central (do ponto 32 a 38).

A tabela 7 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do licor carbonatado, durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 6 de Junho de 2012. Procedeu-se à histogramação dos mesmos de modo a verificar a sua distribuição. Os histogramas são apresentados na figura 4.31.

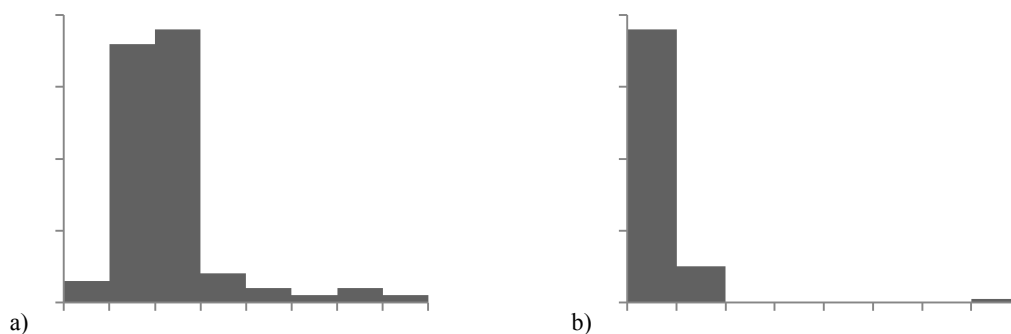


Figura 4.31 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do licor carbonatado.

Da figura 4.36 tem-se a informação que os perfis apresentados não se assemelham a uma distribuição normal. Deste modo, não é possível efetuar tratamento estatístico para o controlo do processo com base em cartas de controlo.

A tabela 8 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do licor filtrado, durante o período de tempo de 15 de Dezembro de 2011 a 5 de Junho de 2012.

O processo deve apresentar uma distribuição normal. Sendo assim precedeu-se à histogramação dos dados obtidos. Os histogramas são apresentados na figura 4.32.

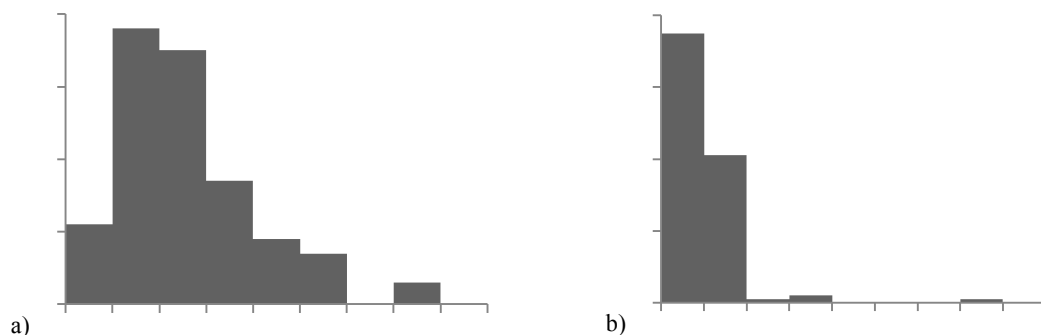


Figura 4.32 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do licor filtrado.

Da figura 4.32 tem-se a informação que os perfis apresentados na figura 4.32 não se assemelham a distribuições normais, sendo que não é possível executar o controlo do processo com base em cartas de controlo.

A tabela 9 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do licor branco, durante o período de tempo de 15 de Dezembro de 2011 a 5 de Junho de 2012. Efetuou-se a histogramação dos dados obtidos e obteve-se os seguintes histogramas (ver figura 4.33).

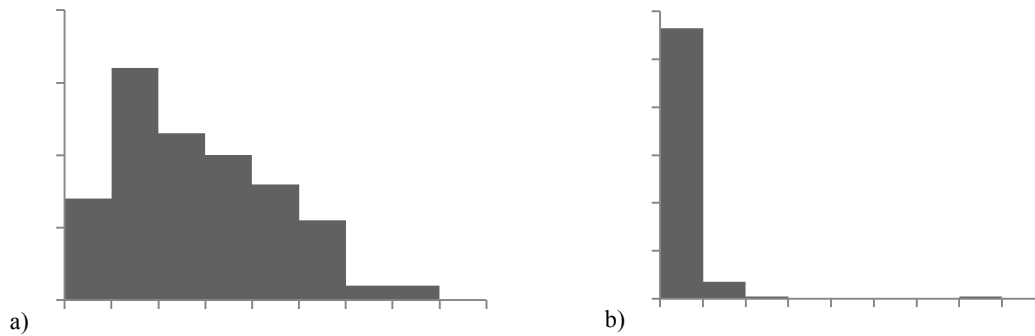


Figura 4.33 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do licor branco.

Da figura 4.33 tem-se a informação que os perfis apresentados na figura 4.33 não se assemelham a uma distribuição normal, não sendo possível proceder ao tratamento estatístico.

A tabela 10 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do licor concentrado, durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 6 de Junho de 2012. Após realizar a histogramação dos mesmos obteve-se os seguintes resultados

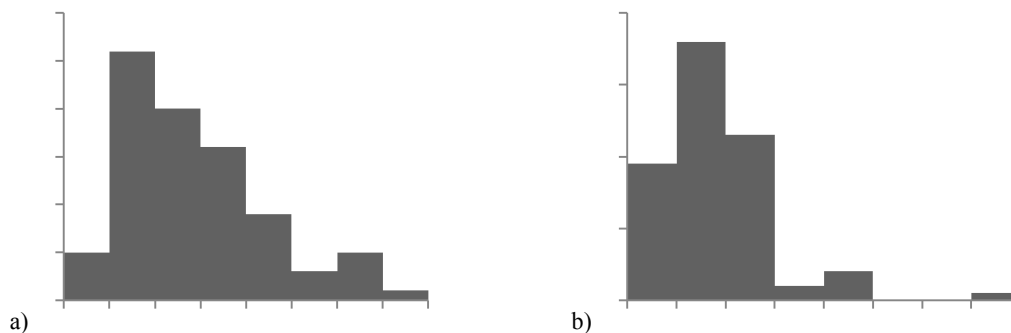


Figura 4.34 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a)) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do licor concentrado.

Da figura 4.34 tem-se a informação que os perfis apresentados não se assemelham a uma distribuição normal. Deste modo não será possível realizar tratamento estatístico com base em cartas de controlo.

A tabela 11 do anexo G reúne os valores da percentagem de invertidos e de cinzas estimadas por condutimetria do xarope granulado, durante o período de tempo de 16 de Dezembro de 2011 a 6 de Junho de 2012. De forma similar aos outros xaropes e licores, foi necessário proceder à histogramação dos valores obtidos, obtendo-se os seguintes resultados (ver figura 4.35).

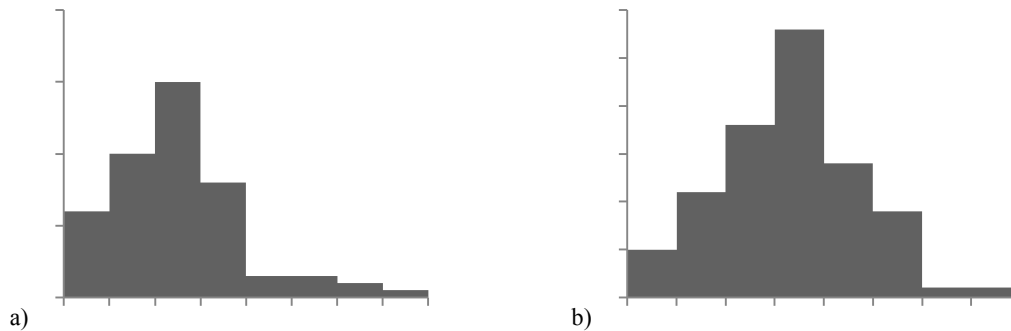


Figura 4.35 – Histogramas referentes às seguintes variáveis: invertidos (a) e cinzas estimadas por condutimetria (b)) do xarope granulado.

Da figura 4.35 tem-se a informação que o perfil apresentado na figura, para a variável invertidos, não se assemelha a uma distribuição normal, enquanto o perfil apresentado, para a variável cinzas estimadas por condutimetria se assemelha. De seguida foram calculadas as estimativas populacionais do xarope granulado que estão reunidas na tabela 12 do anexo G. Verifica-se que a estimativa central paramétrica (média) é concordante com a estimativa robusta (mediana), já que apresenta desvios inferiores a 5 % (0,14 %). Tanto a assimetria ( $m_{c(z;3)} = 0,428$ ) como a curtose ( $m_{c(z;4)} = 2,127 - 3.774$ ) apresenta valores dentro do limite de aceitação para serem considerados distribuições normais. Sendo assim, efetuou-se o tratamento estatístico com base nas cartas de controlo.

Na tabela 13 do anexo G encontram-se os resultados obtidos para as diferenças sucessivas para a representação da carta de controlo de dispersão. De modo a avaliar a estimativa da dispersão, através das amplitudes, começa-se por representar a carta das amplitudes consecutivas para realizar um diagnóstico prévio. O valor médio obtido foi 0,29 para as cinzas (ver tabela 4.35).

Tabela 4.35 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes.

Variáveis	N	$C_R$	$UWL_R$	$UCL_R$
ASH	87	0,29	0,73	0,95

Para o diagnóstico inicial da dispersão, foram representadas as cartas de controlo das amplitudes para verificar a existência ou não existência de não conformidades (ver figura 4.36).

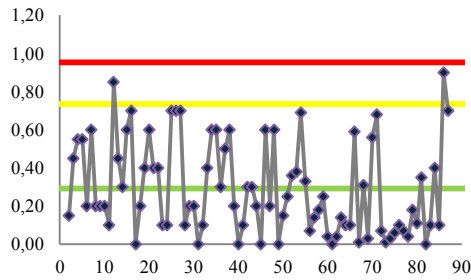


Figura 4.36 – Cartas de controlo das amplitudes (R-Chart) para a percentagem de cinzas estimadas por condutimetria.

Da análise da figura 4.36 não se verifica a existência de valores discrepantes. Importa agora verificar se, em cada caso, os valores obtidos apresentam evidências de alterações significativas ou não através do diagnóstico de anomalias em cada um dos diagnósticos. Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.37.

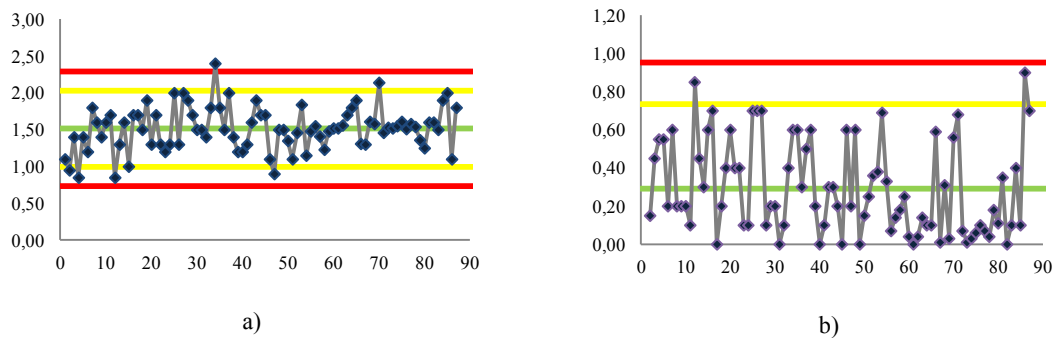


Figura 4.37 – Cartas de controlo referentes à variável ASH do xarope granulado: a) X-Chart e b) R-Chart.

Relativamente à carta posicional (X-Chart), verifica-se que existe falta de conformidade no seguinte ponto: um valor fora da linha de ação (pontos 34). Relativamente à carta de dispersão (R-Chart) verifica-se as seguintes anomalias: sete valores sucessivos abaixo da linha central (do ponto 56 a 64 e do ponto 73 a 80).





## **5. Conclusão**



A metodologia proposta encara, o controlo da qualidade, através de ferramentas estatísticas, como algo indispensável ao processo de produção do açúcar.

Numa fase inicial deste trabalho, foi dada ênfase à comparação de um novo tipo de resina com o que está, atualmente, em funcionamento na refinaria de açúcar. Nesta fase, foram avaliados os efeitos de quatro parâmetros físico-químicos no processo de descoloração do licor filtrado, nomeadamente o Brix, o pH, as cinzas estimadas por condutimetria, e a cor (ICUMSA). Numa segunda fase, foram realizados dois estudos com base na percentagem de invertidos e no teor de cinzas estimadas por condutimetria. Foi avaliado o desempenho de uma nova metodologia, com base em biossensores, em relação a um método tradicional e elaborado um relatório mensal referente ao grau de hidrólise da sacarose.

