



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO: OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL

Uberlândia-MG
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
NÚCLEO DE FENÔMENOS DE TRANSPORTE E OPERAÇÕES UNITÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO: OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL

Anderson dos Santos Morais

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia-MG
2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M827c Morais, Anderson dos Santos, 1975-
Cristalização de ácido cítrico : otimização operacional / Anderson dos Santos Morais. - - 2007.
23 f. : il.

Orientadores: José Roberto Delalibera Finzer.
José Romário Limaverde.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Cristalização - Teses. 2. Ácido cítrico - Teses. I. Finzer, José Roberto Delalibera. II. Limaverde, José Romário. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.065.5

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

**BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDERSON
DOS SANTOS MORAIS APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 27/06/2007.**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JOSÉ ROBERTO DELALIBERA FINZER
ORIENTADOR – FEQUI/UFU

PROF. DR. MARCO AURÉLIO CREMASCO
FEQ/UNICAMP

PROF. DR. JOSÉ ROMÁRIO LIMAVERDE
CO-ORIENTADOR – FEQUI/UFU

PROF. DR. ELOÍZIO JÚLIO RIBEIRO
FEQUI/UFU

À Maria Carolina Bernardes Ferreira e Morais (minha Filha) e à Carolina Bernardes Ferreira
(minha companheira), meus Amores e fonte de todas as minhas inspirações.

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois Ele e somente Ele é O responsável pelo milagre da vida, razão de toda existência. Agradeço diariamente por ter me possibilitado esta grande conquista.

À minha esposa e companheira, **Carolina Bernardes Ferreira**, pela paciência ao longo dessa jornada, pelo amor oferecido, pelo carinho, pela dedicação e pelo respeito, TE AMO.

Ao meu **Pai José Cassimiro de Moraes** e à minha **Mãe Dolores Maria dos Santos Moraes**, ensinaram-me sempre que a humildade aliada ao esforço e dedicação forma a base do caráter do ser humano, impulsionando a sonhos cada vez mais difíceis, porém sempre reais; minha profunda consideração e gratidão, AMO vocês.

Aos meus Mestres e Amigos, **Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer** e **Prof. Dr. José Romário Limaverde**, que sempre me mostraram como caminhar dentro dos labirintos da vida profissional, mas nunca me levaram à saída, lição que me conduzirá por toda vida.

À **FAZU** pela oportunidade de realizar este trabalho, com a abertura de suas instalações físicas e pelo tempo disponibilizado do trabalho, uma grande gratidão também pela minha formação, pois esta foi fundamental ao longo desta trajetória.

A meu amigo **Guilherme Vinicius de Moraes Rocha**, que me auxiliou na parte experimental deste trabalho e que tanto me apoiou, muitíssimo obrigado.

Aos amigos de faculdade, sempre apoiando e torcendo por minhas vitórias, além de compartilhar experiências e aprendizados. Saudades.

A um amigo especial, **Fabício Profiro de Oliveira (goiano)**, tenho a ele, muito respeito e uma sincera amizade, pelos momentos de descontração, pelos conselhos e pelo respeito. Muito obrigado por tudo, AMIGO.

A todos os Professores e demais Membros do PPGEQ da FEQUI - UFU, estes foram sem dúvida, imprescindíveis para minha formação e co-responsáveis por mais essa conquista em minha vida. Agradeço de coração.

A todos, que direta ou indiretamente se fizeram presentes durante os tropeços e vitórias ao longo minha trajetória, os que me julgavam inimigo foi com quem mais aprendi a ser forte, e os que me julgavam amigo o incentivo e o positivismo nesse começo de minha caminhada.

OBRIGADO!

*“Pouco importa a ousadia dos seus planos
Eles podem vir da vivência de um ancião
ou da inocência de um menino
O importante é você crer
na juventude que existe dentro de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos”*

Zé Geraldo

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| Lista de Figuras | i |
| Lista de Tabelas | ii |
| Lista de Símbolo | iii |
| Resumo | v |
| Abstract | vi |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1. O Ácido Cítrico..... | 6 |
| 2.2. Cristalização | 8 |
| 2.3. Equilíbrio Sólido-Líquido: Diagrama de Fases | 12 |
| 2.4. Tipos de Cristalização: influência da supersaturação | 15 |
| 2.5. Agitação e sua influência na cristalização | 17 |
| 2.6. Etapas da Cristalização | 18 |
| 2.6.1. Geração da Força Motriz | 19 |
| 2.6.2. Nucleação | 19 |
| 2.6.3. Crescimento dos Cristais | 23 |
| 2.6.3 (a). Crescimento em Espiral | 26 |
| 2.6.3 (b). Crescimento por nucleação bidimensional | 26 |
| 2.6.3 (c). Crescimento rugoso..... | 27 |
| 2.7. Cristalização por resfriamento | 32 |
| 2.8. Rendimento dos cristais | 32 |
| 2.9. Cristalização Batelada | 33 |
| 2.10. Semeadura..... | 33 |
| 2.11. Lima ácida tahiti (limão tahiti) | 34 |
| 2.12. Separação do ácido cítrico | 35 |
| 2.13. Modelagem matemática..... | 35 |
| 2.13.1. Balanço de massa para cristalizador batelada | 35 |
| 2.13.2. Balanço de Energia..... | 36 |
| 2.14. Planejamento experimental..... | 37 |
| 2.14.1. Conceito gerais de experimentação | 39 |
| 2.14.2. Técnicas de planejamento e análise de experimentos | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 2.14.3. Planejamento fatorial 2^K | 41 |
| 2.14.4. Planejamento fatorial fracionado 2^{K-p} | 42 |
| 2.14.5. Planejamento fatorial 3^K | 43 |
| 2.14.6. Planejamento Composto Central | 44 |
| 2.14.7. Metodologia de superfície de resposta | 46 |
| 2.14.8. Análise canônica de superfície de resposta | 50 |
| 3. Material e Métodos | 54 |
| 3.1. Metodologia experimental | 55 |
| 3.1.1. Extração do suco de limão..... | 55 |
| 3.1.2. Separação do ácido cítrico..... | 56 |
| 3.1.3. Unidade Experimental | 57 |
| 3.2. Ensaio experimental | 58 |
| 3.2.1. Caracterização da Semente..... | 61 |
| 3.2.2. Estudo da taxa de crescimento dos cristais de ácido cítrico..... | 62 |
| 3.2.3. Planejamento experimental | 63 |
| 3.2.4. Análise estatística | 65 |
| 4. Resultados e discussão | 68 |
| 4.1. Otimização da cristalização do ácido cítrico | 69 |
| 4.2. Estudo da cinética de crescimento..... | 73 |
| 4.3. Extração do suco de limão..... | 78 |
| 5. Conclusão | 80 |
| 5.1. Quanto ao rendimento da cristalização | 80 |
| 5.2. Quanto ao processo de extração | 80 |
| 5.3. Quanto às perdas de ácido cítrico no processamento | 80 |
| 5.4. Quanto ao crescimento dos cristais..... | 80 |
| 5.5. Quanto a cinética de crescimento dos cristais..... | 81 |
| 6. Sugestões para trabalhos futuros | 83 |
| ANEXO A | 84 |
| 7. Referências bibliográficas | 88 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1(a) – Fórmula estrutural do ácido cítrico | 7 |
| Figura 2.1 (b) – Sistema cristalográfico do ácido cítrico N | 7 |
| Figura 2.2 – Solubilidade do ácido cítrico em diferentes temperaturas | 8 |
| Figura 2.3 – Fatores que influenciam a velocidade de crescimento global dos cristais | 9 |
| Figura 2.4 – Interação dos fatores de cristalização com a DTC | 10 |
| Figura 2.5 – Diagrama de solubilidade | 14 |
| Figura 2.6 – Fluxograma do processo de cristalização-flash | 17 |
| Figura 2.7 – Perfil de conc. perpendicular à superfície do cristal durante o crescimento | 25 |
| Figura 2.8 – Mecanismo de crescimento em espiral de um cristal | 26 |
| Figura 2.9 – Mecanismo de crescimento por nucleação bidimensional de um cristal | 27 |
| Figura 2.10 – Mecanismo de crescimento rugoso de um cristal | 27 |
| Figura 2.11 – Curvas para crescimento espiral, polinuclear (B+S) e rugoso | 28 |
| Figura 2.12 – Lima ácida Tahiti inteira e cortada ao meio | 34 |
| Figura 2.13 – Fluxograma da separação do ácido cítrico do limão | 36 |
| Figura 2.14 – Representação gráfica do planejamento composto central | 45 |
| Figura 2.15 – Esquema do Planejamento Composto Central | 46 |
| Figura 2.16 – Gráficos de contorno de superfície de resposta | 52 |
| Figura 3.1 – Extrator SKYMSEN ESB | 56 |
| Figura 3.2 – Sistema de cristalização | 57 |
| Figura 3.3 – Esquema de cristalização | 58 |
| Figura 3.4 – Fluxograma do processo de extração do ácido cítrico | 59 |
| Figura 3.5 – Distribuição das massas de sementes em relação à média | 62 |
| Figura 3.6 – Forma canônica par uma superfície de resposta em duas variáveis | 66 |
| Figura 4.1 – Superfícies de resposta para a produção de ácido cítrico como uma função das variáveis independentes: X_2 - grau de supersaturação e X_3 - semeadura (número de sementes)..... | 71 |
| Figura 4.2 – Fotos das sementes e dos cristais..... | 74 |
| Figura 4.3 – Crescimento dos cristais em função do tempo de cristalização | 75 |
| Figura 4.4 – Comportamento da taxa de crescimento em relação ao tempo de cristalização .. | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Solubilidade do ácido cítrico em diferentes temperaturas | 7 |
| Tabela 2.2 – Representação dos mecanismos de nucleação | 20 |
| Tabela 2.3 – Matriz de planejamento do experimento fatorial 2 ³ | 43 |
| Tabela 3.1 – Massa das sementes | 61 |
| Tabela 3.2 – Níveis codificados para o PCC | 64 |
| Tabela 3.3 – PCC com variáveis independentes codificadas X1 = velocidade de rotação X2 = supersaturação e X3 = semeadura (n° de sementes) | 64 |
| Tabela 4.1 – Resultados do planejamento experimental | 69 |
| Tabela 4.2 – Análise de variância (ANOVA) | 70 |
| Tabela 4.3 – Massa média dos cristais em função do tempo de cristalização..... | 73 |
| Tabela 4.4 – Dimensões características médias | 73 |
| Tabela 4.5 – Valores dos fatores de forma k_v e k_L em cada experimento | 76 |
| Tabela 4.6 – Valores dos parâmetros G , ρ , S , g e K_G em cada experimento..... | 77 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|-------------|--|----------------------------------|
| A | Área do cristal | m^2 |
| a_s | Área superficial dos cristais | m^2 |
| B | Taxa de nucleação secundária (a) | $\# m^{-3} s^{-1}$ |
| B_0 | Taxa de nucleação secundária (b) | $\# m^{-3} s^{-1}$ |
| $B(L)$ | Taxa de aparecimento | $\# m^{-4} s^{-1}$ |
| C | Concentração da solução, massa de ácido cítrico por volume | $kg m^{-3}$ |
| C_b | Concentração no seio da solução | $mol m^{-3}$ |
| C_i | Concentração na interface do cristal | $mol m^{-3}$ |
| c_p | calor específico do magma | $J kg^{-1} K^{-1}$ |
| C_{sat} | Concentração de saturação no equilíbrio | $kg m^{-3}$ |
| C^* | Concentração de equilíbrio da solução, | $mol m^{-3}$ |
| D | Coefficiente de difusão | $m^2 s^{-1}$ |
| $D(L)$ | Taxa de desaparecimento | $\# m^{-4} s^{-1}$ |
| f | Fração do solvente (kg/kg de solvente inicial) | [-] |
| g | Ordem de cinética de crescimento | [-] |
| $G(L)$ | Taxa de crescimento linear | $m s^{-1}$ |
| G_0 | Velocidade limite de crescimento para um dado cristal | $m s^{-1}$ |
| G_{prim} | Taxa de crescimento primária | $m s^{-1}$ |
| G_{sec} | Taxa de crescimento secundária | $m s^{-1}$ |
| J | Taxa de nucleação | $\# m^{-3} s^{-1}$ |
| k_N | Constante de velocidade de nucleação | [-] |
| K | Constante de Boltzmann | $1,3805 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ |
| K_b | Constante da taxa de nucleação secundária | [-] |
| K_G | Constante da cinética de crescimento dos cristais | [-] |
| k_L | Fator de forma superficial | [-] |
| k_v | Fator de forma volumétrico | [-] |
| k_d | Coefficiente de transferência de massa | $kg s^{-1}$ |
| L_c | Dimensão característica | m |
| L_m | Tamanho médio dos cristais | m |
| m_c | Massa dos cristais | kg |
| m | Massa dos cristais | kg |
| M | Ordem de nucleação aparente | [-] |
| M_T | Densidade do magma | $kg m^{-3}$ |
| \dot{m}_c | Taxa específica de produção de cristais | $kg s^{-1}$ |
| N | Termo relacionado à intensidade de agitação do sistema | [-] |
| N_c | Número de cristais | $\#$ |
| N | Número de partículas | $\#$ |