Os resultados obtidos permitem concluir que, estatisticamente, as resinas são semelhantes. O estudo da correlação dos quatro parâmetros físico-químicos demonstram que o grau Brix mantém-se constante ao longo da etapa de descoloração em ambas as resinas. Quanto ao pH verificou-se que, em ambos os casos, houve uma diminuição ao longo desta etapa, embora essa diminuição esteja dentro do limite para que não ocorra inversão. Relativamente às cinzas estimadas por condutimetria verifica-se que, no caso do par da nova resina, houve um aumento do teor de cinzas na primeira célula, seguido de uma diminuição na segunda célula. Este fato sugere-nos que poderá ter havido contaminação do licor filtrado na primeira célula do par 1/3. No caso do par da antiga resina, verifica-se que o teor de cinzas estimadas por condutimetria se mantém constante ao longo desta etapa. O último parâmetro a ser estudado foi a índice de cor determinado de acordo as normas estabelecidas pela ICUMSA. Para o par 1/3, verificou-se que a primeira célula remove cerca de três vezes mais a cor que a segunda célula. Enquanto no par 6/10, a primeira célula remove cerca de cinco vezes mais que a segunda célula.

O estudo efetuado para a implementação da nova metodologia de análise da percentagem de invertidos permitiu concluir que esta metodologia conduz a resultados estatisticamente diferentes em relação aos obtidos pelo método tradicional. Esta metodologia poderá ser implementada, embora tenha de se ter em conta o fato de apresentar erro sistemático proporcional. Averiguou-se que todos os licores e xaropes contribuem para o erro sistemático constante e proporcional, à exceção do xarope de dissolução que apenas contribui para o erro sistemático proporcional.

Do estudo da avaliação do grau de hidrólise da sacarose, realizado mensalmente, conclui-se que existem algumas anomalias no processo de produção. Contudo, estas anomalias são explicadas pelas mudanças de rama que são necessárias ao processo. Como a origem e a qualidade das ramas não é sempre a mesma, é necessário ajustar os parâmetros de lavagem de rama a cada origem.

Num trabalho futuro, poderão ser testadas e ajustadas as condições de análise de modo a corrigir o máximo possível o erro sistemático obtido para a tecnologia enzimática. Seria também de grande interesse, um estudo mais aprofundado do controlo do processo de produção com base em cartas de controlo.

## **Bibliografia**



- [1] Brandes, Elmer Walker, *The sugar Cane*, Wiley, **1993**.
- [2] Chen, James C. P., and Chou, Chung-Chi, *Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists*, Wiley, **1993**.
- [3] Huang, Yun-men, and Liu, Shiu-kai, *Sugar in Ancient China*, Sugar Journal, **1983**, 46, 19-22.
- [4] Miller, J. D., and Gilbert, R. A., *Sugarcane Botany: A Brief View*, Agronomy Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, **1993**.
- [5] Nelson, D. L. and Cox, M. M., *Lehninger Principles of biochemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, **2005**.
- [6] Bates, Frederick J., and associates, *Polarimeters, Saccharimeters and the sugars*, Circular of the National Bureau of Standards C440, **1942**.
- [7] Clarke, M.A., Roberts, E.J., Godshall, M. A., Brannan, M. A., Carpenter, F. G. and Coll, E. E., *Sucrose loss in the manufacture of the cane sugar*, 17<sup>th</sup> Congress International Society of Sugar Cane Technologists, **1980**, 2192-2200.
- [8] Irvine, J. E., *Variations in the ratio of dextrose to levulose in. sugarcane*, 15th Congress International Society of Sugar Cane Technologists, **1974**, 1033-1039.
- [9] Imrie, F. K. E., and Tilbury, R. H., *Polysaccharides in sugar cane and its products*, Sugar Technol. Rev., **1972**, 1, 291-361.
- [10] Cashen, N. A., and Friloux, J. J., *Comparison of Methods for Determination of Starch in Sugar Cane Juice*, J. Agric. Food Chem., **1996**, 14, 434-437.
- [11] Balch, R. T., *Further Notes on Starch in Louisiana Canes, Juices and Raw Sugars*, Sugar Journal, **1953**, Vol. 15, No. 8, 11-15.
- [12] Irvine, J. E. and Richard, C. A., *Changes in Cane Sugar Production in the United States and Other Countries*, Journal American Society of Sugar Cane Technologists, **1983**, Vol. 2.
- [13] Vignes, E. C., *Notes on cane starch and its determination*, 15th Congress International Society of Sugar Cane Technologists, **1974**, 1290-1294.
- [14] Covacevich, M.T., Richards, G. N., and Stokie, G., *Studies on the effect of dextran structure on cane sugar crystal elongation and methods of analysis*, 16th Congress International Society of Sugar Cane Technologists, **1977**, 2498-2508.
- [15] Chou and Wnukowski, Cane Sugar Refining Research Project, **1980**, 1-25.
- [16] Roberts et al., 18 th Congress International Society of Sugar Cane Technologists, **1983**, 105-126.
- [17] Miranda, R. M., *Aplicações da Qualidade na Indústria*, Universidade Aberta Lisboa, **2002**.
- [18] Levine, I. N., *Physical Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, **2009**.
- [19] Patnaik, P., *Dean's Analytical Chemical Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, **2004**.

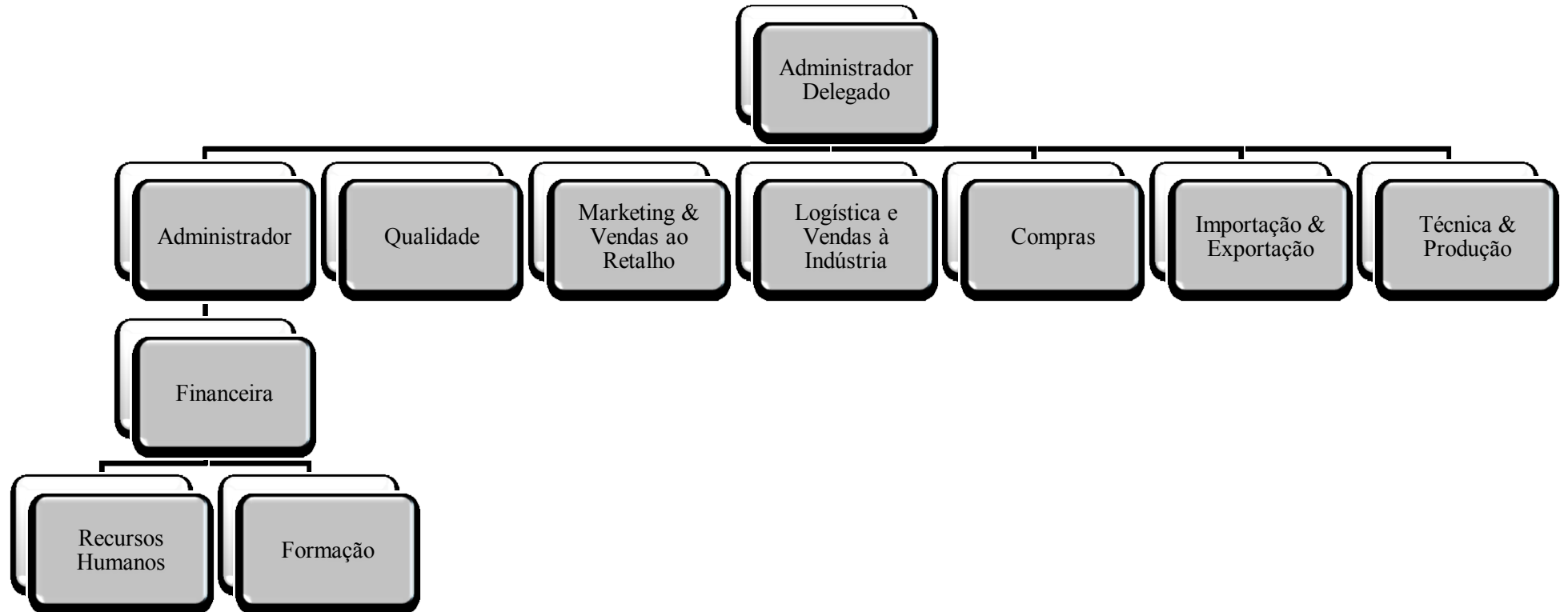
- [20] Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J. and Denney, R. C., *Vogel's, Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5<sup>th</sup> Edition, Logman Scientific & Technical, **1989**.
- [21] Miller, J. C. and Miller, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, **1993**.
- [22] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8<sup>th</sup> Edition, Thomson, **2004**.
- [23] Shewhart, W. A., *Economic Control of Quality of Manufactured Product*, J. van Nostrand Company, **1993**.
- [24] *ISO 8258:1991 Shewhart control charts*, International Organization for Standardization, **1993**.



**ANEXOS**



## A. Organização da Empresa



De seguida serão apresentadas as funções e responsabilidades de cada departamento apresentado anteriormente.

O representante da gestão e IFS, o diretor da qualidade (QA), é o membro designado pela Administração com responsabilidade e autoridade para assegurar que os processos necessários ao cumprimento da política e dos objetivos da qualidade são estabelecidos, implementados e mantidos; assegurar a promoção política e dos objetivos da qualidade em toda a organização; e informar a Administração sobre o desempenho do sistema de gestão da qualidade e de garantia da segurança alimentar e sobre qualquer necessidade de melhoria.

A direção financeira (F) é responsável por elaborar, executar e controlar todos os procedimentos internos de índole financeira, contabilista e fiscal; coordenar o controlo de créditos; e elaborar a informação financeira para a gestão de topo. Na área dos recursos humanos é responsável por divulgar e implementar o plano anual de formação e avaliar e comunicar os desvios à administração; organizar, coordenar, avaliar e manter os registos das ações de formação dos colaboradores da empresa; manter atualizado o diagrama da estrutura organizacional da empresa; definir, em colaboração com a administração, com a qualidade e com os responsáveis das áreas envolvidas, os níveis de competência necessários aos recursos humanos considerados críticos para o cumprimento da política da qualidade e dos objetivos da qualidade; e coordenar o recrutamento e seleção dos recursos humanos.

A direção técnica e de produção (TP) é responsável por elaborar o plano de produção e garantir o seu cumprimento; armazenar e refinar a matéria-prima, acondicionar e embalar o produto final, de acordo com os requisitos definidos; manter todos os equipamentos e instalações nas condições adequadas de conservação e funcionamento; introduzir novas tecnologias, respeitando sempre as normas de boas práticas de fabrico reconhecidas e aplicáveis ao setor do açúcar; e colaborar na garantia da segurança alimentar, definindo, implementando e verificando as soluções preconizada para as áreas sob a sua responsabilidade. Nas áreas operacionais sob a sua responsabilidade, nomeadamente,

- a. Processo: é responsável por gerir o processo de refinação do açúcar, mantendo-o sob controlo e dentro dos objetivos estabelecidos;
- b. Produção: é responsável por gerir o sistema de transporte, armazenamento em silos e embalagem do açúcar, dando cumprimento às normas estabelecidas para o cumprimento dos objetivos da qualidade;
- c. Manutenção: é responsável por manter os equipamentos e instalações em adequadas condições de conservação e funcionamento e planear e dar cumprimento às atividades associadas à calibração de instrumentos e equipamentos.

O marketing e vendas ao retalho (MRKT) é responsável por estabelecer e definir o plano anual de vendas para os clientes não-industriais; todos os aspetos comerciais relacionados com toda a carteira de clientes não-industrias; coordenar o circuito interno de informação

relativo aos requisitos dos clientes não-industriais; promover e colaborar na avaliação da satisfação dos clientes sob a sua responsabilidade; colaborar no levantamento das necessidades de consumidor com vista ao lançamento de novos produtos no mercado de retalho; e promover e divulgar a imagem da empresa no mercado de retalho e junto dos consumidores.

A logística e vendas à indústria (LVI) é responsável por estabelecer e definir o plano anual de vendas para os clientes industriais; todos os aspetos comerciais relacionados com toda a carteira de clientes industriais; desenvolver e coordenar todo o processo de vendas para o mercado intracomunitário; coordenar o circuito interno de informação relativo aos requisitos da sua carteira de clientes; promover e colaborar na avaliação da satisfação dos clientes sob a sua responsabilidade; gerir os stocks e armazéns de produto acabado; fazer o atendimento, receção e faturação das encomendas; gerir a distribuição e entrega dos produtos; e colaborar na garantia da segurança alimentar, definindo, implementando e verificando as soluções preconizadas para as áreas sob a sua responsabilidade.

A importação e exportação de açúcar (IEA) é responsável por estabelecer contratos de compra e coordenar a descarga da matéria-prima (açúcar bruto de cana); e desenvolver e coordenar todo o processo de exportação de produto acabado para o mercado extracomunitário.

A qualidade (QA) é responsável por coordenar as ações de avaliação da satisfação dos clientes; coordenar as ações de avaliação do desempenho do sistema da qualidade e de garantia da segurança alimentar; recomendar a implementação de ações corretivas e preventivas tendo em vista a qualidade e a segurança do produto final; definir e estabelecer, em coordenação com as áreas técnicas e comerciais, as especificações dos produtos finais, materiais de embalagem e matérias subsidiárias; manter a organização informada de todos os aspetos legais relacionados com os produtos comercializados pela empresa, respetivos materiais de embalagem e rotulagem; inspecionar, controlar e aprovar a conformidade dos produtos finais com os requisitos estabelecidos; gerir, em colaboração com os recursos humanos, o sistema de definição de competências e descrição de funções; proceder, em colaboração com os recursos humanos e os restantes setores da empresa, ao levantamento das necessidades de formação, planear e estimar os custos das ações de formação e submetê-los à aprovação do administrador delegado; manter a organização informada sobre os aspetos legais relacionados com a atividade da empresa e garantir o cumprimento da legislação aplicável; identificar os impactes ambientais resultantes, direta ou indiretamente, da atividade da empresa e promover a identificação e a implementação de medidas de prevenção e/ou minimização; promover a monitorização e avaliação regular do desempenho ambiental da empresa; e coordenar o relacionamento da empresa com as autoridades oficiais, na área da segurança alimentar e ambiente.

As Compras (C) são responsáveis por comprar, a fornecedores homologados pela empresa, materiais de embalagem e matérias subsidiárias, de acordo com as necessidades definidas; comprar matérias energéticas, equipamentos e serviços (designadamente limpeza e

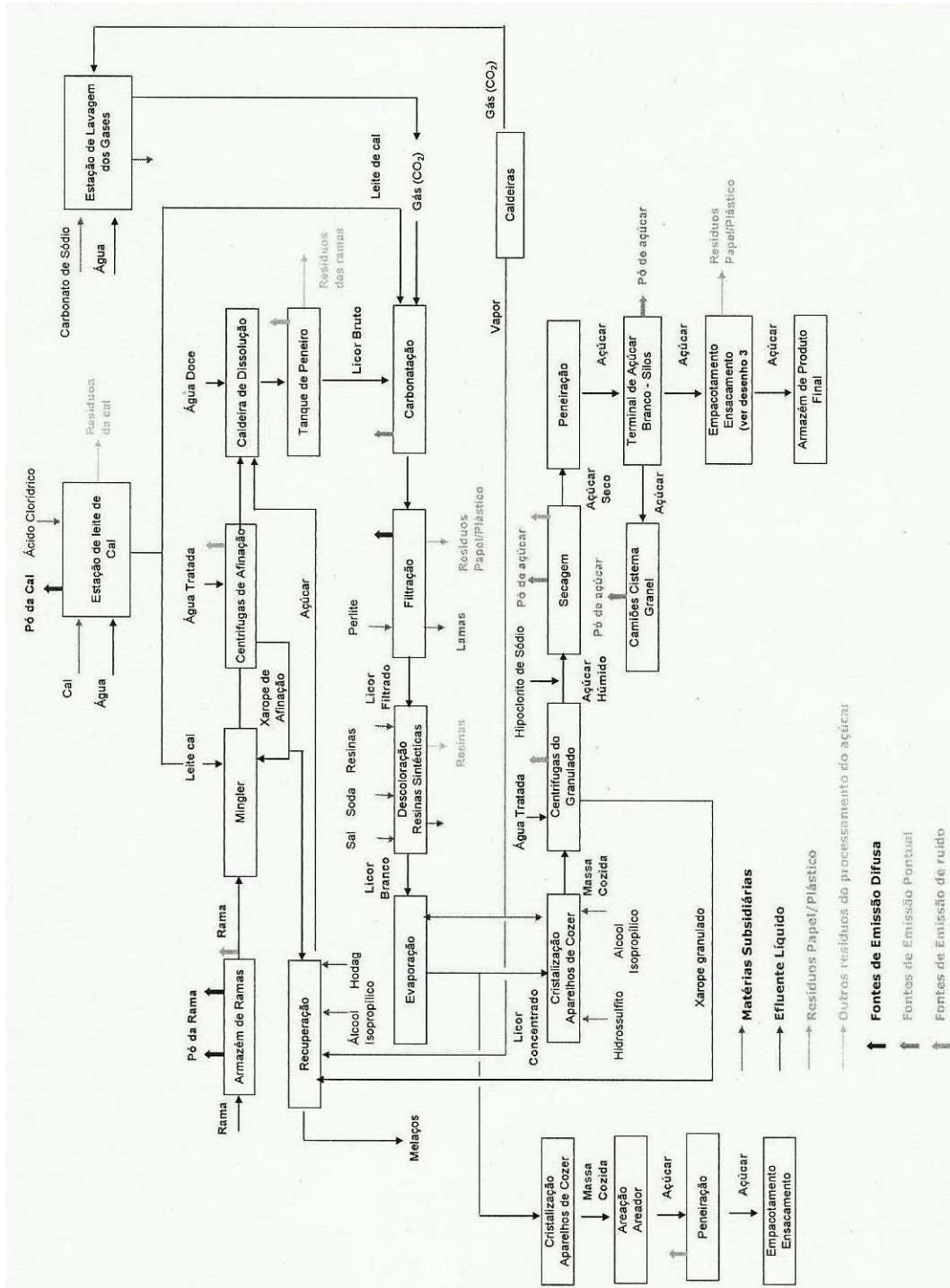
segurança) e todos os outros materiais consumidos pela empresa no desenrolar da sua atividade, de acordo com as necessidades definidas; procurar e homologar fornecedores que satisfaçam qualitativa e comercialmente a Sidul Açúcares; e definir e assegurar os níveis ótimos de stock de todos os materiais codificados, assegurando o seu fornecimento regular à organização.