| | | |
|------------------|--|---|
| R | Razão de soluto (kg soluto hidratado/kg de soluto anidro) | [-] |
| R | Velocidade de rotação | rad s ⁻¹ |
| Re | Número adimensional de Reynolds | [-] |
| S_0 | Massa inicial do solvente | kg |
| S | Medida de Supersaturação | [-] |
| Sh | Número Sherwood | [-] |
| Sc | Número Schmidt | [-] |
| SI | Intensidade de separação | [-] |
| t | Tempo de cristalização | h |
| T | Temperatura do sistema | °C ou K |
| T_{banho} | Temperatura do banho | °C |
| T_{sat} | Temperatura de Saturação | °C |
| $T_{termômetro}$ | Temperatura do termômetro | °C |
| T_c | Temperatura de cristalização | °C |
| U | Coefficiente global de transferência de calor | J m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹ |
| \bar{v} | Velocidade linear de crescimento dos cristais | m s ⁻¹ |
| V | Volume do sistema | m ³ |
| W | Fração mássica do soluto | [-] |
| X_i | Valores codificados | [-] |
| Y | Resposta, m _{Cristais} /m _{Sementes} | [-] |
| α | Nível de significância estatística | [-] |
| α_c | Fator de forma volumétrico ₁ | [-] |
| β_i | Coefficientes do polinômio no planejamento experimental | [-] |
| ΔC | Supersaturação | [-] |
| ΔH_c | Calor de cristalização | J mol ⁻¹ |
| δ | Espessura da camada limite | m |
| δ | Solubilidade, kg ácido cítrico/100 kg água | [-] |
| γ | Tensão interfacial (energia por área superficial do cristal) | J m ⁻² |
| ε | Energia dissipada pelo agitador | J kg ⁻¹ |
| σ | Supersaturação relativa | [-] |
| ρ_c | Densidade do cristal | kg m ⁻³ |
| v | Volume da partícula | m ⁻³ |

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a cristalização do ácido cítrico, que foi extraído do suco do limão Tahiti. Os experimentos foram realizados em um cristalizador operando em batelada, com controles de agitação e temperatura. Foram analisadas as influências de três variáveis sobre a produção do ácido cítrico: grau de supersaturação, número de partículas de ácido cítrico compondo a sementeira (sementes) e velocidade de agitação. Os efeitos dessas variáveis e de suas interações foram analisados pela metodologia da superfície de resposta. As maiores influências foram exercidas pela supersaturação e pela velocidade de agitação. Realizando uma análise canônica da superfície de resposta ajustada, determinaram-se os valores ótimos das variáveis que levaram à máxima produção de ácido cítrico: de 356 rpm e supersaturação $S= 1,26$; utilizando 27 sementes. Nestas condições, a relação massa de cristais pela massa de sementes (γ) para o ácido cítrico alcança o valor de 2,2700. Um estudo cinético do crescimento dos cristais de ácido cítrico revelou que o aumento médio da massa dos cristais foi de $1,375 \times 10^{-6}$ kg e o aumento médio das dimensões características de $0,48 \times 10^{-3}$ m, para o tempo de 2,5 horas de cristalização. A taxa de crescimento calculada diminuiu ao longo do tempo de cristalização, provavelmente, pela diminuição da força motriz e pela dependência que a taxa de crescimento dos cristais tem em relação ao tamanho dos mesmos. Os cristais menores apresentam taxas de crescimento maiores que os cristais maiores e a cristalização não seguiu a lei ΔL de McCabe. O estudo cinético da taxa de crescimento mostrou que K_G variou ao longo dos experimentos, provavelmente pela influência hidrodinâmica na agitação, ou seja, partículas maiores se comportam de maneira diferente das partículas menores no leito de cristalização numa dada agitação.

Palavras – Chave: Cristalização, Ácido cítrico, Otimização operacional.

ABSTRACT

In this work the crystallization of citric acid using Tahiti lemon juice was studied. The experiments were carried out in a batch crystallizer, with agitation and temperature control. The influences of three variables according to a composite experimental design on the production of citric acid were analyzed: super saturation, crystal number (seeding) and speed stirred. The effects of these variables and their interactions were analyzed by the response surface methodology. The biggest influences were exerted by supersaturation and by speed stirred. Through a canonic analysis of the adjusted response surface, the optimal variables values that led to the biggest production of citric acid were determined: $R = 356$ rpm (speed stirred); $S = 1.26$ super saturation and $N = 27$ seeding. In these conditions, the relations of the crystal mass and seed mass for citric acid (y) reached 2.2700. A kinetic study into the growth from the crystal of citric acid showed that the average increase of the mass of crystals was 1.375×10^{-6} kg (102% of the initial mass) and it showed presented an average increase of the characteristic dimensions of 0.48×10^{-3} m after two hours of crystallization. The calculated growth rate decreases throughout the time, probably because of the reduction of the driving force and for the dependence that the growth rate of crystals has in related to the size of the same ones. Being that lesser crystals possess bigger growth rate that the crystals biggest not following. The smaller crystals show a larger growth rate than the bigger crystals and crystallization didn't follow the McCabe ΔL law. The kinetic study of the growth rate showed that K_G changed through the experiments, probably because of hydrodynamic influence in the agitation, that is, bigger particles behave in a different way from smaller particles on the crystallizer in a certain agitation.

Key – Word: Crystallization, Citric acid, Operational optimization.

1. INTRODUÇÃO

1. Introdução

A cristalização é uma operação utilizada na obtenção de espécies químicas puras, muito utilizada na indústria de alimentos e na indústria química. Muitos pesquisadores como NÝVLT e colaboradores (1985); MULLIN (1988) e GIULIETTE e colaboradores (2001) vêm propondo modelos matemáticos que representem bem a operação de cristalização.

A cristalização influencia muito no processo de fabricação e na característica do produto, como solubilidade, tamanho e forma dos cristais.

Na cristalização, substâncias do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo evoluem para o estado cristalino. A operação é muito utilizada comercialmente na separação de numerosas substâncias cristalinas. Em alguns casos a produção é pequena, mas os produtos geralmente possuem alta pureza (MULLIN, 1988).

A cristalização é empregada em muitos casos, como uma maneira adequada na purificação de substâncias cristalizáveis de uma mistura de espécies químicas proveniente de materiais *in natura*. A cristalização pode ocorrer com formação de partículas, como na solidificação de um líquido ou na formação de cristais provenientes de solutos em uma solução.

A cristalização ocorre em sistemas multicomponentes e multifásicos, com transferência simultânea de calor e massa entre as fases. As partículas cristalinas têm seu tamanho e sua distribuição de tamanho variando ao longo do tempo, durante o curso do processo (MULLIN, 1972). As impurezas presentes na solução têm grande influência no processo, podendo alterar o hábito (forma) dos cristais e as características físicas, como a resistência. A qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das operações em batelada podem ser diretamente afetadas pelas condições de operação do cristalizador, como a velocidade de rotação de um agitador e o volume do sistema (COSTA, 2003).

A operação de cristalização deve, portanto, satisfazer o melhor desempenho que leva ao produto final com qualidade, especificações desejadas e com viabilidade econômica. Daí a grande importância de se otimizar essa operação. A escolha do tipo de cristalizador depende fundamentalmente da curva de solubilidade do produto que se deseja cristalizar e do método de operação (batelada ou contínuo).

A cristalização, a partir de uma solução saturada, inicia-se com o fenômeno de nucleação, seguido do crescimento de cristais. Conseqüentemente, é importante compreender estes dois fenômenos para realizar o projeto de um cristalizador ou na determinação das

condições da operação do mesmo. Os dados da cinética do crescimento dos cristais também são indispensáveis para determinação das condições operacionais, (TAKIYAMA, ETO, MATSUOKA, 2002).

A cristalização industrial é requerida para produzir cristais com tamanho, forma e pureza desejados como, por exemplo, cristais de ácido cítrico para uso em indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas. Algumas características importantes dos cristais, tais como o polimorfismo, ocorrem no estágio de nucleação. Conseqüentemente, a fim de controlar as características dos cristais, a nucleação deve ser bem compreendida. Na etapa de nucleação, os núcleos são produzidos ao ocorrer o aumento local da concentração em uma solução supersaturada. Quando a solução se torna supersaturada, as moléculas do soluto começam a se agregar por evolução termodinâmica, sendo influenciada em alguns casos pela agitação (SAITO, *et al.* 2002). Uma técnica alternativa consiste em usar sementes, que são pequenas partículas de soluto e operar em condições que evitem a ocorrência da nucleação.

Em cristalizadores industriais, a supersaturação e o atrito são freqüentemente os principais fatores na formação de núcleos adicionais. O atrito pode causar a ruptura de um cristal em duas ou mais partes, conduzindo à formação de núcleos. É um processo mecânico que ocorre devido à agitação induzida ao sistema. As diversas fontes potenciais do atrito consistem de impactos entre cristais e impulsor de agitação, colisões entre cristais, colisões dos cristais nas paredes do equipamento e raramente, forças de cisalhamento, agindo na superfície dos cristais em conseqüência do movimento do fluido em torno dos cristais. A maneira em que as partículas fraturam depende principalmente de sua natureza e da intensidade da energia do impacto. A abrasão ocorre quando a energia aplicada é insuficiente para causar fratura significativa das partículas, o que causa um grande número de partículas muito finas removidas do cristal. A ruptura ocorre quando o sistema recebe energia adicional à energia de abrasão (SAITO, *et al.* 2002).

A lima ácida “Tahiti” (*Citrus latifolia*), popularmente conhecida como limão Tahiti, fruto de origem híbrida, possui os frutos de forma ovalada, não apresentam sementes, com massa média de 70 g. Seu suco é abundante, 50% do peso do fruto, com teores médios de sólidos solúveis de 9°Brix e teor de ácido cítrico no suco, entre 6% e 7%.

O ácido cítrico é um componente encontrado em várias frutas cítricas, como o limão, laranja e também pode ser encontrado em órgãos humanos e de animais (BESSA, 2001).

Na atualidade o ácido cítrico é produzido por fermentação de sacarose utilizando, principalmente, o *Aspergillus niger*. A demanda de ácido cítrico tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido a redução no custo de produção. A produção

mundial de ácido cítrico em 2006 foi de aproximadamente 450.000 toneladas por ano, sendo os Estados Unidos da América o maior produtor. A fábrica da Cargill Agrícola S/A, localizada em Uberlândia, Minas Gerais, contribui com aproximadamente 10% da produção mundial.

Este trabalho consiste na continuidade do estudo da cristalização do ácido cítrico comercial, fornecido pela Cargill, onde se estudou a influência da agitação na cristalização do referido ácido, utilizando sistemas de agitação com paletas rotativas e com discos vibrados.

O objetivo deste trabalho é estudar a cristalização de ácido cítrico extraído do limão Tahiti, operando em batelada em diferentes níveis de supersaturação, de velocidade de agitação e de quantidade de sementes, parâmetros estes determinantes no desempenho da cristalização. Portanto, neste trabalho pretende-se estudar a influência das variáveis supracitadas no processo de cristalização e efetuar a otimização operacional da cristalização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - O Ácido Cítrico

O ácido cítrico (ácido 2-Hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico), $C_3H_5O(COOH)_3$, é um sólido cristalino branco, inodoro, de sabor levemente ácido, de massa molecular 192,13 kg/kmol, ponto de fusão 153°C e temperatura de decomposição térmica de 175°C. É um ácido orgânico fraco, que pode ser encontrado nos frutos cítricos. É usado como conservante natural (antioxidante), sendo classificado como acidulante INS 330 pela *International Numbering System* (Sistema Internacional de Numeração), sistema numérico elaborado pelo *Codex Committee on Food Additives and Contaminants* (CCFAC) para identificação de contaminantes e aditivos alimentícios ao invés de utilizar o próprio nome do aditivo.