## **B. Fluxogramas das etapas do processo de refinação**

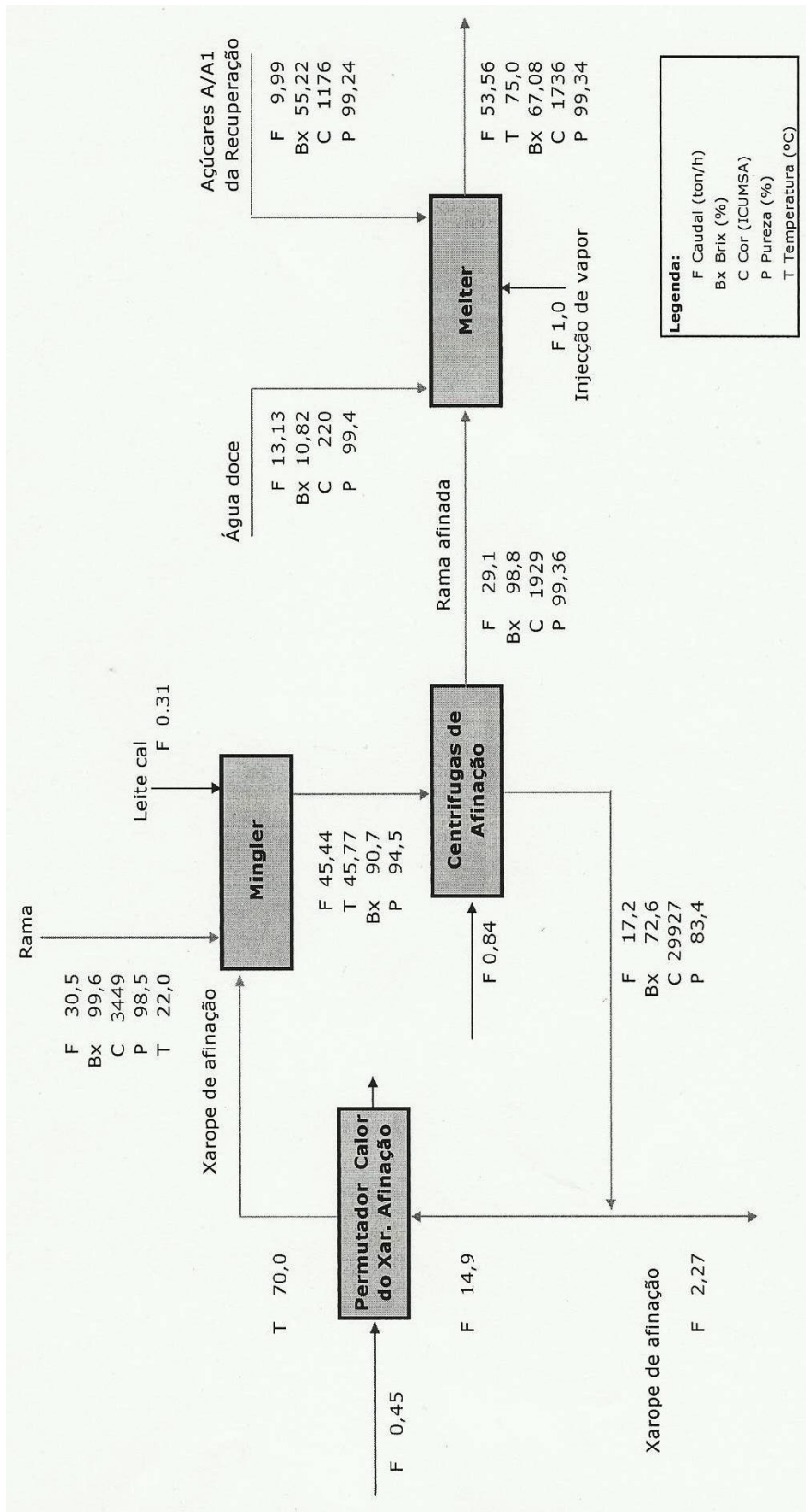




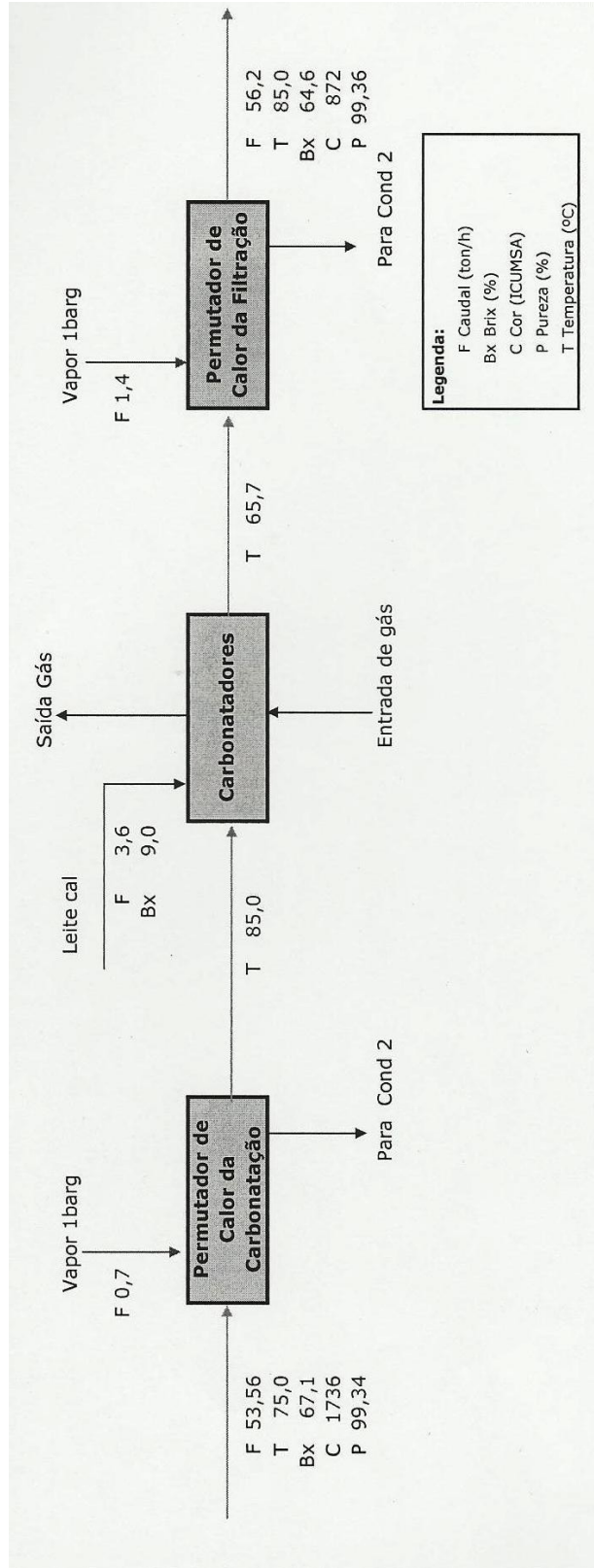
## B.1. Processo de refinação



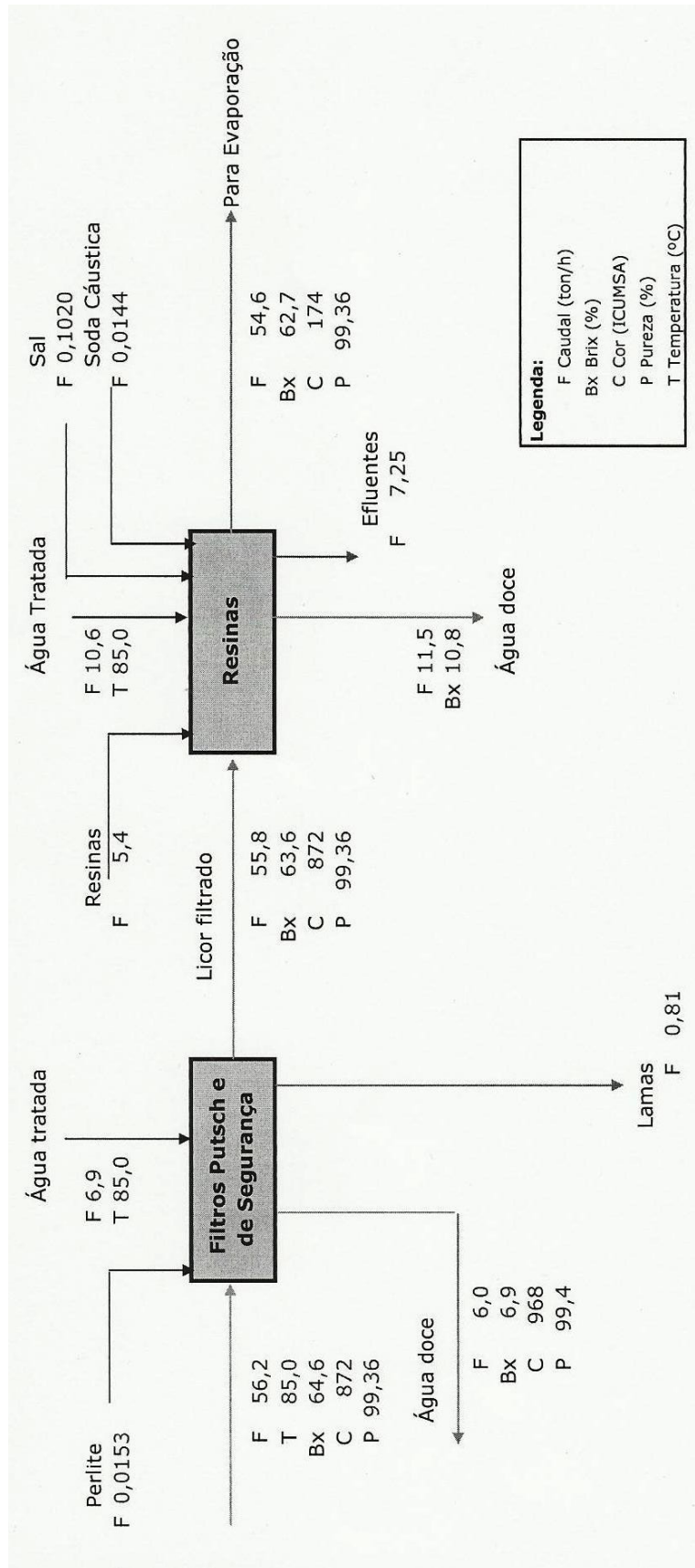
## B.2. Afição



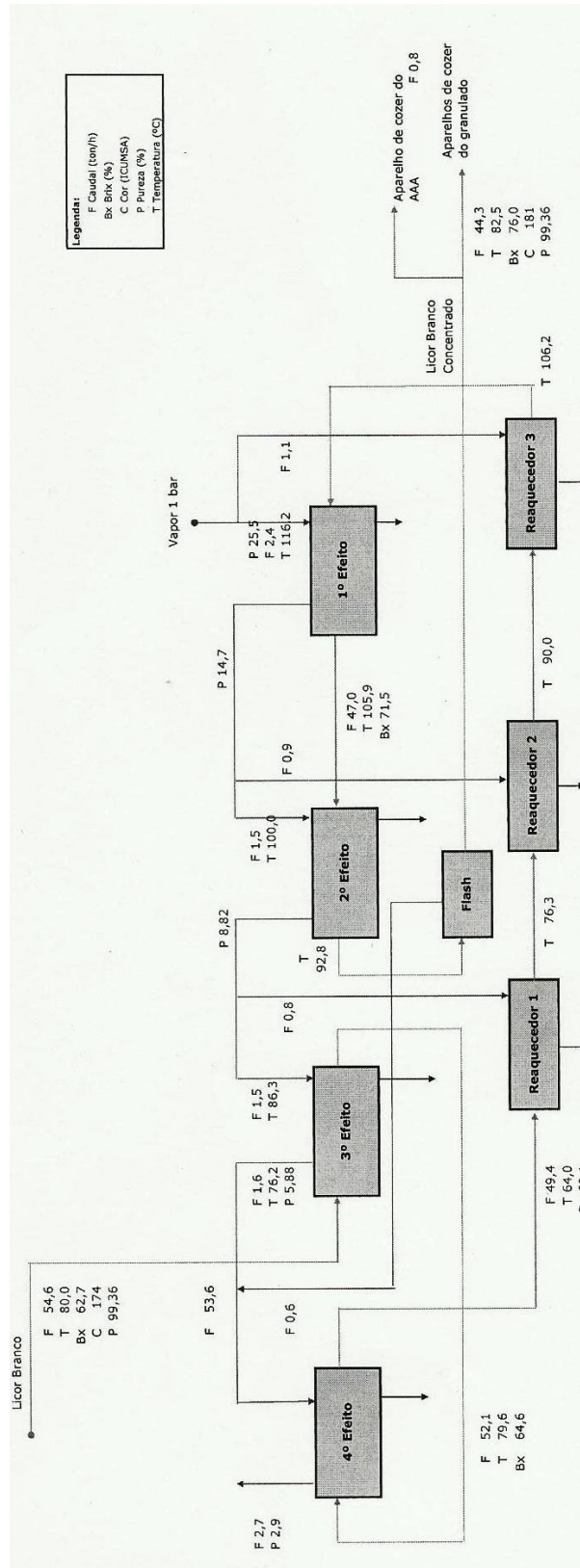
### B.3. Carbonatação



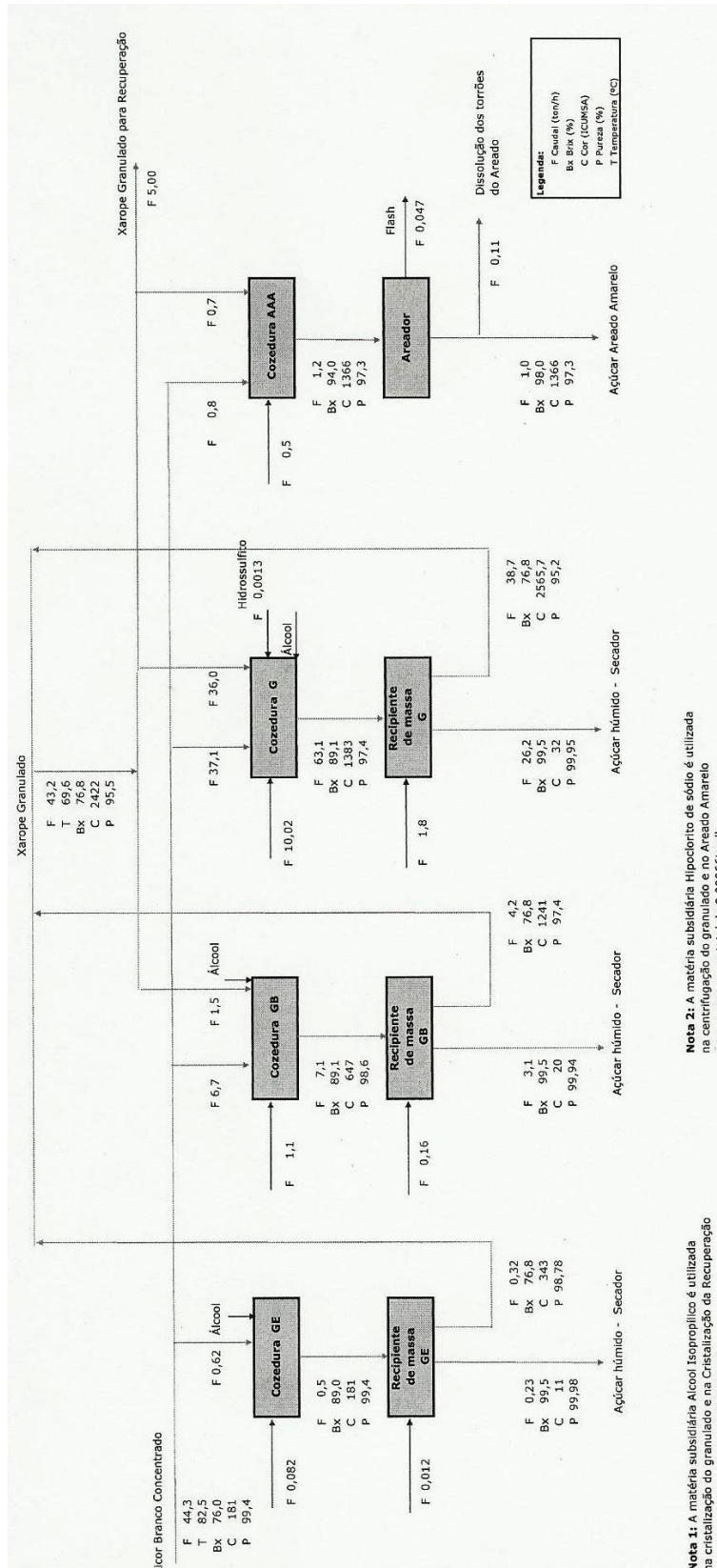
## B.4. Filtração



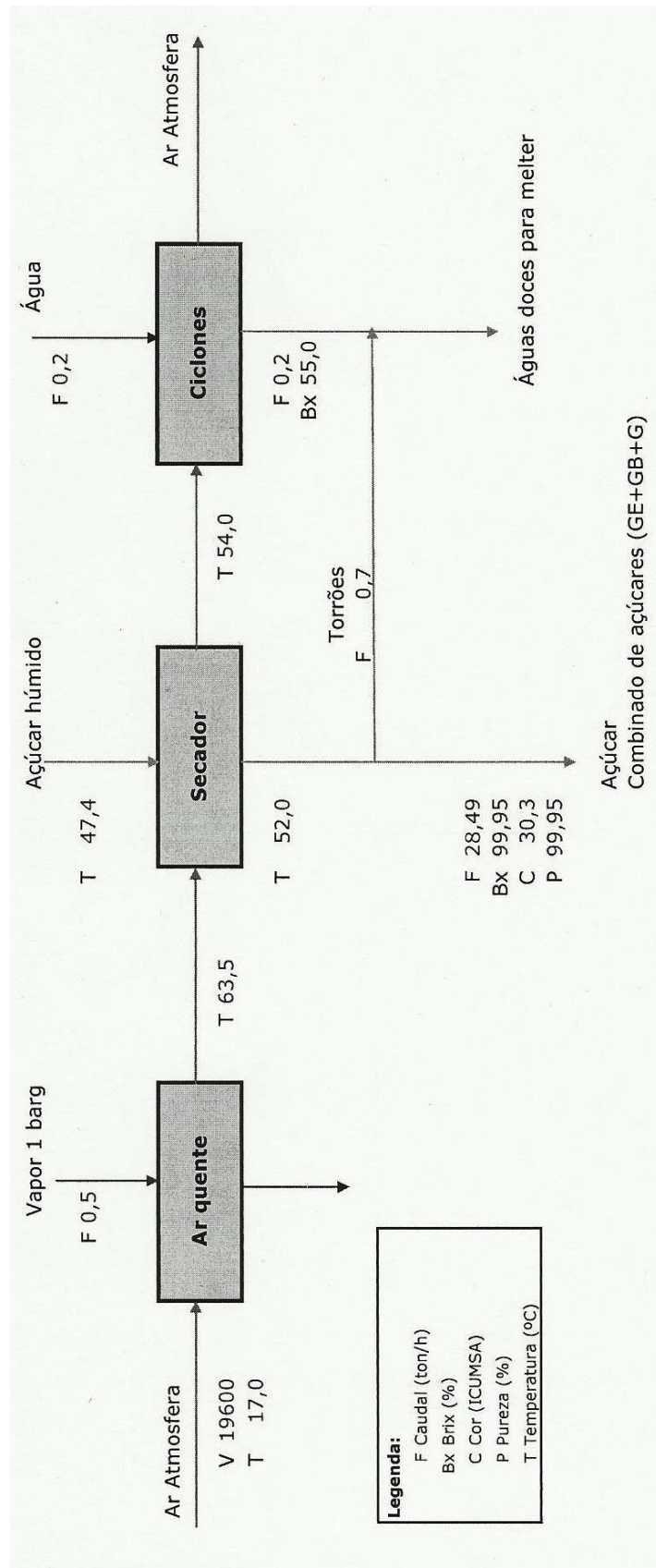
## B.5. Evaporação



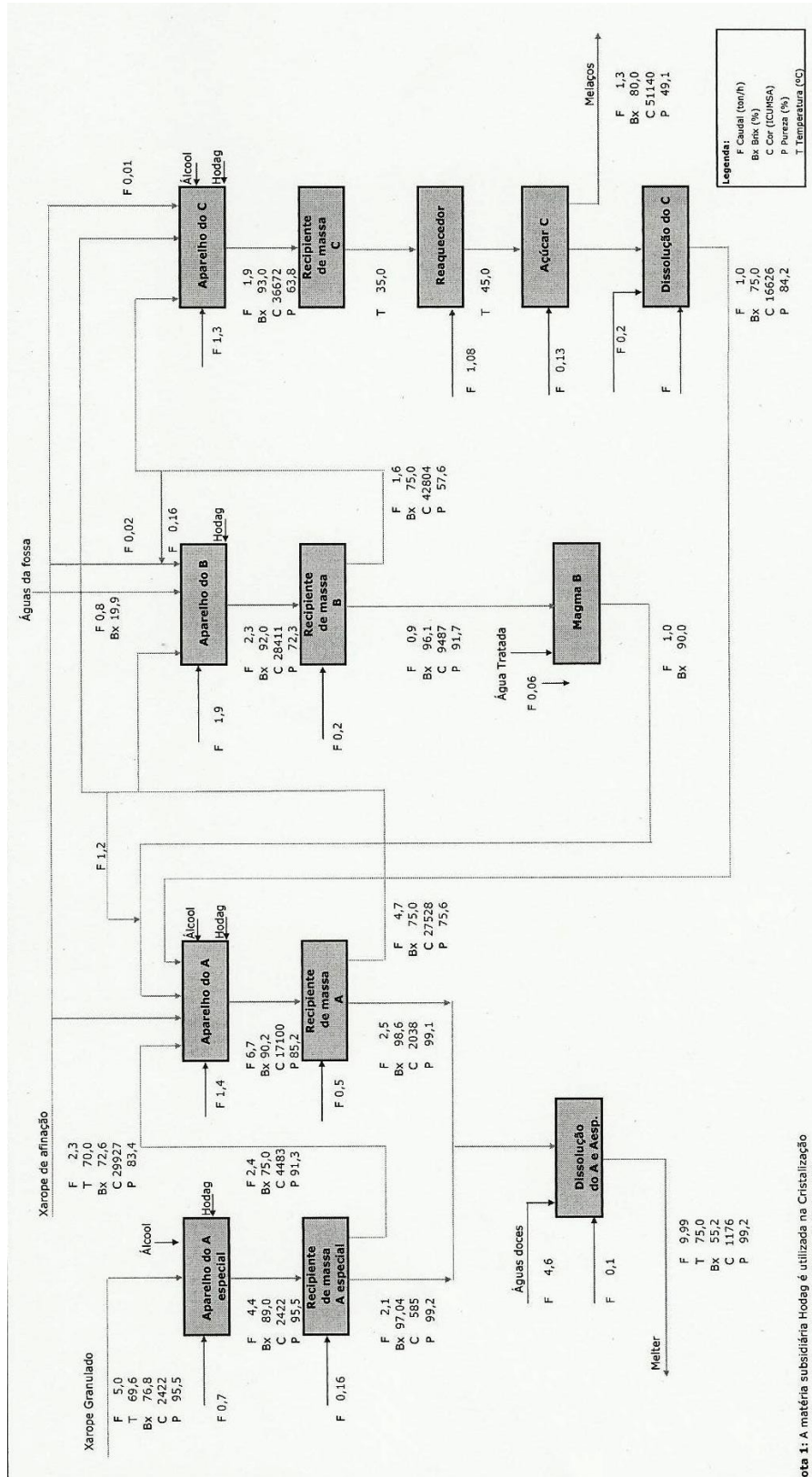
## B.6. Cristalização



## B.7. Secagem

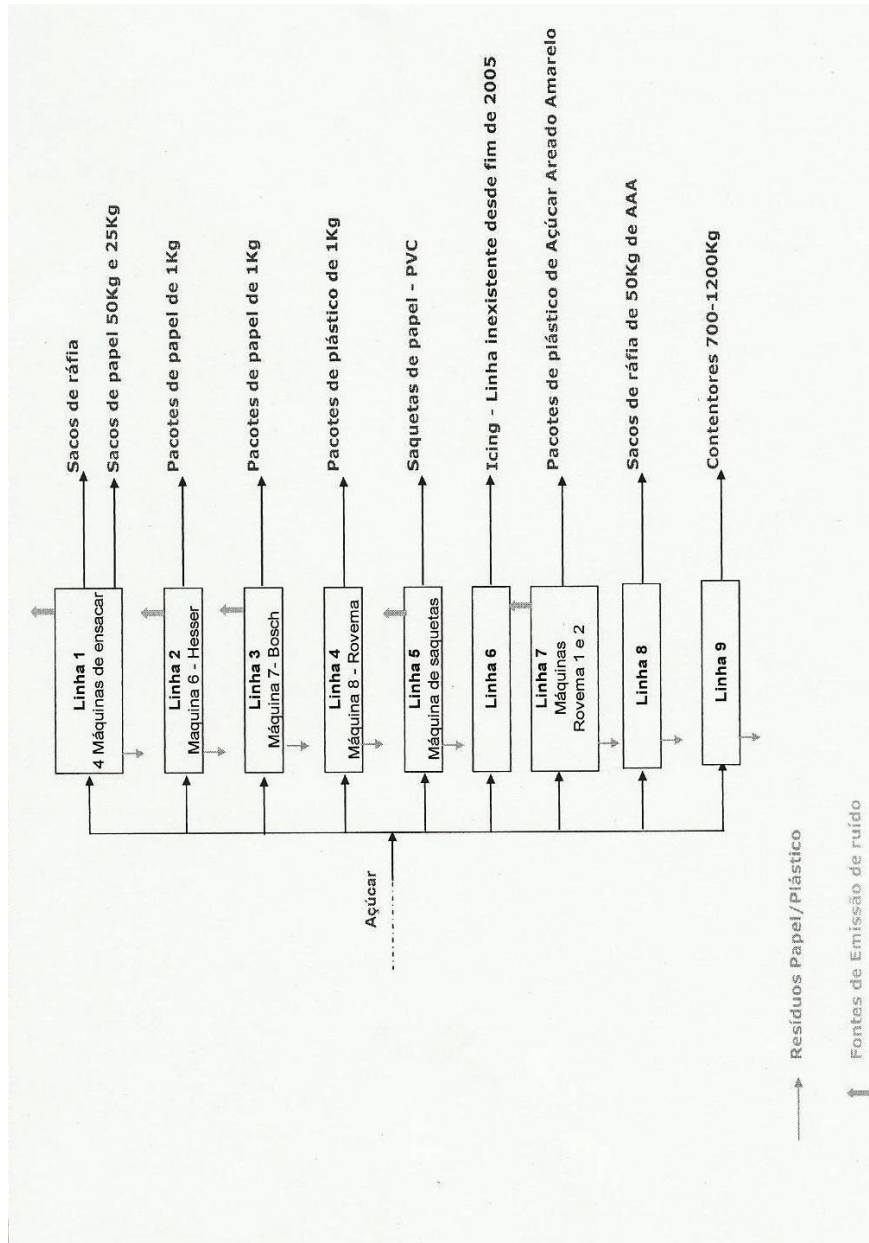


## B.8. Recuperação





## B.9. Embalagem



### C. Especificações dos diferentes tipos de açúcar

Tipo de Açúcar	Sigla	Polarização (°Z)	Açúcar Invertido (% em peso)	Cor em Solução (UI)	Perda por Secagem (% em peso)	Cinza (% em peso)	Dióxido de Enxofre Residual (ppm)	Granulometria	Cinza Sulfatada (% em peso)	Sacarose + Açúcar Invertido – expresso em Sacarose (% em peso)	Amido
Extra-Branco	EB	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 22,5	≤ 0,06	≤ 0,0108	≤ 10	-	-	-	-
Extra-Fino	EF	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 60	≤ 0,06	-	≤ 10	Peneiro 0,85 mm Vestígios Peneiro 0,60 mm Máx. 3% Peneiro 0,15 mm Máx. 10%	-	-	-
Extra-Grosso	EGG	≥ 99,7	≤ 0,04	-	≤ 0,06	-	≤ 10	MA (mm) 0,78 – 1,00 C.V.(%) ≤ 35	-	-	-