O ácido cítrico proporciona sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas, utilizado em larga escala na indústria alimentícia, como na fabricação de: refrigerantes, caramelos, sucos de frutas, marmeladas, geléias, conservas de hortaliças e produtos lácteos (THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA, 2001).

O ácido cítrico é um acidulante versátil, tendo como características alta solubilidade, ação sequestrante de íons metálicos, que previne reações indesejáveis de oxidação, formação de cor e de aromas em produtos alimentícios (FERREIRA, 1987). A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas-COOH que podem perder um próton em soluções, como consequência forma-se um íon citrato. Os citratos são bons controladores de pH de soluções ácidas. O citrato de cálcio ou "sal amargo" é uma importante substância, que se utiliza geralmente na preservação e condimentação dos alimentos (THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA, 2001).

Em temperaturas entre 20°C e 35°C, o ácido cítrico puro encontra-se na forma cristalina. Pode existir na forma anidra ou como monohidrato. A temperatura média de transição da forma de monohidrato para a forma anidra é 36,6°C. Os cristais de ácido cítrico anidro são classificados, de acordo com os sete sistemas cristalográficos, como ortorrômnicos, onde as dimensões L_1 , L_2 e L_3 são diferentes e os ângulos ϕ , γ e θ são de 90° (MULLIN, 1972). A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural e a forma ortorrômbrica de um cristal de ácido cítrico anidro.

Segundo MARISON (1988), o ácido cítrico foi isolado do suco de limão e cristalizado por Scheele em 1784, sendo sua produção de alto custo operacional. Já em 1893 foi

desenvolvida a obtenção do ácido cítrico utilizando *Penicillium* e *Mucor*, com produção em larga escala, através da fermentação por superfície, utilizando como matéria-prima a sacarose. O ácido cítrico pode ser obtido por síntese química, processo este que não foi aceito comercialmente, apesar de apresentar rendimento maior que no processo por fermentação.

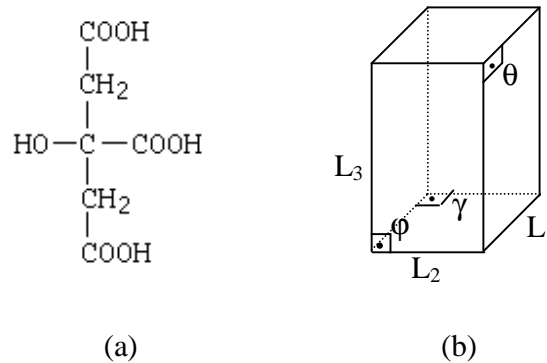


Figura 2.1 – (a) Fórmula estrutural (b) Sistema cristalográfico do ácido cítrico

Atualmente, o ácido cítrico é quase que exclusivamente produzido industrialmente através de processos de biossíntese, utilizando como agente biológico o fungo *Aspergillus niger*. Dois processos são utilizados na biossíntese deste ácido, o de superfície e o submerso, que se diferenciam essencialmente pelo modo de crescimento do microrganismo (LEONEL & CERADA, 1995).

O *Aspergillus niger* é fácil de ser manuseado, os substratos não são onerosos, o rendimento é alto, e o processo é econômico (MARISON, 1988).

A solubilidade do ácido cítrico em água em função da temperatura, é disponibilizada por NÝVLT (1971), cujos dados são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Solubilidade do ácido cítrico em água a diferentes temperaturas.

| Temperatura (°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Solubilidade δ (kg ácido cítrico/100 kg água) | 96 | 118 | 146 | 183 | 215 | 277 | 372 | 526 |

Fonte: NÝVLT, 1971.

A fim de se estimar a solubilidade do ácido cítrico em uma temperatura intermediária às apresentadas na Tabela 2.1, a Figura 2.2 apresenta uma curva ajustada para o intervalo de temperatura de $0^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$ (NÝVLT, 1971).

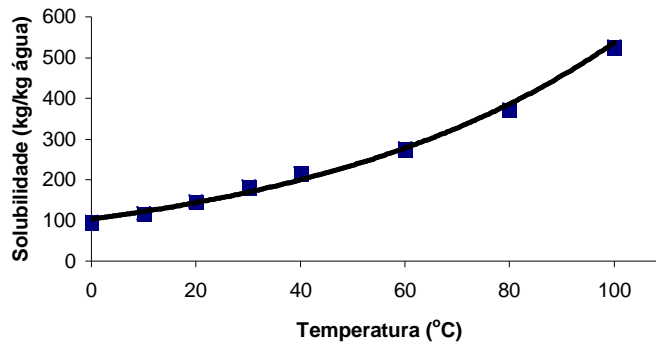


Figura 2.2 – Solubilidade do ácido cítrico em diferentes temperaturas.

Adaptado de Nývlt (1971).

A Equação 2.1 representa os dados na Figura 2.2, com um coeficiente correlação $R^2 = 0,9915$, sendo T expresso em $^{\circ}\text{C}$.

$$\delta = 103,32e^{0,0165(T_{\text{sat}})} \quad (2.1)$$

2.2 – Cristalização

A cristalização consiste em uma operação de separação e purificação de substâncias em solução, para a recuperação de espécies químicas dissolvidas em uma solução, refino de produtos intermediários e produção de materiais puros (BESSA, 2001). É classificada como um fenômeno físico-químico que consiste na formação de uma fase sólida cristalina (PEREIRA, 1997).

MULLIN (1972) afirma que a cristalização é uma operação muito importante para a redução de custo nas indústrias, pois estando o soluto em forma de cristais sólidos, o manuseio, o transporte e a estocagem são facilitados.

O processo de cristalização possui a vantagem de produzir um produto puro, que pode ser cristalizado em apenas uma etapa com possibilidade de controlar as dimensões de suas

partículas. A desvantagem do processo surge quando é necessário purificar mais de uma substância, pois será necessária a utilização de equipamentos adicionais (MOYERS & ROUSSEAU, 1987).

No processo de cristalização duas etapas estão envolvidas na formação de cristais macroscópicos: surgimento de núcleos e o crescimento destes núcleos. A natureza complexa do fenômeno de crescimento de cristais resulta da transferência simultânea de calor e massa, necessitando-se informações do comportamento hidrodinâmico dos sistemas (RANDOLPH & LARSON, 1988). A Figura 2.3 apresenta alguns fatores que influenciam diretamente o crescimento dos cristais.

Mesmo em sistemas bem controlados, existe uma variação na velocidade de crescimento dos cristais. Este fenômeno é chamado de dispersão na velocidade de crescimento, e resulta de fatores estocásticos no processo.



Figura 2.3 - Fatores que influenciam a velocidade de crescimento global dos cristais.

Adaptado de Randolph e Larson (1988).

Como não existem duas partículas com exatamente o mesmo tamanho, a caracterização do material deve ser feita por meio da distribuição de tamanhos de partícula (DTP); no caso de cristais, distribuição de tamanho de cristais (DTC).

A DTC apresenta complexas interações com fatores que a influenciam. A Figura 2.4 mostra de forma simplificada as interações entre os fatores que mais influenciam a DTC.

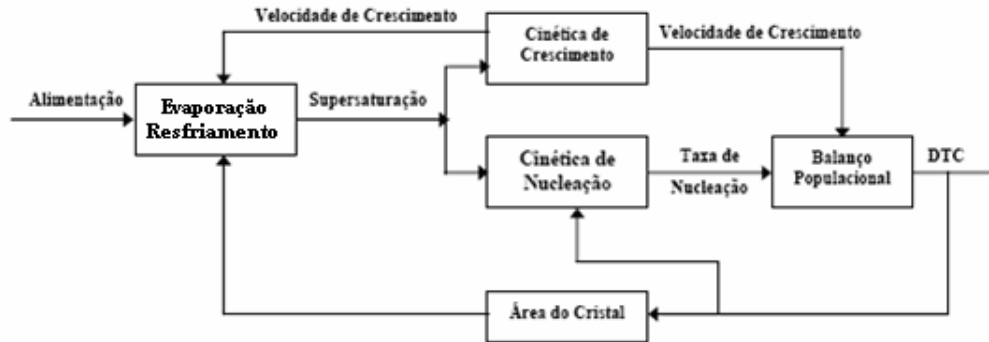


Figura 2.4 - Fatores que influenciam a DTC. Adaptado de Randolph e Larson (1988).

A extração de uma amostra representativa do conteúdo de um cristalizador operando a alta temperatura e baixa pressão pode ocasionar uma expansão *flash* quando exposta à temperatura e pressão ambientes. Em tais casos é aconselhável que se diminuam os tempos de amostragem e de manejo e que seja efetuada a separação dos cristais do licor-mãe de forma rápida e eficiente, de modo a interromper o processo de cristalização. Uma vez conseguida a amostra, deve-se separar os cristais do licor mãe o mais rápido possível. Normalmente tal ação envolve a filtração, lavagem e secagem dos cristais. Entretanto, cada uma destas operações pode afetar a distribuição de tamanho de cristal original, daí a necessidade de efetuar estudos específicos e aprofundados para cada de situação. Existe complexidade na análise do tamanho de cristais e na forma da partícula; sua densidade, área, irregularidade e a aglomeração são fatores que devem ser considerados na análise da DTC. É impossível contemplar toda a faixa de tamanhos que ocorrem nos sistemas de cristalização (RANDOLPH & LARSON, 1988).

A contagem e a quantificação do tamanho de partículas utilizando um microscópio é um trabalho tedioso e que necessita muito tempo, enquanto que o peneiramento é provavelmente mais fácil e certamente o método mais utilizado, embora tenha certas restrições de aplicabilidade. Uma técnica apropriada para a análise de pequenos cristais é o princípio do contador Coulter. Outra técnica que está sendo muito utilizada para contagem e determinação do tamanho de partículas é a técnica de análise de imagens.

A distribuição de tamanho dos cristais é função de dois mecanismos simultâneos: nucleação e crescimento dos cristais, ambos dependentes de fatores como supersaturação,

fluidodinâmica da suspensão de cristais e presença de impurezas. A supersaturação por ser a força motriz da cristalização é uma das condições mais importantes do processo (NÝVLT, *et al.* 2001).

A pureza dos cristais é afetada por parâmetros operacionais como: temperatura, intensidade de agitação, técnicas de lavagem e filtração ou centrifugação (NÝVLT, *et al.* 1985).

Segundo MULLIN (1972), o fenômeno de cristalização engloba três etapas sucessivas: estabelecimento da força motriz; formação do núcleo do cristal (ou adição de sementeira), e crescimento dos cristais.

O cristal ou estado cristalino é um dos estados da matéria, ou seja, uma das duas formas em que o estado sólido pode ocorrer (PEREIRA, 1997). Neste estado ocorre o arranjo regular das moléculas, átomos ou íons em um retículo. Os cristais constituídos por retículos possuem seus átomos, moléculas ou íons localizados em vértices (BESSA, 2001).

A maioria dos materiais cristalinos são anisotrópicos, isto é, suas propriedades físicas dependem da direção em que são medidas. Os cristais possuem um arranjo espacial organizado sendo o estado cristalino extremamente regular (PEREIRA, 1997).

Devido a esta regularidade, o cristal apresenta uma estrutura poliédrica típica para cada substância, e este fato exterioriza-se em nível macroscópico, desde que um cristal desenvolva cada uma das faces de modo a mantê-las sob o mesmo ângulo em relação a um plano de referência. Os cristais por sua vez são constituídos por um grande número de unidades de pequeninas dimensões, cada uma delas com o formato do cristal-mãe (PEREIRA, 1997).

Segundo MULLIN (1992), os cristais são classificados em 14 tipos poliédricos, incorporados em sete sistemas, de acordo com a simetria que cada tipo apresenta. Os sistemas cristalinos são: (1) regular; (2) tetragonal; (3) ortorrômbico; (4) monoclinico; (5) triclinico; (6) trigonal e (7) hexagonal. Além disso, cada sistema ainda é dividido em 32 diferentes classes, que dependem da simetria dos cristais.