Granulado Fino	GF	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 60	≤ 0,06	-	≤ 10	Peneiro 0,71 mm Máx. 7% Peneiro 0,21 mm Máx. 10% C.V.(%) ≤ 40	-	-	-
Fino Especial	FE	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 60	≤ 0,06	-	-	Peneiro 0,71 mm Máx. 7% Peneiro 0,21 mm Máx. 10% C.V.(%) ≤ 40	-	-	-
Granulado	G	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 45	≤ 0,06	-	≤ 10	-	-	-	-
Granulado Branco	GB	≥ 99,9	≤ 0,04	≤ 35	≤ 0,04	≤ 0,015	≤ 6	Peneiro 0,21 mm Máx. 7,5 C.V.(%) ≤ 35	-	-	-
Granulado Especial	GE	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 35	≤ 0,06	-	-	-	-	-	-
Granulado Grosso	GG	≥ 99,7	≤ 0,04	-	≤ 0,06	-	≤ 10	MA > 0,66 mm C.V.(%) ≤ 40	-	-	-
Granulado Grosso Branco	GGB	≥ 99,7	≤ 0,04	≤ 35	≤ 0,06	-	≤ 10	MA > 0,70 mm C.V.(%) ≤ 25	-	-	-
Areado Amarelo	AAA	-	0,3 a 7	≤ 3500	≤ 3,5	-	≤ 10	-	≤ 3,5	≥ 93,0	-
Icing com amido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Máx. 5 %
Mascavado	-	≥ 98,5	≤ 0,4	1500-2500	≤ 0,2	≤ 0,45	≤ 10	MA (mm) 0,90 - 1,20	-	-	-

**D. Tabela de correção do Brix da solução em função da temperatura (°C)  
(ICUMSA, Abril 1994)**

°C	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

NOTA: A temperaturas inferiores a 20° C subtrair os valores da tabela acima.

A temperaturas superiores a 20° C adicionar os valores da tabela acima.

Exemplo: Supondo que se pretende determinar a cor (ICUMSA) de uma solução de açúcar e obteve-se os seguintes resultados:

	Brix (°Brix)	Correcção (g/100 g → g/100 cm <sup>3</sup> )	Absorvância	Temperatura (°C)
Solução Açúcar	50,3	61,9348	0,189	23

Aplicando as equações (3.1) e (3.2) obtemos o seguinte resultado:

$$\text{Cor (ICUMSA)} = 1000 \times \frac{100 \times 0,189}{10 \times (61,9348 + 0,24)} = 30,4 \text{ UI}$$

**E. Tabela de conversão da concentração em (g/100 g) para (g/100 cm<sup>3</sup>)  
(ICUMSA, Abril 1994)**

<b>°Bx</b>	<b>,0</b>	<b>,1</b>	<b>,2</b>	<b>,3</b>	<b>,4</b>	<b>,5</b>	<b>,6</b>	<b>,7</b>	<b>,8</b>	<b>,9</b>
<b>0</b>	0,0000	0,0999	0,1998	0,2998	0,3999	0,5001	0,6003	0,7006	0,8010	0,9015
<b>1</b>	1,0021	1,1027	1,2034	1,3042	1,4051	1,5060	1,6070	1,7081	1,8093	1,9106
<b>2</b>	2,0119	2,1133	2,2148	2,3164	2,4181	2,5198	2,6216	2,7235	2,8255	2,9275
<b>3</b>	3,0296	3,1319	3,2341	3,3365	3,4390	3,5415	3,6441	3,7468	3,8495	3,9524
<b>4</b>	4,0553	4,1583	4,2614	4,3646	4,4678	4,5712	4,6746	4,7781	4,8816	4,9853
<b>5</b>	5,0890	5,1928	5,2967	5,4007	5,5048	5,6089	5,7131	5,8174	5,9218	6,0263
<b>6</b>	6,1309	6,2355	6,3402	6,4450	6,5499	6,6548	6,7599	6,8650	6,9702	7,0755
<b>7</b>	7,1809	7,2864	7,3919	7,4975	7,6032	7,7090	7,8149	7,9209	8,0269	8,1330
<b>8</b>	8,2392	8,3455	8,4519	8,5584	8,6649	8,7715	8,8782	8,9850	9,0919	9,1989
<b>9</b>	9,3059	9,4131	9,5203	9,6276	9,7350	9,8425	9,9500	10,0577	10,1654	10,2732
<b>10</b>	10,3811	10,4891	10,5972	10,7054	10,8136	10,9219	11,0304	11,1389	11,2475	11,3561
<b>11</b>	11,4649	11,5738	11,6827	11,7917	11,9008	12,0100	12,1193	12,2287	12,3381	12,4477
<b>12</b>	12,5573	12,6670	12,7768	12,8867	12,9967	13,1068	13,2170	13,3272	13,4375	13,5480
<b>13</b>	13,6585	13,7691	13,8798	13,9905	14,1014	14,2124	14,3234	14,4345	14,5458	14,6571
<b>14</b>	14,7685	14,8800	14,9915	15,1032	15,2150	15,3268	15,4388	15,5508	15,6629	15,7751
<b>15</b>	15,8874	15,9998	16,1123	16,2249	16,3375	16,4503	16,5631	16,6760	16,7891	16,9022
<b>16</b>	17,0154	17,1287	17,2421	17,3556	17,4691	17,5828	17,6965	17,8104	17,9243	18,0384
<b>17</b>	18,1525	18,2667	18,3810	18,4954	18,6099	18,7245	18,8392	18,9539	19,0688	19,1838
<b>18</b>	19,2988	19,4139	19,5292	19,6445	19,7599	19,8755	19,9911	20,1068	20,2226	20,3385
<b>19</b>	20,4545	20,5705	20,6867	20,8030	20,9193	21,0358	21,1524	21,2690	21,3857	21,5026
<b>20</b>	21,6195	21,7365	21,8537	21,9709	22,0882	22,2056	22,3231	22,4407	22,5584	22,6762
<b>21</b>	22,7941	22,9121	23,0302	23,1484	23,2666	23,3850	23,5035	23,6220	23,7407	23,8595
<b>22</b>	23,9783	24,0973	24,2163	24,3355	24,4547	24,5741	24,6935	24,8131	24,9327	25,0524
<b>23</b>	25,1723	25,2922	25,4122	25,5324	25,6526	25,7729	25,8933	26,0139	26,1345	26,2552
<b>24</b>	26,3760	26,4969	26,6180	26,7391	26,8603	26,9816	27,1030	27,2246	27,3462	27,4679
<b>25</b>	27,5897	27,7116	27,8337	27,9558	28,0780	28,2003	28,3228	28,4453	28,5679	28,6906
<b>26</b>	28,8135	28,9364	29,0594	29,1826	29,3058	29,4291	29,5526	29,6761	29,7998	29,9235
<b>27</b>	30,0473	30,1713	30,2954	30,4195	30,5438	30,6681	30,7926	30,9172	31,0418	31,1666
<b>28</b>	31,2915	31,4165	31,5415	31,6667	31,7920	31,9174	32,0429	32,1685	32,2942	32,4201
<b>29</b>	32,5460	32,6720	32,7981	32,9244	33,0507	33,1771	33,3037	33,4303	33,5571	33,6840
<b>30</b>	33,8109	33,9380	34,0652	34,1925	34,3199	34,4474	34,5750	34,7027	34,8305	34,9584
<b>31</b>	35,0865	35,2146	35,3429	35,4712	35,5997	35,7282	35,8569	35,9857	36,1146	36,2436
<b>32</b>	36,3727	36,5019	36,6312	36,7607	36,8902	37,0198	37,1496	37,2795	37,4094	37,5395
<b>33</b>	37,6697	37,8000	37,9304	38,0609	38,1916	38,3223	38,4532	38,5841	38,7152	38,8464
<b>34</b>	38,9776	39,1090	39,2405	39,3722	39,5039	39,6357	39,7677	39,8997	40,0319	40,1642
<b>35</b>	40,2966	40,4291	40,5617	40,6945	40,8273	40,9602	41,0933	41,2265	41,3598	41,4932
<b>36</b>	41,6267	41,7603	41,8941	42,0271	42,1619	42,2960	42,4301	42,5644	42,6989	42,8334
<b>37</b>	42,9680	43,1028	43,2377	43,3727	43,5078	43,6430	43,7783	43,9137	44,0493	44,1850
<b>38</b>	44,3207	44,4566	44,5927	44,7288	44,8650	45,0014	45,1379	45,2745	45,4112	45,5480
<b>39</b>	45,6849	45,8220	45,9592	46,0965	46,2339	46,3714	46,5090	46,6468	46,7846	46,9226
<b>40</b>	47,0607	47,1990	47,3373	47,4758	47,6143	47,7530	47,8918	48,0308	48,1698	48,3090
<b>41</b>	48,4483	48,5877	48,7272	48,8668	49,0066	49,1464	49,2864	49,4265	49,5668	49,7071
<b>42</b>	49,8476	49,9882	50,1289	50,2697	50,4107	50,5517	50,6929	50,8342	50,9757	51,1172

°Bx	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
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
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

°Bx	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
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									

Exemplo: Supondo que se pretende determinar a cor (ICUMSA) de uma solução de açúcar e obteve-se os seguintes resultados:

	Brix (°Brix)	Absorvância	Temperatura (°C)
Solução Açúcar	50,3	0,189	23

Aplicando as equações (3.1) e (3.2) obtemos o seguinte resultado:

$$\text{Cor (ICUMSA)} = 1000 \times \frac{100 \times 0,189}{10 \times (61,9348 + 0,24)} = 30,4 \text{ UI}$$

**F. Tabela de relação condutividade específica/cinza para soluções a 28 % sólidos**

Cinza %	$\mu\text{scm}^{-1}$	Cinza %	$\mu\text{scm}^{-1}$	Cinza %	$\mu\text{scm}^{-1}$	Cinza %	$\mu\text{scm}^{-1}$
.0010	1.7	.045	78	.40	694	3.2	4381
.0015	2.6	.050	87	.41	712	3.4	4663
.0020	3.5	.060	104	.42	729	3.6	4908
.0025	4.3	.070	122	.43	747	3.8	5167
.0030	5.2	.080	139	.44	764	4.0	5417
.0035	6.1	.090	156	.45	781	4.2	5666
.0040	6.9	.10	174	.46	799	4.4	5911
.0045	7.8	.11	191	.47	815	4.6	6161
.005	8.7	.12	208	.48	833	4.8	6373
.006	10.4	.13	226	.49	848	5.0	6651
.007	12.2	.14	243	.50	863	5.2	6891
.008	13.9	.15	260	.55	935	5.4	7155
.009	15.6	.16	278	.60	1005	5.6	7395
.010	17.4	.17	295	.65	1075	5.8	7649
.011	19.1	.18	313	.70	1140	6.0	7885
.012	20.8	.19	330	.75	1210	6.2	8134
.013	22.6	.20	347	.80	1270	6.4	8379
.014	24.3	.21	365	.85	1335	6.6	8620
.015	26.0	.22	382	.90	1396	6.8	8865
.016	27.8	.23	399	.95	1454	7.0	9105
.017	29.5	.24	417	1.00	1514	7.2	9364
.018	31.3	.25	434	1.10	1630	7.4	9599
.019	33.0	.26	451	1.20	1760	7.6	9854
.020	34.7	.27	469	1.30	1906	7.8	10094
.021	36.5	.28	486	1.40	2053	8.0	10344
.022	38.2	.29	503	1.50	2199	8.2	10602
.023	39.9	.30	521	1.60	2346	8.4	10838
.024	41.7	.31	538	1.70	2493	8.6	11088
.025	43.4	.32	556	1.80	2639	8.8	11337
.026	45.1	.33	573	1.90	2786	9.0	11578
.027	46.9	.34	590	2.00	2933	9.2	11832
.028	48.6	.35	608	2.20	3208	9.4	12044
.029	50.4	.36	625	2.40	3425	9.6	12289
.030	52.1	.37	642	2.60	3748	9.8	12520
.035	61	.38	660	2.80	4007	10.0	12761
.040	69	.39	677	3.00	4183	10.2	13006

## G. Tabela e figuras referentes ao capítulo 4

Tabela 1 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do xarope de dissolução.

Xarope de dissolução											
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
16-Dez	0,08	0,04	25-Jan	0,14	0,06	02-Mar	0,15	0,10	04-Abr	0,12	0,06
19-Dez	0,09	0,08	27-Jan	0,19	0,06	05-Mar	0,13	0,06	05-Abr	0,12	0,05
20-Dez	0,06	0,01	01-Fev	0,08	0,06	06-Mar	0,27	0,18	09-Abr	0,26	0,07
21-Dez	0,11	0,06	03-Fev	0,07	0,05	07-Mar	0,13	0,06	10-Abr	0,07	0,07
27-Dez	0,27	0,19	07-Fev	0,11	0,05	08-Mar	0,23	0,06	11-Abr	0,10	0,05
28-Dez	0,06	0,10	08-Fev	0,14	0,05	09-Mar	0,17	0,05	17-Abr	0,07	0,07
29-Dez	0,17	0,05	10-Fev	0,11	0,06	12-Mar	0,24	0,13	18-Abr	0,07	0,05
30-Dez	0,12	0,05	13-Fev	0,10	0,10	13-Mar	0,32	0,08	19-Abr	0,06	0,11
02-Jan	0,08	0,11	14-Fev	0,10	0,11	14-Mar	0,21	0,07	20-Abr	0,04	0,09
03-Jan	0,16	0,05	15-Fev	0,13	0,06	15-Mar	0,23	0,06	26-Abr	0,09	0,07
04-Jan	0,17	0,06	16-Fev	0,13	0,05	16-Mar	0,17	0,06	27-Abr	0,08	0,07
09-Jan	0,10	0,07	17-Fev	0,20	0,05	19-Mar	0,12	0,11	02-Mai	0,16	0,10
11-Jan	0,16	0,07	22-Fev	0,16	0,05	20-Mar	0,04	0,08	03-Mai	0,08	0,09
13-Jan	0,23	0,06	23-Fev	0,22	0,05	21-Mar	0,07	0,08	04-Mai	0,04	0,11
17-Jan	0,05	0,04	27-Fev	0,07	0,09	22-Mar	0,06	0,05	07-Mai	0,12	0,09
19-Jan	0,07	0,06	28-Fev	0,19	0,05	26-Mar	0,07	0,13	08-Mai	0,10	0,06
20-Jan	0,19	0,06	29-Fev	0,15	0,08	03-Abr	0,26	0,13	09-Mai	0,10	0,07

Tabela 2 – Estimativas populacionais das variáveis do xarope da dissolução.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
INV	68	0,13	0,12	0,07	0,78	2,91
ASH	68	0,07	0,06	0,03	1,61	6,69



Tabela 3 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do licor bruto.