Os cristais podem ser classificados de acordo com a estrutura química como iônicos, covalentes, moleculares e metálicos. Um cristal iônico é formado por partículas eletricamente carregadas, imobilizadas por ligações iônicas. Um cristal covalente é composto por átomos que não possuem carga efetiva, sendo mantidas por ligações covalentes. Um cristal molecular, como o de ácido cítrico, é composto por moléculas mantidas na estrutura por forças fracas, como pontes de hidrogênio. Já um cristal metálico compõe-se de cátions idênticos entre si, mantidos em

posição através de ligações metálicas, sendo que seus elétrons externos movem-se numa nuvem de grandes proporções, se relacionada com a dimensão atômica (PEREIRA, 1997).

MULLIN (1972), afirma que a escolha do solvente a ser utilizado no auxílio ao processo de cristalização é fundamental, pois influencia significativamente o hábito do cristal. Fatores como o grau de pureza, toxicidade e sua compatibilidade com o soluto influenciam diretamente na formação de cristais puros, com tamanho e forma desejados.

Os cristais ainda podem ser divididos em isomorfos e polimorfos. Quando duas ou mais substâncias quimicamente diferentes se cristalizam de formas idênticas são denominados isomorfos. Polimorfos quando substâncias quimicamente idênticas são capazes de se cristalizarem de formas diferentes (BESSA, 2001).

BESSA (2001) indica que os cristais se diferenciam uns dos outros por quatro tipos de simetria: reflexão; rotação; inversão; inversão-rotação.

2.3 – Equilíbrio Sólido-Líquido: Diagrama de Fases

Os dados de equilíbrio sólido-líquido do sistema são de grande importância para a avaliação das condições do processo de formação dos cristais. Auxiliam na avaliação da viabilidade do processo, na determinação do solvente mais adequado, na preparação da solução e na seleção da pressão e temperatura a serem utilizadas nos processos.

O diagrama de fases é um dos recursos mais utilizados, pois relacionam a solubilidade do componente com a temperatura de operação do sistema (MULLIN, 1972).

Na cristalização, é importante definir os conceitos de solubilidade, saturação e supersaturação. Solubilidade é a medida da capacidade do soluto se dissolver em um determinado solvente. Uma das maneiras de expressar a solubilidade é em partes de massa do soluto por 100 partes de massa do solvente. A solubilidade, para a maioria das substâncias, aumenta relativamente com o aumento da temperatura (MYERSON, 1993).

Uma solução é denominada saturada, a uma dada temperatura, quando possui a maior quantidade de soluto possível de ser dissolvido no solvente. Já a solução se mostrará supersaturada quando possuir uma quantidade maior de soluto dissolvido do que na saturação, e o estado de supersaturação apresenta instabilidade. A solução que apresenta menor quantidade de

soluto dissolvido que na saturação é determinada como uma solução insaturada (McCABE, *et al.*, 1993).

Segundo MULLIN (1988), uma solução é dita saturada quando está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida constituída por seu soluto a uma dada temperatura. Experimentalmente, a concentração de saturação de uma substância pode ser obtida pela determinação da máxima quantidade solubilizada em um solvente. A solubilidade freqüentemente aumenta com o aumento da temperatura, mas existem alguns sistemas em que a concentração de saturação permanece aproximadamente constante ou diminui com o aumento da temperatura. Quando uma solução contém mais soluto dissolvido do que aquele determinado pela concentração de equilíbrio, a solução é dita supersaturada (NÝVLT, 1985). O grau de supersaturação de uma solução pode ser expresso como uma diferença de concentração conforme Equação 2.2.

$$\Delta C = C - C_{sat} \quad (2.2)$$

sendo: C a concentração da solução e C_{sat} é o valor da concentração de saturação no equilíbrio.

Outras formas de expressar a supersaturação são apresentadas por BESSA (2001). A razão ou o grau de supersaturação que relaciona com a temperatura do sistema (T) com a temperatura de saturação (T_{sat}), são mostrados nas Equações 2.3 e 2.4.

$$S = \frac{T_{sat}}{T} \quad (2.3)$$

E a supersaturação relativa:

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{sat}} = S - 1 \quad (2.4)$$

Algumas das diversas relações que expressam concentração são: kg de solvente/kg de solução, kg/kg de solvente, kmol/m³, fração molar.

Para a cinética de cristalização, é melhor utilizar a concentração em termos de kmol/m³. No estudo de cinética em fase líquida, que tem relevância na nucleação e crescimento do cristal,

não existe uma nomenclatura universalmente aceita. As composições da fase líquida podem ser expressas em termos de mol/mol de solvente ou mol de soluto/volume de solvente para o soluto cristalizado (por exemplo, hidratado) pode ser utilizada razão entre a massa de substância e a massa de solvente em solução. Para a termodinâmica de misturas, a fração molar é freqüentemente mais usada. (MULLIN, 1972).

Segundo BESSA (2001), as regiões em um diagrama de fases, nas quais, a solução pode ser encontrada são: (1) insaturada (estável) – região onde não ocorre cristalização; (2) metaestável (supersaturada) – região entre as curvas de solubilidade e supersolubilidade, onde ocorre cristalização; (3) instável ou lábil (supersaturada) – região onde é provável a ocorrência da cristalização espontânea.

O estado de supersaturação pode então ser basicamente dividido em duas regiões: a zona lábil e a região metaestável. Nessa última, a nucleação espontânea (nucleação primária) não ocorre. O limite entre as regiões lábil e metaestável é que delimita a máxima supersaturação de operação no processo.

A Figura 2.5 ilustra o diagrama de solubilidade, com as regiões citadas. As concentrações da região de metaestabilidade definem condições de operação limites para a minimização da nucleação, o que evita incrustação nas superfícies de troca térmica (MULLIN, 1988).

A Figura 2.5 ilustra, ainda, a curva de solubilidade em função da temperatura. A curva que passa pelo ponto C representa o limite da região metaestável. No intervalo de temperatura, ΔT_{max} , entre C e B não ocorre formação espontânea de cristais (MOYERS; ROUSSEAU, 1987).

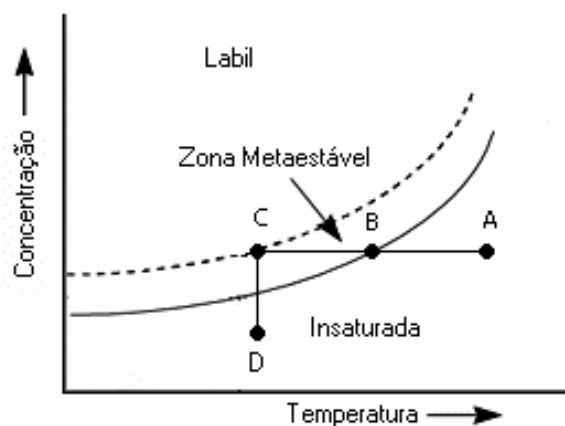


Figura 2.5 – Diagrama de solubilidade. Adaptado de Giuliette e colaboradores (2001).

Considerando a Figura 2.5, a largura da região metaestável expressa por $\Delta T_{\text{máximo}}$, depende muito do soluto, para o caso de sais $\Delta T_{\text{máx}}$ situar-se-á entre 1 e 10°C. A Equação 2.5 é útil para o cálculo de $\Delta T_{\text{máx}}$ (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

$$\log \Delta T_{\text{máx}} = \left[\frac{1-m}{m} \log \frac{dC}{dT} - \log k \right] + \frac{1}{m} \log(-T) \quad (2.5)$$

Sendo:

C a concentração da solução;

m ordem de nucleação aparente;

T a temperatura do sistema;

k a constante de velocidade de nucleação.

A supersaturação ao longo do seguimento BC, Figura 2.5, corresponde ao método politérmico. Nesse caso, quando a solução é evaporada isotermicamente, o processo corre seguindo o seguimento DC. Quando a fronteira da região metaestável ultrapassa o ponto C, a solução se torna instável e a fase sólida irá se formar. A determinação exata de onde se inicia a zona lábil é incerta, pois sua determinação é fortemente influenciada por fatores como: a taxa através da qual a supersaturação é gerada; a intensidade da agitação e a presença de impurezas. Em geral, agitação reduz a largura da zona metaestável (MULLIN, 1988).

Há muitos métodos de se medir concentração, assim como muitas maneiras de se medir supersaturação. A concentração da solução pode ser determinada diretamente por análise ou indiretamente utilizando a medida de alguma propriedade do sistema, que seja uma função sensível da concentração, tal como densidade, viscosidade, índice de refração e condutividade elétrica.

Na operação de cristalização o período de indução é definido como o tempo decorrido desde o alcance da supersaturação até a detecção do primeiro novo cristal formado em solução. Esta variável é uma quantidade complexa de ser avaliada, que envolve componente tanto de nucleação quanto de crescimento (MULLIN, 1988). O período de indução se torna menor com o aumento da supersaturação.

NALIVAIKO e colaboradores (1975) determinaram os períodos de indução na cristalização de ácido adípico através da mistura de diferentes concentrações com temperatura conhecida. O estudo mostra que, em soluções de mesma concentração, o período de indução diminui com o aumento da supersaturação em temperaturas constantes.

2.4 – Tipos de cristalização: influência da supersaturação

A cristalização é um dos métodos final na obtenção de produtos purificados em indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas. A distribuição de tamanho dos cristais é função de dois mecanismos simultâneos: nucleação e crescimento dos cristais, ambos dependentes de fatores como supersaturação, fluidodinâmica da suspensão de cristais e presença de impurezas. A supersaturação por ser a força motriz da cristalização é um dos fatores mais importantes do processo de cristalização (NÝVLT, *et al.* 2001). A supersaturação pode ser induzida de diversas maneiras, como resfriamento, evaporação e mudança do meio de solubilização com adição de co-solventes (NÝVLT, *et al.* 1985).

A cristalização pode ser classificada de acordo com o método no qual a supersaturação é alcançada. Por resfriamento, quando a solubilidade do material diminui com a diminuição da temperatura (mais utilizada); por evaporação, a segunda maneira mais utilizada e é indicada quando a solubilidade não é tão dependente da temperatura; por vácuo-resfriamento adiabático, quando um sistema é posto sob vácuo a uma dada temperatura, o solvente evapora e a solução se resfria; por mistura de solventes, o que pode resultar em uma grande mudança da solubilidade do soluto.

Um método para se gerar a formação de partículas sólidas, é a precipitação, que é um fenômeno físico. Como a solubilidade do produto é rapidamente excedida, a solução se torna supersaturada e o material cristaliza (MYERSON, 1993), (KAISER & KIND, 2005). Isso é conseguido com a adição de determinados solventes.

Nos processos comuns de cristalização ocorre nucleação, aglomeração e crescimento dos cristais na unidade de cristalização. Estes mecanismos são influenciados pela concentração do soluto na solução e por diversas variáveis de processo, por exemplo: característica da solução; tempo de residência; multicomponentes em solução; tamanho de cristais e da distribuição de tamanhos das sementes; da transferência de energia mecânica e da temperatura da solução.

Um novo processo de cristalização "cristalização-flash" foi proposto por KAISER e KIND (2005). Este processo permite uma otimização da pureza do produto sem influenciar a distribuição de tamanho da partícula que é definida na etapa de aglomeração. A "cristalização-flash" está relacionada à cristalização-pulverizada. Uma solução saturada quente é atomizada em um cristalizador a vácuo. Devido à pressão reduzida no cristalizador, parte do solvente evapora-se e a solução esfria rapidamente. Isto conduz a uma solução altamente supersaturada, ocorrendo alta taxa de nucleação (KAISER & KIND, 2005).

O produto da cristalização-flash é uma suspensão com partículas finas de tamanho entre 50 - 200 μm . Após a separação da mistura (sólido-líquido) o conteúdo de solvente no produto deve ser ajustado a um valor que seja apropriado para a aglomeração. O produto final é obtido por uma etapa de secagem subsequente. Um esquema da "cristalização-flash" é mostrado na Figura 2.6.

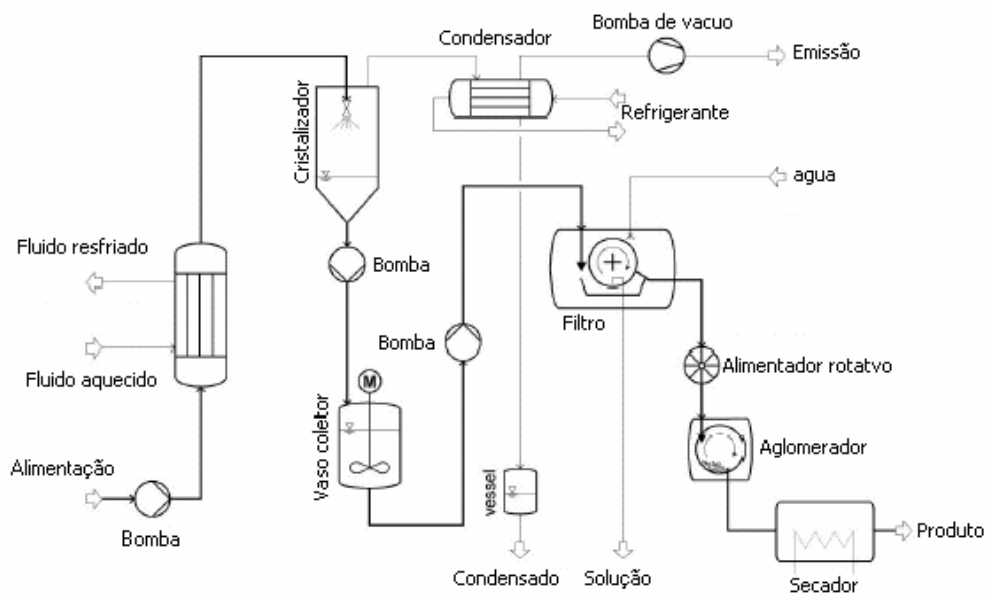


Figura 2.6 - Fluxograma do processo da cristalização-flash. Adaptado de Kaiser e Kind (2005).

2.5 – Agitação e sua influência na cristalização

BISCANS e colaboradores (1996) indicam que o atrito é um dos principais motivos que limitam o crescimento dos cristais. O desgaste causado pelo atrito e os choques entre partículas e

superfície do cristalizador são responsáveis pela geração de pequenos cristais. Isso é influenciado pela vazão e velocidade de deslocamento das partículas.

Geralmente em processos de cristalização convencionais o atrito entre os cristais e as superfícies dos equipamentos ocorrem devido a intensidade de agitação. Do exposto, pode-se então atribuir que a quebra dos cristais e a formação de pequenos cristais no cristalizador são diretamente influenciadas pela agitação, sendo necessário o controle do processo (BISCANS *et al.*, 1996).

O meio de cristalização pode ser agitado ou não. A instalação de um agitador em um cristalizador, geralmente, resulta em cristais menores e mais uniformes e em tempo menor de operação (operando em batelada). O produto final, geralmente, possui maior pureza (MULLIN, 1988).

Em cristalizadores industriais, a supersaturação elevada e choques são os principais fatores na formação de núcleos adicionais. O atrito é identificado como todo o processo que causa a ruptura de um cristal em duas ou diversas partes, conduzindo às marcas visíveis na superfície dos cristais. É um processo puramente mecânico que ocorre devido à agitação induzida ao sistema. Diversas fontes potenciais de geração de partículas são: impacto cristal-impulsor, colisões de cristais, forças de cisalhamento agindo na superfície dos cristais, em consequência do movimento turbulento do fluido em torno dos cristais. A maneira em que as partículas fraturam depende principalmente de sua natureza e da intensidade da energia transferida. A abrasão ocorre quando a energia aplicada é insuficiente para causar fratura significativa das partículas, resultando num grande número de partículas muito finas removidas do cristal (BISCANS *et al.*, 1996).

2.6 – Etapas da cristalização

Segundo MULLIN (1972), crescimento e nucleação são fenômenos que competem entre si no consumo do soluto da solução supersaturada, que passa a integrar a fase sólida. Muitos fatores afetam a formação e o crescimento de cristais, incluindo a hidrodinâmica do meio de cristalização, a temperatura e a presença de impurezas suspensas ou dissolvidas.

2.6.1 – Geração da força Motriz

A força motriz para a cristalização é a supersaturação. Sabendo que a saturação é obtida quando uma solução contém o máximo de soluto que um solvente pode dissolver, a supersaturação ocorre quando se consegue uma solução com quantidade de soluto superior a de saturação, sem que ocorra a precipitação do soluto (SANTOS, 2005).

2.6.2 – Nucleação

A nucleação exerce uma influência marcante na cristalização. Altas taxas de nucleação influenciam significativamente no tamanho dos cristais. A formação de núcleos cristalinos, a nucleação, é um processo que influencia no tamanho dos cristais do produto, propriedades físicas e pureza (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

A nucleação é a formação de corpos cristalinos a partir de uma solução supersaturada. A nucleação ocorre de forma ocasional, resultado da associação aleatória de soluto em razão do movimento desordenado da solução.

Na região de supersaturação existe um equilíbrio dinâmico de formação e desintegração de agregados na forma de *clusters*, aglomerados de pequenos cristais (fase anterior ao núcleo) do soluto. Uma elevação no grau de supersaturação favorece a formação desses *clusters*. A passagem dos agregados maiores à forma de núcleos se dá tanto pelo arranjo de seus constituintes na forma de uma estrutura cristalina, como por uma interface sólido-líquido. O processo é acompanhado por uma variação de energia livre global do sistema, o que, por sua vez, está relacionada com o tamanho dos cristais. Essa variação apresenta um ponto de máximo, correspondente a um tamanho crítico do cristal e representa a barreira energética a ser vencida para que a nucleação ocorra (DERENZO, 1994).

Algumas características importantes dos cristais, tais como o polimorfismo, ocorrem no estágio de nucleação. Conseqüentemente, a fim de controlar as características dos cristais, a nucleação deve ser bem compreendida. Na etapa de nucleação, os núcleos são produzidos com o aumento local da concentração em uma solução supersaturada. Quando a solução se torna supersaturada, as moléculas do soluto começam a se agregar por influência da variação da

concentração e também em alguns casos pela agitação. Esses agregados formados (cristais) começam a tomar forma particular e crescer até um tamanho crítico (SAITO *et al.*, 2002).

É importante conhecer as características da solução para compreender a nucleação. Por exemplo, as características das partículas agregadas podem não ser as mesmas que as dos cristais, como o caso de pequenos cristais aderidos a outros cristais maiores.

Na cristalização uma prática comum é realizar a semeadura de pequenos cristais ou sementes na solução supersaturada.

Sabendo que a região metaestável é desfavorável para a nucleação, adicionam-se sementes à solução supersaturada. As sementes devem ser espalhadas na solução, com agitação constante e que não possibilite a quebra de cristais (BESSA, 2001). As sementes devem apresentar alto grau de pureza.

A nucleação é classificada em primária e secundária. A nucleação primária é caracterizada em ausência de cristais, enquanto a nucleação secundária ocorre na presença de cristais na solução. A Tabela 2.2 mostra os tipos e modos de ocorrência da nucleação (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

TABELA 2.2 – Representação dos mecanismos de nucleação.

| NUCLEAÇÃO | MODOS DE OCORRÊNCIA |
|------------|--|
| Primária | Homogênea |
| | Heterogênea |
| Secundária | Originada por cristais adicionados |
| | Originada por camadas intermediárias (interface cristal-solução) |
| | Contato (causado por atrito) |

Fonte: NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001.

A teoria da nucleação é baseada na seqüência de colisões e interações moleculares dos *clusters* em um fluido supersaturado, que resulta na formação de corpos estruturados em rede cristalina (RAWLINGS *et al.*, 1993).

Segundo RAWLINGS e colaboradores (1993), a alta supersaturação requerida para superar a tensão interfacial entre os *clusters* e a solução torna a nucleação homogênea. É um mecanismo inadequado para a formação de cristais para a maioria dos sistemas químicos sob condições industriais.

A nucleação primária ocorre por mecanismo no qual, o aparecimento dos cristais surge na ausência de cristais. O núcleo estável pode ocorrer na solução somente a partir de uma dada supersaturação. Se a solução é pura, a nucleação ocorre pelo mecanismo de nucleação homogênea, enquanto na presença de substâncias sólidas estranhas no meio (pó, colóides) a nucleação ocorre de forma heterogênea. O mecanismo da nucleação primária heterogênea ainda não é totalmente compreendido, mas provavelmente se dá por adsorção do soluto nas superfícies das partículas sólidas. Essas partículas estáveis então crescem e transformam-se em macro cristais.

Segundo MULLIN (1988) a expressão para a taxa de nucleação primária homogênea J é apresentada pela Equação 2.6.

$$J = A \exp \left[\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3K^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.6)$$

Sendo:

J a taxa de nucleação;

A a área do cristal;

γ a tensão interfacial;

v o volume da partícula;

S a concentração de supersaturação;

K a constante de Boltzmann;

T a temperatura do sistema.

A nucleação secundária é a que mais ocorre em cristalizadores industriais e, portanto, tem grande influência em praticamente todos os processos industriais de cristalização (MULLIN, 1988). Além da introdução acidental ou deliberada de sementes de cristal no sistema e interações entre cristais existentes e embriões quase cristalinos, uma das maiores causas de geração de novos cristais em cristalizadores industriais é a nucleação secundária de contato. O contato, neste caso, pode ser entre os cristais, entre os cristais e as paredes ou outras partes do cristalizador, ou ainda entre os cristais e o agitador mecânico. Ao contrário da nucleação primária, para a qual supersaturações relativamente altas são necessárias, a nucleação secundária já ocorre em valores de supersaturação baixos ou moderados (BERMINGHAM *et al.*, 2001).

A nucleação secundária ocorre quando se introduz as sementes na solução supersaturada. Na superfície dessas sementes, podem existir micro cristais, aderidos por forças eletrostáticas ou capilares. Após a submersão das sementes na solução saturada, os micro cristais, começam a se soltar da superfície servindo de núcleos de crescimento (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

As taxas de nucleação secundária em cristalizadores industriais são normalmente estimadas por relações empíricas conforme a Equação 2.7 (COSTA 2003).

$$B = K_b M_T^j \varepsilon^l \Delta C^b \quad (2.7)$$

sendo: B a taxa de nucleação secundária, K_b é a constante da taxa de nucleação secundária, M_T é a concentração do magma, ε é energia dissipada pelo agitador e ΔC é a supersaturação. Os expoentes j , l e b variam de acordo com as condições de operação.

O nível de supersaturação é um fator de influência na taxa de nucleação secundária porque, com o seu aumento, a microrrugosidade dos cristais e a probabilidade de quebra dos mesmos por colisão aumentam, gerando um grande número de núcleos com maior chance de se desenvolverem, devido exatamente ao alto nível de supersaturação (COSTA, 2003).

Para outras modalidades operacionais, a nucleação ocorre quando a taxa da geração da supersaturação é mais elevada do que a capacidade do sistema em absorver o excesso de soluto com o crescimento de cristal (NÝVLT, *et al.* 1985).

As partículas colidem com as lâminas do agitador, com as paredes do cristalizador e, desse modo promovem sua abrasão. O atrito ocorre preferencialmente em posições específicas na superfície de cristal, tal como as bordas e os cantos. Para supersaturações elevadas, outras posições preferenciais aparecem, desde que as superfícies de cristal se tornem ásperas, as macro-etapas podem ocorrer (NÝVLT, *et al.* 1985).

A correlação empírica mais utilizada para a nucleação secundária é dada pela Equação 2.8 (NÝVLT, *et al.* 1985).

$$B_0 = k_N^l \Delta C^b \varepsilon^k M_T^j \quad (2.8)$$

sendo B_0 definido como a taxa de nucleação secundária, ε a energia dissipada pelo agitador, M_T parâmetro associado à concentração do sistema, k_N a constante de cinética de nucleação, ΔC é a supersaturação os expoentes l , b , k e j são parâmetros associados a velocidade de agitação. A supersaturação é importante não somente porque define as características da interface líquido-sólido dos cristais, mas também porque determina a possibilidade de núcleos secundários. “Cristais pequenos” formados da evolução de núcleos têm freqüentemente as tensões internas que os fazem mais solúveis do que cristais mais desenvolvidos de modo que se dissolvem se a supersaturação não for elevada (NÝVLT, *et al.* 1985).

Segundo BESSA (2001), a nucleação secundária é a mais comum nos processos industriais, tanto em sistemas de cristalização contínua ou em sistemas de cristalização batelada onde se utiliza semeadura.