Licor bruto											
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
15-Dez	0,21	0,19	23-Jan	0,21	0,20	05-Mar	0,50	0,21	25-Abr	0,18	0,25
16-Dez	0,18	0,17	24-Jan	0,17	0,19	06-Mar	0,16	0,20	26-Abr	0,16	0,22
17-Dez	0,19	0,17	25-Jan	0,14	0,18	07-Mar	0,23	0,20	02-Mai	0,47	0,17
19-Dez	0,15	0,14	26-Jan	0,21	0,19	08-Mar	0,21	0,19	03-Mai	0,15	0,21
20-Dez	0,29	0,18	27-Jan	0,16	0,20	09-Mar	0,18	0,19	04-Mai	0,25	0,21
22-Dez	0,39	0,14	28-Jan	0,26	0,19	12-Mar	0,18	0,17	05-Mai	0,15	0,20
23-Dez	0,20	0,13	30-Jan	0,21	0,18	13-Mar	0,17	0,19	07-Mai	0,17	0,21
24-Dez	0,26	0,15	31-Jan	0,18	0,18	14-Mar	0,17	0,19	08-Mai	0,20	0,20
27-Dez	0,25	0,16	01-Fev	0,22	0,21	15-Mar	0,17	0,20	09-Mai	0,21	0,18
28-Dez	0,17	0,17	02-Fev	0,25	0,20	16-Mar	0,22	0,20	10-Mai	0,28	0,22
29-Dez	0,23	0,18	03-Fev	0,21	0,22	17-Mar	0,17	0,18	11-Mai	0,37	0,24
30-Dez	0,18	0,18	04-Fev	0,22	0,19	19-Mar	0,22	0,18	12-Mai	0,36	0,22
31-Dez	0,19	0,15	06-Fev	0,21	0,21	20-Mar	0,20	0,20	14-Mai	0,46	0,19
02-Jan	0,18	0,13	07-Fev	0,18	0,19	21-Mar	0,20	0,17	15-Mai	0,23	0,16
03-Jan	0,16	0,14	08-Fev	0,18	0,19	22-Mar	0,21	0,19	16-Mai	0,20	0,17
05-Jan	0,30	0,22	09-Fev	0,17	0,22	23-Mar	0,26	0,20	17-Mai	0,16	0,15
06-Jan	0,21	0,21	10-Fev	0,18	0,20	28-Mar	0,19	0,19	18-Mai	0,24	0,16
07-Jan	0,22	0,20	11-Fev	0,22	0,17	29-Mar	0,13	0,19	21-Mai	0,22	0,20
09-Jan	0,21	0,18	13-Fev	0,24	0,19	30-Mar	0,19	0,16	22-Mai	0,32	0,19
10-Jan	0,26	0,21	14-Fev	0,22	0,21	02-Abr	0,50	0,14	23-Mai	0,21	0,17
11-Jan	0,22	0,24	15-Fev	0,14	0,19	03-Abr	0,25	0,21	24-Mai	0,26	0,25
12-Jan	0,20	0,19	16-Fev	0,20	0,18	04-Abr	0,19	0,21	25-Mai	0,14	0,18
13-Jan	0,15	0,20	21-Fev	0,31	0,18	09-Abr	0,33	0,17	26-Mai	0,16	0,19
14-Jan	0,18	0,18	22-Fev	0,27	0,21	10-Abr	0,13	0,19	28-Mai	0,22	0,16
16-Jan	0,20	0,15	23-Fev	0,19	0,18	16-Abr	0,13	0,22	29-Mai	0,21	0,19
17-Jan	0,15	0,17	27-Fev	0,16	0,19	17-Abr	0,15	0,26	30-Mai	0,23	0,14
18-Jan	0,15	0,20	28-Fev	0,15	0,19	18-Abr	0,12	0,25	31-Mai	0,29	0,15
19-Jan	0,19	0,22	29-Fev	0,22	0,20	19-Abr	0,13	0,23	01-Jun	0,30	0,14
20-Jan	0,20	0,19	01-Mar	0,16	0,19	23-Abr	0,22	0,24	04-Jun	0,23	0,12
21-Jan	0,24	0,24	02-Mar	0,13	0,19	24-Abr	0,20	0,25	05-Jun	0,25	0,16

Tabela 4 – Estimativas populacionais das variáveis do licor bruto.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
INV	120	0,22	0,20	0,07	2,01	8,15
ASH	120	0,19	0,19	0,03	0,03	3,21

Tabela 5 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes para o licor bruto.

Variáveis	N	C <sub>R</sub>	UWL <sub>R</sub>	UCL <sub>R</sub>
ASH	120	0,02	0,05	0,07

Tabela 6 – Estimativas obtidas na análise das amplitudes após remoção de valores discrepantes.

Variáveis	N	C <sub>R</sub>	UWL <sub>R</sub>	UCL <sub>R</sub>
ASH	116	0,02	0,05	0,07

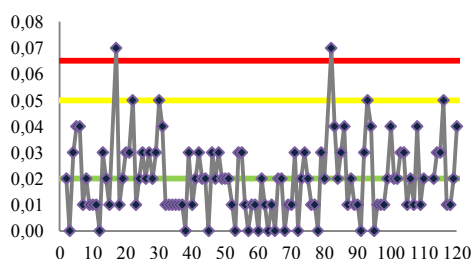


Figura 1 – Carta de controle das amplitudes após remoção dos valores discrepantes.

Tabela 7 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do licor carbonatado

Licor carbonatado														
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
16-Dez	0,18	0,23	27-Jan	0,16	0,18	06-Mar	0,48	0,16	10-Abr	0,09	0,14	16-Mai	0,18	0,13
19-Dez	0,13	0,18	01-Fev	0,18	0,20	07-Mar	0,18	0,17	11-Abr	0,14	0,18	17-Mai	0,12	0,13
20-Dez	0,20	0,21	03-Fev	0,20	0,25	08-Mar	0,17	0,16	17-Abr	0,13	0,15	18-Mai	0,18	0,13
21-Dez	0,15	0,19	07-Fev	0,16	0,17	09-Mar	0,12	0,14	18-Abr	0,12	0,14	21-Mai	0,29	0,19
27-Dez	0,36	0,33	08-Fev	0,17	0,20	12-Mar	0,43	0,19	19-Abr	0,11	0,13	22-Mai	0,21	0,17
28-Dez	0,21	0,20	10-Fev	0,11	0,23	13-Mar	0,19	0,17	20-Abr	0,11	0,18	23-Mai	0,19	0,13
29-Dez	0,16	0,26	13-Fev	0,16	0,17	14-Mar	0,16	0,14	26-Abr	0,14	0,15	24-Mai	0,24	0,22
30-Dez	0,20	0,26	14-Fev	0,20	0,25	15-Mar	0,15	0,15	27-Abr	0,17	0,18	25-Mai	0,11	0,12
02-Jan	0,15	0,19	15-Fev	0,15	0,21	16-Mar	0,21	0,21	02-Mai	0,10	0,14	28-Mai	0,14	0,12
03-Jan	0,10	0,14	16-Fev	0,23	0,30	19-Mar	0,14	0,16	03-Mai	0,14	0,16	29-Mai	0,13	0,13
04-Jan	0,25	0,25	17-Fev	0,18	0,22	20-Mar	0,17	0,13	04-Mai	0,15	0,17	30-Mai	0,13	0,17
09-Jan	0,13	0,13	22-Fev	0,21	0,26	21-Mar	0,14	0,14	07-Mai	0,16	0,17	31-Mai	0,18	0,22
11-Jan	0,22	0,22	23-Fev	0,16	0,21	22-Mar	0,15	0,13	08-Mai	0,15	0,21	01-Jun	0,17	0,16
13-Jan	0,14	0,19	27-Fev	0,04	1,00	26-Mar	0,07	0,19	09-Mai	0,17	0,19	05-Jun	0,18	0,19
17-Jan	0,12	0,16	28-Fev	0,12	0,22	03-Abr	0,16	0,19	10-Mai	0,15	0,24			
19-Jan	0,17	0,23	29-Fev	0,18	0,31	04-Abr	0,17	0,17	11-Mai	0,20	0,23			
20-Jan	0,16	0,19	02-Mar	0,12	0,20	05-Abr	0,15	0,22	14-Mai	0,29	0,21			
25-Jan	0,15	0,15	05-Mar	0,40	0,23	09-Abr	0,10	0,15	15-Mai	0,11	0,15			

Tabela 8 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do licor filtrado.

Licor filtrado														
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
15-Dez	0,23	0,2	17-Jan	0,13	0,14	15-Fev	0,16	0,17	23-Mar	0,2	0,16	10-Mai	0,2	0,16
16-Dez	0,28	0,17	18-Jan	0,13	0,14	16-Fev	0,18	0,16	27-Mar	0,21	0,17	11-Mai	0,3	0,38
17-Dez	0,18	0,16	19-Jan	0,21	0,15	21-Fev	0,28	0,15	28-Mar	0,18	0,18	12-Mai	0,37	0,24
19-Dez	0,11	0,13	20-Jan	0,16	0,14	22-Fev	0,22	0,15	29-Mar	0,18	0,16	14-Mai	0,2	0,15
20-Dez	0,25	0,17	21-Jan	0,18	0,18	23-Fev	0,14	0,13	30-Mar	0,17	0,17	15-Mai	0,16	0,16
22-Dez	0,2	0,16	23-Jan	0,18	0,16	27-Fev	0,1	0,18	02-Abr	0,35	0,14	16-Mai	0,2	0,16
23-Dez	0,22	0,16	24-Jan	0,13	0,14	28-Fev	0,13	0,15	03-Abr	0,15	0,17	17-Mai	0,13	0,16
24-Dez	0,25	0,14	25-Jan	0,12	0,14	29-Fev	0,16	0,16	04-Abr	0,15	0,18	18-Mai	0,23	0,17
27-Dez	0,24	0,14	26-Jan	0,17	0,14	01-Mar	0,12	0,17	09-Abr	0,18	0,15	19-Mai	0,31	0,17
28-Dez	0,16	0,15	27-Jan	0,28	0,13	02-Mar	0,15	0,19	10-Abr	0,14	0,15	21-Mai	0,22	0,16
29-Dez	0,23	0,18	28-Jan	0,24	0,15	05-Mar	0,38	0,23	16-Abr	0,09	0,16	22-Mai	0,27	0,17
30-Dez	0,22	0,18	30-Jan	0,14	0,13	06-Mar	0,17	0,19	17-Abr	0,11	0,17	23-Mai	0,2	0,15
31-Dez	0,17	0,16	31-Jan	0,16	0,14	07-Mar	0,18	0,19	18-Abr	0,15	0,16	24-Mai	0,15	0,17
02-Jan	0,2	0,13	01-Fev	0,18	0,17	08-Mar	0,15	0,19	19-Abr	0,09	0,16	25-Mai	0,12	0,16
03-Jan	0,12	0,14	02-Fev	0,28	0,16	09-Mar	0,18	0,18	23-Abr	0,22	0,17	26-Mai	0,18	0,16
05-Jan	0,2	0,16	03-Fev	0,19	0,18	12-Mar	0,26	0,16	24-Abr	0,2	0,17	28-Mai	0,14	0,14
06-Jan	0,21	0,15	04-Fev	0,19	0,17	13-Mar	0,15	0,17	25-Abr	0,16	0,17	29-Mai	0,13	0,15
07-Jan	0,19	0,15	06-Fev	0,19	0,16	14-Mar	0,15	0,17	26-Abr	0,12	0,17	30-Mai	0,24	0,15
09-Jan	0,2	0,14	07-Fev	0,17	0,16	15-Mar	0,16	0,16	02-Mai	0,15	0,15	31-Mai	0,23	0,13
10-Jan	0,2	0,18	08-Fev	0,14	0,17	16-Mar	0,23	0,17	03-Mai	0,17	0,16	01-Jun	0,3	0,14
11-Jan	0,22	0,17	09-Fev	0,14	0,17	17-Mar	0,23	0,18	04-Mai	0,16	0,15	04-Jun	0,33	0,13
12-Jan	0,24	0,15	10-Fev	0,13	0,17	19-Mar	0,22	0,16	05-Mai	0,16	0,16	05-Jun	0,3	0,15
13-Jan	0,11	0,15	11-Fev	0,23	0,16	20-Mar	0,17	0,15	07-Mai	0,13	0,16			
14-Jan	0,17	0,14	13-Fev	0,24	0,15	21-Mar	0,13	0,16	08-Mai	0,15	0,17			
16-Jan	0,16	0,14	14-Fev	0,18	0,16	22-Mar	0,15	0,17	09-Mai	0,16	0,16			

Tabela 9 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do licor branco.

Licor branco											
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH
15-Dez	0,21	0,14	24-Jan	0,14	0,14	07-Mar	0,13	0,16	03-Mai	0,13	0,14
16-Dez	0,18	0,18	25-Jan	0,14	0,13	08-Mar	0,15	0,16	04-Mai	0,14	0,15
17-Dez	0,19	0,14	26-Jan	0,2	0,13	09-Mar	0,16	0,15	05-Mai	0,15	0,13
19-Dez	0,14	0,13	27-Jan	0,16	0,13	12-Mar	0,3	0,21	07-Mai	0,12	0,14
20-Dez	0,26	0,15	28-Jan	0,19	0,13	13-Mar	0,21	0,16	08-Mai	0,13	0,14
22-Dez	0,27	0,17	30-Jan	0,27	0,15	14-Mar	0,13	0,15	09-Mai	0,13	0,16
23-Dez	0,22	0,17	31-Jan	0,19	0,13	15-Mar	0,18	0,15	10-Mai	0,2	0,15
24-Dez	0,25	0,17	01-Fev	0,15	0,14	16-Mar	0,22	0,14	11-Mai	0,18	0,56
27-Dez	0,25	0,14	02-Fev	0,16	0,14	17-Mar	0,19	0,15	12-Mai	0,22	0,27
28-Dez	0,17	0,12	03-Fev	0,21	0,14	19-Mar	0,24	0,17	14-Mai	0,27	0,19
29-Dez	0,22	0,13	04-Fev	0,18	0,13	20-Mar	0,15	0,14	15-Mai	0,18	0,14
30-Dez	0,22	0,13	06-Fev	0,3	0,17	21-Mar	0,12	0,14	16-Mai	0,22	0,14
31-Dez	0,21	0,13	07-Fev	0,21	0,16	22-Mar	0,15	0,14	17-Mai	0,2	0,15
02-Jan	0,17	0,18	08-Fev	0,17	0,16	23-Mar	0,13	0,15	18-Mai	0,27	0,14
03-Jan	0,11	0,12	09-Fev	0,17	0,15	27-Mar	0,14	0,15	19-Mai	0,31	0,17
05-Jan	0,25	0,15	10-Fev	0,17	0,16	28-Mar	0,16	0,15	21-Mai	0,22	0,16
06-Jan	0,2	0,15	11-Fev	0,13	0,15	29-Mar	0,14	0,15	22-Mai	0,26	0,15
07-Jan	0,21	0,15	13-Fev	0,16	0,16	30-Mar	0,21	0,17	23-Mai	0,18	0,14
09-Jan	0,22	0,15	14-Fev	0,16	0,16	02-Abr	0,24	0,15	24-Mai	0,22	0,14
10-Jan	0,15	0,13	15-Fev	0,1	0,15	03-Abr	0,2	0,18	25-Mai	0,11	0,14
11-Jan	0,19	0,17	16-Fev	0,14	0,15	04-Abr	0,13	0,15	26-Mai	0,32	0,14
12-Jan	0,18	0,14	21-Fev	0,27	0,18	09-Abr	0,2	0,16	28-Mai	0,13	0,15
13-Jan	0,17	0,15	22-Fev	0,22	0,15	10-Abr	0,12	0,14	29-Mai	0,17	0,13
14-Jan	0,14	0,15	23-Fev	0,15	0,15	16-Abr	0,09	0,16	30-Mai	0,15	0,14
16-Jan	0,15	0,15	27-Fev	0,09	0,17	17-Abr	0,12	0,15	31-Mai	0,26	0,14
17-Jan	0,09	0,14	28-Fev	0,11	0,15	18-Abr	0,1	0,14	01-Jun	0,23	0,15
18-Jan	0,14	0,13	29-Fev	0,13	0,16	19-Abr	0,1	0,14	04-Jun	0,33	0,18
19-Jan	0,24	0,14	01-Mar	0,12	0,16	23-Abr	0,13	0,16	05-Jun	0,23	0,14
20-Jan	0,24	0,13	02-Mar	0,18	0,16	24-Abr	0,17	0,15			
21-Jan	0,2	0,14	05-Mar	0,24	0,17	25-Abr	0,14	0,14			
23-Jan	0,15	0,16	06-Mar	0,18	0,16	26-Abr	0,14	0,14			

Tabela 10 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do licor concentrado.

Licor concentrado														
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH			
16-Dez	0,14	0,2	01-Fev	0,16	0,24	12-Mar	0,18	0,32	20-Abr	0,11	0,13	24-Mai	0,22	0,28
19-Dez	0,14	0,16	03-Fev	0,17	0,23	13-Mar	0,13	0,23	26-Abr	0,1	0,17	25-Mai	0,14	0,15
20-Dez	0,24	0,24	07-Fev	0,18	0,22	14-Mar	0,12	0,16	27-Abr	0,14	0,18	28-Mai	0,17	0,17
21-Dez	0,19	0,22	08-Fev	0,13	0,2	15-Mar	0,14	0,15	02-Mai	0,13	0,18	29-Mai	0,13	0,2
27-Dez	0,3	0,24	10-Fev	0,13	0,21	16-Mar	0,15	0,16	03-Mai	0,14	0,17	30-Mai	0,12	0,17
28-Dez	0,18	0,2	13-Fev	0,24	0,23	19-Mar	0,18	0,18	04-Mai	0,18	0,18	31-Mai	0,16	0,21
29-Dez	0,17	0,22	14-Fev	0,2	0,24	20-Mar	0,12	0,14	07-Mai	0,17	0,18	01-Jun	0,14	0,18
30-Dez	0,2	0,29	15-Fev	0,11	0,17	21-Mar	0,15	0,14	08-Mai	0,15	0,21	05-Jun	0,18	0,2
02-Jan	0,26	0,24	16-Fev	0,14	0,2	22-Mar	0,15	0,14	09-Mai	0,12	0,23	06-Jun	0,18	0,18
03-Jan	0,12	0,19	17-Fev	0,15	0,2	26-Mar	0,26	0,18	10-Mai	0,16	0,2			
04-Jan	0,27	0,24	22-Fev	0,24	0,29	03-Abr	0,13	0,19	11-Mai	0,19	0,29			
09-Jan	0,08	0,15	23-Fev	0,12	0,2	04-Abr	0,12	0,18	14-Mai	0,26	0,41			
11-Jan	0,2	0,24	27-Fev	0,15	0,27	05-Abr	0,15	0,22	15-Mai	0,11	0,17			
13-Jan	0,15	0,18	28-Fev	0,13	0,24	09-Abr	0,12	0,18	16-Mai	0,21	0,17			
17-Jan	0,12	0,16	29-Fev	0,12	0,22	10-Abr	0,12	0,17	17-Mai	0,11	0,13			
19-Jan	0,22	0,24	02-Mar	0,12	0,2	11-Abr	0,1	0,14	18-Mai	0,14	0,14			
20-Jan	0,21	0,2	07-Mar	0,21	0,21	17-Abr	0,11	0,15	21-Mai	0,27	0,17			
25-Jan	0,12	0,15	08-Mar	0,17	0,2	18-Abr	0,1	0,17	22-Mai	0,22	0,21			
27-Jan	0,17	0,17	09-Mar	0,13	0,15	19-Abr	0,07	0,14	23-Mai	0,17	0,15			

Tabela 11 - Valores diários da percentagem de invertidos (INV) e de cinzas estimadas por condutimetria (ASH) do xarope granulado.

Xarope granulado														
	INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH		INV	ASH			
16-Dez	0,79	1,10	01-Fev	1,09	1,30	08-Mar	0,85	1,20	18-Abr	0,92	1,23	22-Mai	2,05	1,58
19-Dez	0,74	0,95	03-Fev	1,28	1,70	09-Mar	0,86	1,20	19-Abr	0,98	1,48	23-Mai	2,32	1,54
20-Dez	1,22	1,40	07-Fev	1,03	1,30	12-Mar	1,24	1,30	20-Abr	1,09	1,52	24-Mai	2,40	1,36
21-Dez	0,61	0,85	08-Fev	1,11	1,20	13-Mar	1,46	1,60	26-Abr	1,70	1,52	25-Mai	2,71	1,25
27-Dez	1,41	1,40	10-Fev	0,75	1,30	14-Mar	1,86	1,90	27-Abr	1,50	1,56	28-Mai	1,33	1,60
28-Dez	1,15	1,20	13-Fev	1,38	2,00	15-Mar	1,41	1,70	02-Mai	2,08	1,70	29-Mai	1,48	1,60
29-Dez	1,31	1,80	14-Fev	1,17	1,30	16-Mar	1,49	1,70	03-Mai	1,66	1,80	30-Mai	1,04	1,50
30-Dez	1,09	1,60	15-Fev	1,22	2,00	19-Mar	1,13	1,10	04-Mai	1,14	1,90	31-Mai	1,47	1,90
02-Jan	1,24	1,40	16-Fev	1,11	1,90	20-Mar	0,80	0,90	07-Mai	1,00	1,31	01-Jun	1,58	2,00
03-Jan	1,17	1,60	17-Fev	0,62	1,70	21-Mar	1,30	1,50	08-Mai	1,41	1,30	05-Jun	1,36	1,10
04-Jan	1,69	1,70	22-Fev	1,27	1,50	22-Mar	1,30	1,50	09-Mai	1,43	1,61	06-Jun	2,00	1,80
09-Jan	0,72	0,85	23-Fev	1,25	1,50	26-Mar	1,59	1,35	10-Mai	1,63	1,58			
11-Jan	1,39	1,30	27-Fev	1,18	1,40	03-Abr	1,30	1,10	11-Mai	1,21	2,14			
13-Jan	1,17	1,60	28-Fev	0,73	1,80	04-Abr	1,67	1,46	14-Mai	1,65	1,46			
17-Jan	0,74	1,00	29-Fev	1,23	2,40	05-Abr	1,30	1,84	15-Mai	1,48	1,53			
19-Jan	1,42	1,70	02-Mar	0,94	1,80	09-Abr	0,92	1,15	16-Mai	1,39	1,52			

20-Jan	1,54	1,70	05-Mar	1,41	1,50	10-Abr	1,35	1,48	17-Mai	1,67	1,55		
25-Jan	1,16	1,50	06-Mar	2,10	2,00	11-Abr	1,32	1,55	18-Mai	2,02	1,61		
27-Jan	1,54	1,90	07-Mar	1,14	1,40	17-Abr	0,69	1,41	21-Mai	1,42	1,51		

Tabela 12 – Estimativas populacionais das variáveis do xarope granulado.

Variável	N	Média	Mediana	StdErr	Assimetria	Curtose
ASH	87	1,51	1,51	0,29	0,10	3,34

Tabela 13– Estimativa das amplitudes através de ensaios sucessivos.

N	$R_{i(ASH)}$	N	$R_{i(ASH)}$	N	$R_{i(ASH)}$
1		30	0,20	59	0,25
2	0,15	31	0,00	60	0,04
3	0,45	32	0,10	61	0,00
4	0,55	33	0,40	62	0,04
5	0,55	34	0,60	63	0,14
6	0,20	35	0,60	64	0,10
7	0,60	36	0,30	65	0,10
8	0,20	37	0,50	66	0,59
9	0,20	38	0,60	67	0,01
10	0,20	39	0,20	68	0,31
11	0,10	40	0,00	69	0,03
12	0,85	41	0,10	70	0,56
13	0,45	42	0,30	71	0,68
14	0,30	43	0,30	72	0,07
15	0,60	44	0,20	73	0,01
16	0,70	45	0,00	74	0,03
17	0,00	46	0,60	75	0,06
18	0,20	47	0,20	76	0,10
19	0,40	48	0,60	77	0,07
20	0,60	49	0,00	78	0,04
21	0,40	50	0,15	79	0,18
22	0,40	51	0,25	80	0,11
23	0,10	52	0,36	81	0,11
24	0,10	53	0,38	82	0,00
25	0,70	54	0,69	83	0,10
26	0,70	55	0,33	84	0,40
27	0,70	56	0,07	85	0,10
28	0,10	57	0,14	86	0,90
29	0,20	58	0,18	87	0,70