2.6.3 – Crescimento dos Cristais

Na última fase da cristalização, o fenômeno envolvido é o *crescimento dos cristais*, que segue as seguintes características.

Após a formação dos núcleos estáveis na solução supersaturada, se a operação for com nucleação, os núcleos começam a crescer, sendo observado um crescimento mais acelerado no início do processo, fator este que ocorre devido a existência de maior quantidade de soluto disponível na solução, que irá se difundir para a superfície dos mesmos (BESSA, 2001).

O crescimento de cristal envolve o transporte de massa (moléculas ou íons do soluto), para a superfície do cristal, sendo o crescimento controlado pela difusão. Em alguns casos o crescimento pode ocorrer por aglomeração.

A aglomeração é a associação de duas ou mais partículas para formar uma partícula maior. Este fenômeno de crescimento caracteriza-se pela associação de partículas de um sistema e pelo simultâneo aumento do tamanho das mesmas (PEREIRA, 1997).

O crescimento por aglomeração é indesejado, pois os aglomerados prejudicam a qualidade final do produto e podem se quebrar ao serem manuseados. No caso da difusão, as moléculas de soluto são adsorvidas na superfície do cristal e incorporadas ao retículo cristalino (BESSA, 2001).

A rigor, a taxa de crescimento de uma face do cristal é a de deslocamento na sua direção perpendicular. Se o tamanho do cristal é caracterizado por uma dimensão característica, L , pode-se definir sua taxa de crescimento linear, G , pela Equação 2.9 e a taxa de variação da massa dos cristais dm/dt , pela Equação 2.10.

$$G = \frac{dL_c}{dt} \quad (2.9)$$

Em alguns casos de cristalização de compostos com solubilidade elevada, as taxas de crescimento ocorrem de acordo com a Equação 2.10.

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{k_d}{(1-W)} (C_b - C^*) \quad (2.10)$$

Sendo W a fração mássica do soluto;

O coeficiente de transferência mássica, $k_d = D/\delta$ é calculado pelo número de Sherwood, $Sh = k_d L/D$. Existem muitas correlações para o cálculo de Sh , tais como a da Equação 2.11 apresentada por GIULIETTE (2001).

$$Sh = 2 + 0,72 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.11)$$

Em nível microscópico, as moléculas do soluto, movendo-se do seio da solução, adsorvem-se na superfície sólida do cristal e são incorporadas na rede cristalina. O crescimento do cristal pode, então, ser considerado como um processo em duas etapas, que envolve: transferência de massa, tanto por difusão quanto por convecção, do seio da solução para a superfície do cristal, e agregação na superfície, integrando-se à rede cristalina. Qualquer uma das duas etapas pode controlar o processo de crescimento.

O perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal é mostrado na Figura 2.7, onde C_b é a concentração no seio da solução (*bulk*), C_i é a concentração na interface cristal-solução e C^* é a concentração de equilíbrio na solução adjacente à superfície do cristal. As forças motrizes raramente vão ser da mesma magnitude e a queda de concentração ao longo do filme

estagnado não é necessariamente linear. Para compostos muito solúveis, a etapa de aglomeração na superfície (fenômeno de película) do cristal em geral não é limitante, e a força motriz para difusão se torna $C_b - C_i^*$, já que $C_i = C^*$. Para solutos pouco solúveis, a aglomeração a superfície é o passo limitante, e a força motriz para a integração é $C_b - C^*$, já que $C_i = C_b$. Além da solubilidade, o tamanho do cristal e o nível de supersaturação têm efeito sobre as etapas de crescimento. Para cristais muito pequenos e valores muito pequenos de supersaturação a integração superficial é sempre a etapa dominante para o processo de crescimento. Para a maioria dos compostos, entretanto, ambas as etapas devem ser levadas em consideração para o cálculo da taxa de crescimento (BERMINGHAM et al., 2001).

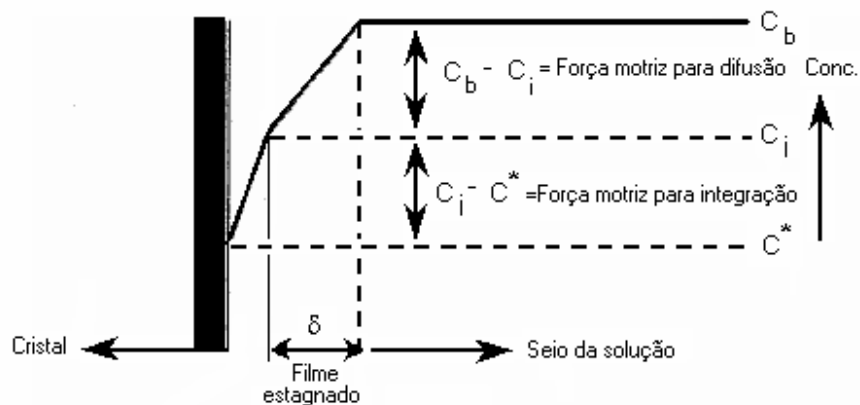


Figura 2.7 - Perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal durante o crescimento. Adaptado de Bermingham e colaboradores (2001).

Para o crescimento controlado pela integração na superfície, três mecanismos podem ser distinguidos, crescimento em espiral, crescimento por nucleação bidimensional e crescimento rugoso (MULLIN, 2001).

A etapa de transferência de soluto para a superfície dos cristais envolve processos individuais que podem ser diversos e complexos e, portanto, são difíceis de entender. Uma possível inibição da transferência à superfície é a adsorção de partículas estranhas ou impurezas na superfície do cristal. As partículas devem então ser desorvidas ou o crescimento deve ocorrer sobrepondo-as, processos que, às vezes, ocorrem somente a uma alta supersaturação da substância a ser cristalizada. Grandes moléculas de soluto de substâncias orgânicas, por exemplo, são transportadas muito vagorosamente por difusão até a superfície e movem-se em torno do sítio de integração até que estejam em posição adequada para integração (MERSMANN, 1995).

Em experimentos efetuados para descrever o crescimento do cristal, a superfície deste deve ser levada em consideração, uma vez que uma superfície rugosa pode levar a um crescimento contínuo, ao contrário de uma superfície cristalina aparentemente lisa (MERSMANN, 1995). A etapa de agregação à superfície é dividida nos seguintes mecanismos: crescimento espiral, crescimento por nucleação bidimensional (ambos considerados crescimento liso) e crescimento rugoso.

2.6.3 (a) Crescimento em espiral

Também conhecido por crescimento BCF (Burton - Cabrera - Frank), aqui o crescimento se dá a supersaturações relativamente baixas e a uma taxa proporcional ao quadrado da supersaturação (MULLIN, 1988). Neste modelo, deslocamentos espirais são responsáveis pelo crescimento. Esses defeitos são normalmente desenvolvidos em cristais durante seu processo de crescimento. Em torno da linha de defeito, o degrau se curva e se forma um monte espiral, porque degraus são sítios preferidos pelas unidades de crescimento para se integrarem à superfície. Depois que uma camada se completa, o deslocamento ainda está presente (GIULIETTE et al. 2001) (BERMINGHAM et al., 2001). A Figura 2.8 ilustra o mecanismo de crescimento em espiral de um cristal em uma solução supersaturada.

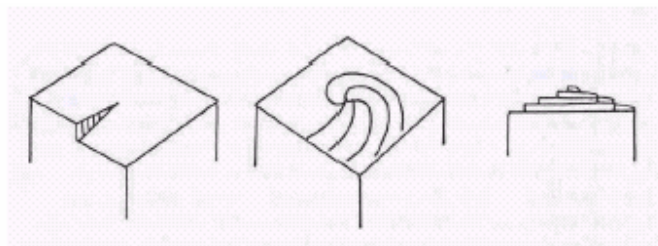


Figura 2.8 – Mecanismo de crescimento em espiral de um cristal, (MULLIN, 1988).

2.6.3 (b) Crescimento por nucleação bidimensional

Também é conhecido como modelo B+S (*birth and spread*) ou ainda como crescimento "núcleo sobre núcleo" ou "modelo de nucleação polinuclear". Há a formação de núcleos

bidimensionais na superfície do cristal, que crescem como ilhas, espalhando-se lateralmente pela superfície do cristal, tal como ilustra a Figura 2.9. Uma ilha pode crescer e cobrir toda a superfície antes que uma nova ilha seja formada no topo desta (modelo mononuclear) ou, o que é mais realístico, ilhas nucleiam em toda a superfície, incluindo as novas camadas ainda incompletas formadas pelas ilhas que se espalham lateralmente (BERMINGHAM et al., 2001). No caso do modelo B+S, o crescimento é relacionado à supersaturação através de uma relação exponencial complexa (MULLIN, 1988). A Figura 2.9 apresenta o mecanismo de crescimento bidimensional de um cristal em solução supersaturada.

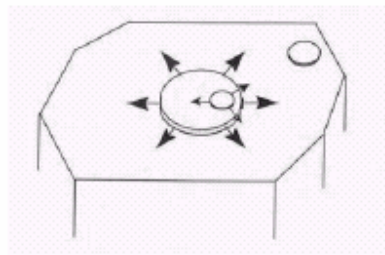


Figura 2.9 – Mecanismo de crescimento por nucleação bidimensional de um cristal, (MULLIN, 1988).

2.6.3 (c) Crescimento rugoso

Para supersaturação mais elevada, o crescimento acontece irregular em toda a superfície do cristal. Para compostos orgânicos, a transição entre o crescimento “liso” e “rugoso” pode ocorrer não somente pelo aumento da supersaturação, mas também pelo resfriamento da solução.

A Figura 2.10 mostra o mecanismo de crescimento rugoso de um cristal em solução supersaturada.

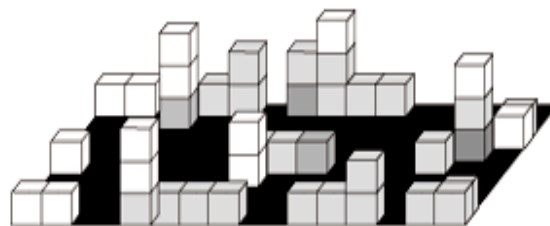


Figura 2.10 – Mecanismo de crescimento rugoso de um cristal, (GIULIETTE et al. 2001).

A Figura 2.11 ilustra a dependência dos diversos tipos de mecanismos com a supersaturação.

Como a dependência do crescimento com a supersaturação é bastante diferente nos modelos, a princípio parece possível determinar experimentalmente qual o tipo de mecanismo da taxa de crescimento. No entanto, na prática isto não é possível devido aos muitos erros inerentes às medidas de taxa de crescimento (MULLIN, 1988).

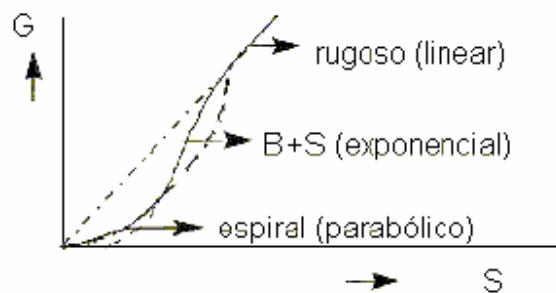


Figura 2.11 - Curvas para crescimento espiral, polinuclear (B+S) e rugoso (BERMINGHAM, 2001).

O tamanho e a forma dos produtos cristalinos são fatores importantes na qualidade dos cristais. Para uma população de cristais de densidade ρ_c , uma técnica de determinar o fator de forma α_c , é determinar a massa m_c de um número de cristais N_c retidos entre duas peneiras consecutivas, usando a Equação 2.12 (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

$$\alpha_c = \frac{m_c}{N_c \rho_c L_c^3} \quad (2.12)$$

As taxas mássicas de crescimento em cristais na faixa de tamanho de 1 e 2 mm, em cristalizadores industriais são relativamente baixas.

No crescimento dos cristais, a correlação de Abegg-Stevens-Larson expressa pela Equação 2.13 descreve o efeito do tamanho dos cristais na velocidade de crescimento (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

$$G(L) = G_0(1 + a_1L)^{b_1} \quad (2.13)$$

Sendo: $G(L)$ a velocidade linear de crescimento cristalino, L o tamanho dos cristais, a_1 e b_1 são constantes de ajuste dos pontos experimentais e G_0 é a velocidade limite de crescimento para um dado cristal (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

Em medidas de taxa de crescimento, a velocidade da solução que escoia sobre um cristal, geralmente é um parâmetro determinante da taxa de crescimento. Muitas vezes ocorre o chamado “efeito de crescimento dependente do tamanho”, que pode ser observado em cristalizadores de vasos-agitados e de leito fluidizado. A taxa global de crescimento do cristal é calculada em termos de massa depositada por unidade de tempo a uma supersaturação especificada (MULLIN, 1988).

Em 1929, McCabe indicou que os cristais dos mesmos solutos e geometricamente similares crescem a uma mesma taxa de crescimento (lei ΔL de McCabe). No entanto, pesquisadores verificaram que muitas substâncias apresentam crescimento dependente do tamanho (MERSMANN, 1995). O crescimento dependente do tamanho dos cristais pode ser resultado da etapa de integração à superfície. Diferentes cristais do mesmo tamanho também podem apresentar diferentes taxas de crescimento por causa, por exemplo, de diferenças na estrutura superficial. Além do mais, cristais pequenos ($< 50 \mu\text{m}$) de muitas substâncias crescem muito mais lentamente que cristais maiores e alguns não crescem de maneira nenhuma. A habilidade em prever as taxas de crescimento de cristais pequenos é útil na avaliação do desempenho de cristalizadores (MULLIN, 1988).

A dispersão da taxa de crescimento descreve a situação na qual nem todos os cristais crescem em taxas idênticas ou constantes, ainda que as condições do cristizador permaneçam constantes. Uma das possíveis explicações para isso é que os cristais teriam a mesma taxa média de crescimento, porém cristais individuais experimentariam flutuações estocásticas na taxa de crescimento, causando a dispersão (RAWLINGS *et al.*, 1993).

Os métodos de medida da taxa de crescimento e os fenômenos do crescimento de cristal podem ser classificados em duas categorias (MATSUOKA, 1997). Um é o método experimental de acompanhamento de crescimento de um único cristal. Este é um método útil para determinar o mecanismo do crescimento de cristal ou medir uma taxa de crescimento do cristal diretamente (taxa de crescimento primária G_{prim}), e é usado intensamente para a pesquisa básica do

crescimento de cristal. O outro é o método da determinação das distribuições de tamanho médio dos cristais usando um cristalizador específico. A taxa de crescimento média dos cristais (taxa de crescimento secundária G_{sec}) pode ser calculada na distribuição do tamanho dos cristais e no balanço populacional (TAKIYAMA, ETO, MATSUOKA, 2002).

Na cristalização industrial, o último método é usado principalmente para o projeto de cristalizadores, ou na determinação de condições da operação.

Entretanto, existem poucos estudos que distinguem e comparam a taxa de crescimento de cristal obtida sob condições diferentes da suspensão. Sob dadas condições da suspensão, as interações entre as partículas cristalinas são susceptíveis ao atrito, ruptura, aglomeração e aos fenômenos de crescimento por nucleação, que podem afetar a taxa de crescimento do cristal e a distribuição de tamanho do cristal.

TAKIYAMA, ETO e MATSUOKA, (2002) concluíram que as taxas de crescimento primárias G_{prim} e secundárias G_{sec} , bem como a densidade da suspensão se relacionam de maneiras diferentes em cada sistema estudado. As taxas de cristalização G_{prim} e G_{sec} possuem influência direta da densidade da suspensão. É importante ressaltar que a taxa de crescimento de cristais sofre diferentes influências, por exemplo pela densidade da suspensão, isso sugere que os fenômenos de aglomeração e ruptura são influenciados principalmente pela condição de operação e pelas características da substância.

Existem muitas técnicas de mensurar a taxa de crescimento dos cristais que podem envolver um único cristal ou uma população. SHIMAMURA (1988), estudou a taxa de crescimento do complexo (La, Sr) (Al,Ta)O₃ de um único cristal, usando o método de Czochralsk para avaliar as constantes de cinética de crescimento k_i .

TAI e CHIEN (2002) avaliaram a taxa de crescimento de uma população de cristais de alumínio potássio com dois métodos. Método (a) que se relaciona com a taxa de nucleação e método (b) que associa a dependência do tamanho do cristal na taxa de crescimento, propostos respectivamente por JONES e colaboradores (1986) e ROUSSEAU e PARKS (1981). Foi observado que para cristais na faixa de tamanho de 4 μ os valores das taxas de crescimento eram significativamente diferentes e para cristais na faixa de tamanho de 200 μ a taxa de crescimento possuía os mesmos valores.

A variação da massa do cristal ou da sua dimensão característica com o tempo é avaliada através da taxa de crescimento dos cristais definida pelas Equações (2.9) e (2.15) MULLIN

(2001), além disso, o autor expressa a velocidade média de crescimento dos cristais em relação à taxa de crescimento dos cristais, mostrada pela Equação (2.16).

$$G = \frac{k_L}{3k_v\rho} K_G S^g \quad (2.15)$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2} G \quad (2.16)$$

Sendo k_L e k_v os fatores de forma linear e volumétrico respectivamente, ρ a densidade do cristal, K_G a constante de cinética de crescimento, S a supersaturação e g a ordem da cinética de crescimento dos cristais, apresentado por SIKDAR e RANDOLPH (1976).

O hábito do cristal se refere à sua aparência externa. Uma descrição quantitativa de um cristal significa conhecer as faces presentes no cristal, suas áreas, as dimensões dos eixos nas três direções, os ângulos entre as faces e o fator de forma do cristal. Fatores de forma são uma forma matemática conveniente de se descrever a geometria de um cristal. Se o tamanho de um cristal é definido em termos de uma dimensão característica L_c , dois fatores de forma podem ser definidos: o fator de forma em volume (k_v) e o fator de forma em área (k_L) (MYERSON, 1993).

A massa e a área superficial de um cristal de dimensão L_c são apresentadas pelas Equações (2.17) e (2.18), nas quais estão relacionados os fatores de forma superficial k_L e volumétrico k_v da partícula de densidade ρ .

$$m_c = \rho k_v L_c^3 \quad (2.17)$$

$$a_s = k_L L_c^2 \quad (2.18)$$

O tamanho e a forma de produtos cristalinos são importantes tendo em vista sua utilização na produção industrial. Há na literatura, um grande número de possibilidades de como definir o tamanho característico do cristal e os correspondentes fatores de forma. Os valores dos fatores de forma dependem da forma das partículas e do tipo de analisador de partícula que é utilizado.

O fator de forma volumétrico k_v e o fator de forma superficial k_L podem relacionar não somente ao comprimento ou a largura do cristal, mas também com outras de suas dimensões características. Para uma população de cristais, a maneira mais simples de determinar os fatores

de forma é selecionar um número conhecido de cristais a partir de duas peneiras com intervalos de abertura próximos (NÝVLT, HOSTOMSKÝ, GIULIETTI, 2001).

2.7 – Cristalização por resfriamento

A cristalização por resfriamento é obtida quando a solução saturada ou próxima da saturação é alimentada ao cristalizador e resfriada. O objetivo da troca térmica é obter um nível de supersaturação que possibilite alta taxa de crescimento e mantenha a taxa de nucleação suficientemente baixa, para que um produto cristalino com adequada distribuição de tamanhos seja obtido (MULLIN, 1972). No final do processo de resfriamento, ainda que os cristais tenham grande superfície, eles crescem muito lentamente devido à pequena supersaturação. Para que a velocidade de crescimento seja mais intensa, é preferível manter a taxa de resfriamento de forma tal que a supersaturação permaneça praticamente constante durante o período de resfriamento (MULLIN, 2001).

2.8 – Rendimento dos cristais

O rendimento dos cristais para cristalização simples por resfriamento ou evaporação pode ser estimado a partir de parâmetros da solução e do produto. A Equação 2.18 apresenta a expressão geral que se aplica aos processos de cristalização por resfriamento ou evaporativo (MULLIN, 2001).

$$Y = \frac{S_0 R [C_1 - C_2 (1 - f)]}{1 - C_2 (R - 1)} \quad (2.18)$$

sendo: C_1 a concentração inicial da solução, C_2 a concentração final da solução, S_0 a massa inicial de solvente, f a fração de solvente perdido por evaporação, R a razão dos pesos moleculares dos sais hidratados em relação aos anidros e Y é o rendimento de cristais. Deve-se ressaltar que o rendimento real pode diferir do calculado pela equação anterior e uma das razões está no fato de que os dados publicados de solubilidade geralmente se referem, a solventes e solutos puros, e sistemas puros são raramente encontrados industrialmente (MULLIN, 1988).

2.9 – Cristalização Batelada

Uma grande variedade de produtos cristalinos é obtida em pequena e média escala, o que leva à utilização de cristalizadores batelada na indústria.

Operações em batelada frequentemente oferecem vantagens consideráveis, tais como simplicidade do equipamento e minimização da incrustação nas superfícies de troca térmica, vantagem essa bastante reconhecida na indústria de alimentos, química e farmacêutica, pois a possibilidade de limpar inteiramente o cristalizador ao final de cada batelada previne a contaminação (semeadura) da carga seguinte. Em muitos casos, apenas um cristalizador batelada pode produzir um cristal com o hábito desejado, distribuição de tamanho de cristais fixada ou ainda na pureza requerida. Por outro lado, os custos de operação de uma cristalização batelada podem ser consideravelmente maiores do que os de uma unidade operada continuamente, e problemas de variação do produto de uma batelada a outra podem ocorrer (MULLIN, 1988).

2.10 – Semeadura

A introdução de sementes no sistema conduz à redução da supersaturação de operação, pois a maioria dos sistemas possui uma região da zona metaestável em que os cristais podem crescer, porém onde a supersaturação não é suficiente para que ocorra a nucleação. Assim, se o sistema puder ser mantido nessa região após a semeadura inicial, haverá apenas o crescimento das sementes alimentadas (MULLIN, 1993).

Existe grande dificuldade em adicionarem-se as sementes no momento exato em que a solução se torna saturada. Semear em uma solução subsaturada poderia resultar na dissolução das sementes e, semear em uma solução muito supersaturada, pode ocorrer o aparecimento de diversos núcleos, via nucleação primária. Uma outra questão importante é a massa de semente por unidade de volume, bem como seu tamanho e sua distribuição de tamanho. Iniciar a operação com uma massa pequena de partículas pequenas é preferível em relação a uma grande massa de cristais maiores. No entanto, partículas menores podem se dissolverem mais facilmente que cristais maiores em solução não saturada (MERSMANN, 1995).

2.11 – Lima ácida tahiti (limão tahiti)

A lima ácida tahiti (*Citrus latifolia*), considerado popularmente um limão, é tida como um fruto de origem híbrida, de sabor típico apreciado por diversos consumidores, além de ser utilizada como tempero e em sucos devido ao seu considerável teor de ácido cítrico e ácido ascórbico (vitamina C). Sua utilização hoje está generalizada nas indústrias de bebidas, cosméticos e farmacêuticos (GRAÇA, 1997).

O limão Tahiti foi classificado como uma nova espécie de lima ácida. O nome veio do fato de que essa lima foi introduzida na Califórnia, através do Tahiti, aproximadamente no período de 1850 a 1880 (DONADIO, FIGUEIREDO, PIO, 1995).

Os frutos do limão Tahiti são de forma ovalada, não apresentam sementes, com massa média entre 70 e 100 gramas. Seu suco é abundante, 50% do peso do fruto, com teores médios de sólidos solúveis de 9ºBrix e teor de ácido cítrico no suco, próximo a 7% (DONADIO, FIGUEIREDO, PIO, 1995).

A lima ácida 'Tahiti' apresenta peculiaridades quanto à sua comercialização, se comparada com outras frutas cítricas. Entre elas, a manutenção da cor verde da casca, que é extremamente desejável durante toda a vida útil pós-colheita desta fruta (JOMORI, et al, 2003). A Figura 2.12 apresenta a ilustração do fruto de limão Tahiti exteriormente e interiormente.



Figura 2.12 – Lima ácida Tahiti inteira e seccionada ao meio

A cor usual para a colheita é a cor verde ou verde clara brilhante, pois permanecendo na planta pode atingir a coloração amarela, apresentando degeneração, levando o fruto à podridão (DONADIO, FIGUEIREDO, PIO, 1995).

O limão Tahiti apresenta boa produtividade, cerca de 200 kg de frutas por planta. O óleo essencial extraído da casca tem grande emprego industrial, como aromatizante de alimentos e

ingrediente de perfumaria. Apresenta propriedades medicinais, que estimulam a digestão, atuam como antioxidante e anti-séptico, sendo muito utilizado nas formulações homeopáticas (MATOS Jr., DE NEGRI, FIGUEIREDO, 2003).

Segundo BARROS (1990), a produção do limão tahiti vem crescendo e ocupando lugar cada vez mais importante na citricultura brasileira, devido ao aumento da exportação e do consumo interno dos frutos. Sua maior produtividade ocorre nos meses de abril e maio, onde ocorre uma grande perda de frutos.

2.12 – Separação do ácido cítrico

A separação do ácido cítrico do suco do limão é efetuada através da precipitação do citrato de cálcio, usando leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com baixo teor de magnésio, na temperatura de 60°C (BESSA, 2001).

O citrato de cálcio é filtrado a vácuo, lavado, acidificado com ácido sulfúrico, precipitando o sulfato de cálcio di-hidratado (gesso). O licor que contém o ácido cítrico é filtrado a vácuo, a solução é concentrada em evaporadores e transferida para um tanque de decantação, para separar o sulfato de cálcio não removido nas etapas anteriores (The Columbia Encyclopedia, 2001). O processamento para a separação do ácido cítrico extraído do suco de limão segue resumidamente as seguintes etapas apresentadas na Figura 2.13.

2.13 – Modelagem matemática

Para modelar um cristalizador precisa-se de balanços de massa e energia e da descrição da distribuição de tamanho de cristais. Essa descrição é necessária porque a cristalização não produz uma massa de sólidos homogênea e sim uma massa discreta de partículas de vários tamanhos.

2.13.1 Balanço de Massa para cristalizador batelada

O balanço de massa do soluto é feito a partir do fato de que uma mudança de concentração resulta em uma mudança da massa de cristais por unidade de volume. O balanço de massa para o soluto sendo cristalizado e para o solvente no cristalizador é dado por MYERSON (1993) Equação 2.19.

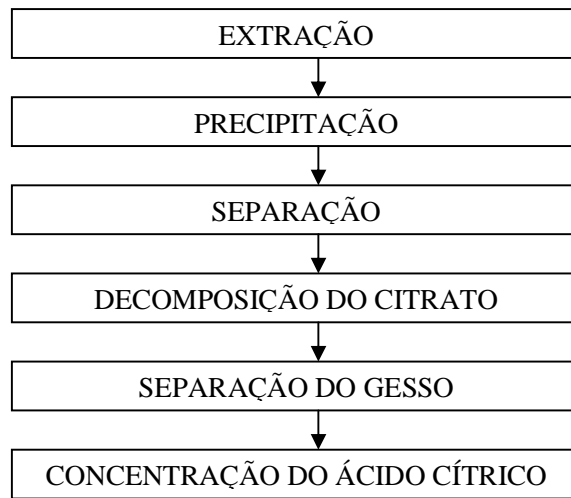


Figura 2.13 - Fluxograma da separação do ácido cítrico do limão

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\dot{m}_{fo}}{m} (C_{fo} - C) - 3\rho_0 k_0 \int_0^{\infty} G(L_c, t) \eta(L_c, t) L_c^2 dL_c \quad (2.19)$$

Sendo \dot{m}_{fo} a vazão mássica do solvente, C_{fo} a concentração do soluto e ρ_0 é a densidade do cristal.

Quando não há vazão mássica de solvente no sistema (cristalizador batelada), tem-se a Equação 2.20.

$$\frac{dC}{dt} = -3\rho_0 k_0 \int_0^{\infty} G(L_c, t) \eta(L_c, t) L_c^2 dL_c \quad (2.20)$$

2.13.2 Balanço de energia

Em cristalização por resfriamento, um fluxo de calor é removido do sistema. Por definição, o calor de cristalização é a quantidade de calor removido na operação à temperatura constante durante a cristalização e é igual ao oposto do calor de solução (MERSMANN & BARTOSCH, 1998). O calor de cristalização é incluído em parâmetros de entalpia.

O balanço de energia simplificado para um cristalizador batelada deve considerar o calor de cristalização ΔH_c e o calor removido pelo sistema de resfriamento, ver Equação 2.21.

$$\rho C_p V_{susp} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c 3\rho_c k_v V \int_0^{\infty} \eta L_c^2 G dL_c - UA_c (T - T_c) \quad (2.21)$$

Resolvendo as integrais das equações dos balanços de massa e energia, tem-se as equações 2.22 e 2.23.

$$\frac{dC}{dt} = -3\rho k_v G(t) \mu_2(t) \quad (2.22)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{UA_c}{Mc_p} (T - T_c) - \frac{\Delta H_c}{c_p} 3\rho k_v G(t) \mu_2(t) \quad (2.23)$$

sendo C_p o calor específico do magma, U o coeficiente global de transferência de calor, A_c área de transferência calor e μ_2 o momento 2, termo associado à distribuição do tamanho dos cristais.

2.14 – Planejamento experimental

Em uma investigação científica, é necessário realizar experimentos para validar teorias e para levantar novas hipóteses sobre um mundo desconhecido. Mas foi a partir da década de 20, com os trabalhos de R. A. Fisher, que se passou a ter uma metodologia confiável para planejar experimentos e analisar os seus dados (MONTGOMERY, 1991).

Quando se deseja estudar a influência de uma ou mais variáveis em um determinado processo, como $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, mudando-se cada variável independente (x) *uma-de-cada-vez*, consegue-se compreender claramente a influência dessa variável no processo, entretanto, se o objetivo é determinar a influência simultânea ou as interações entre essas variáveis independentes, faz-se necessário um grande número de ensaios e consequentemente a realização de um planejamento de experimentos em que se devem estudar os fatores, ou variáveis e as respostas de interesse para o sistema (MONTGOMERY, 1991).

Para MONTGOMERY e MYERS (1995) e para BOX e colaboradores (1978), as técnicas de planejamento e análise de experimentos (*Design of Experiment – DOE*) são utilizadas para melhorar as características de qualidade dos produtos e processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos do experimento (material, tempo, disponibilidade

de equipamentos, etc.). Com a finalidade de melhorar a qualidade, a produtividade, o desempenho do produto final, os custos das operações, entre outras características, as empresas realizam vários experimentos para encontrar os níveis ótimos dos parâmetros que regulam seus processos de fabricação. Alguns dos problemas encontrados ao realizar os ensaios é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito dos fatores com diferentes níveis de “regulagens”. Nesse caso, observa-se que o número de testes requerido para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta. Isso torna os experimentos inviáveis economicamente, visto que os custos e o tempo de execução são elevados (MONTGOMERY, 1978).

As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar, projeto do produto e processo de fabricação e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, torna-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores. Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou processo de fabricação, recomenda-se utilizar a técnica de planejamento de experimentos completamente aleatorizados ou a técnica de planejamento de experimentos em blocos aleatorizados, descritas por OLIVEIRA (1999) e MONTGOMERY (1978).

A utilização do planejamento de experimentos pode contribuir com o desenvolvimento industrial pela otimização das grandezas de interesse, da determinação dos fatores influentes sobre essas grandezas, eventualmente das suas interações e pela minimização dos efeitos da variabilidade sobre o desempenho de um processo ou de um produto. Este planejamento permite ao experimentador melhorar as performances dos produtos e processos, atenuarem a sensibilidade de seus elementos a fatores que não podem ser controlados e reduzir os custos de desenvolvimento e de fabricação.

O planejamento de experimentos consiste no estudo dos métodos da amostragem e dos problemas correlatos que surgem. Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada experiência, de maneira programada e racional. O planejamento de experimentos permite o estudo de numerosos fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis razoáveis, pois uma de suas aplicações principais está na procura dos fatores influentes, OLIVEIRA (1999).

Por outro lado, quando se torna importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e, cada um deles com dois ou mais níveis

de “regulagens”, MONTGOMERY (1978) recomenda o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnica de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais.

No processo de cristalização existem vários fatores e níveis de regulagens que influenciam as características de qualidade do produto final. Em termos fenomenológicos, a cristalização sofre influência da condição de metaestabilidade, que se relaciona com o grau de supersaturação do soluto(S). Outras variáveis que influenciam diretamente a cristalização são: (R) a velocidade de agitação e (N) o número de sementes, (MULLIN, 1992) (TAVARE, 1991).

Um problema comum encontrado em pesquisas ao realizar experimentos, é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito desses fatores com diferentes níveis de regulagens. Neste caso, observa-se que o número de testes requeridos para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta. Isso pode tornar os experimentos inviáveis, porque os custos e o tempo de execução são elevados. Com esses testes procura-se reduzir o número de produtos com defeitos fabricados e responder a uma série de questões relacionadas aos níveis e parâmetros que influenciam o desempenho do produto final.

2.14.1 – Conceitos gerais de experimentação

A seguir apresentam-se alguns conceitos e termos fundamentais que são utilizados por OLIVEIRA (1999), MONTGOMERY (1991) e BOX (1978) nas técnicas de planejamento e análise de experimentos.

Variáveis de Resposta: são as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Nos experimentos, podem existir uma ou mais variáveis de resposta (y) que são importantes de se avaliar.

Fatores de Controle: estes são os fatores alterados deliberadamente no experimento. O objetivo principal de introduzir estímulos nos fatores de controle é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e, com isso poder determinar os principais fatores do processo.

Fatores de Ruído: são os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta do experimento. Cuidados especiais devem ser tomados na hora de realizar os testes com

esses fatores, pois, é importante evitar que os efeitos produzidos pelos fatores de controle, fiquem misturados ou mascarados com os efeitos provocados pelos fatores de ruído.

Níveis dos Fatores: são as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. Os níveis são identificados por nível baixo (-1), nível intermediário (0) e nível alto (+1). Segundo OLIVEIRA (1999), é comum considerar como nível baixo o menor valor, quando os fatores forem ajustados por níveis quantitativos.

Tratamentos: é a combinação dos níveis de fatores de controle, isto significa que cada uma das corridas do experimento representará um tratamento.

Efeito Principal: é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

Efeito de Interação: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

Matriz de Experimentos: é o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamentos do experimento.

Aleatorização: é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Esse conceito também se refere ao processo de alocação do material e equipamento às diferentes condições de experimentação. A aleatorização nos experimentos é realizada para balancear os efeitos produzidos pelos fatores não-controláveis nas respostas analisadas e para se atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes.

Repetição: é o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz experimental sob as mesmas condições de experimentação. Segundo MONTGOMERY (1991), este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

Blocos: é a técnica utilizada para controlar e avaliar a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores (controláveis ou não-controláveis) dos experimentos. Com esta técnica procura-se criar um experimento (grupo ou unidades experimentais balanceadas) mais homogêneo e aumentar a precisão das respostas que são analisadas.

2.14.2 – Técnicas de planejamento e análise de experimentos

Os experimentos industriais devem ser planejados em uma matriz experimental. A construção dessa matriz corresponde a Etapa n° 4 (quatro) do roteiro para conduzir os ensaios, apresentado anteriormente. O objetivo dessa atividade é garantir que as informações obtidas sejam confiáveis e que os recursos (equipamentos, pessoas, materiais e informações) disponíveis para experimentação sejam bem utilizados (OLIVEIRA, 1999) (MONTGOMERY, 1991). Nesta fase do projeto experimental, diversas técnicas de planejamento e análise de experimentos podem ser utilizadas, conforme será descrito a seguir.

2.14.3 – Planejamento fatorial 2^k

Segundo BUTTON (2001), o planejamento fatorial é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida. Ainda, “é um modelo de efeitos fixos, isto é, a análise dos efeitos provocados pelos fatores não pode ser transferida para outros níveis que não os analisados no planejamento”.

Para ilustrar o procedimento dessa técnica considere-se um experimento com dois fatores (A e B), cada um desses parâmetros serão testados com a níveis para o fator A e b níveis para o fator B. Assim, nesse experimento existem ab combinações de teste. Essa organização também representa o caso geral do experimento fatorial de dois fatores, para uma resposta (y_{ijk}) observada quando o fator A está no i -ésimo nível ($i = 1, 2, \dots, a$). É importante ressaltar que as abn observações do experimento devem ser realizadas aleatoriamente (MONTGOMERY, 1991).

A correlação estatística do planejamento fatorial é dado pela Equação (2.24).

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2.24)$$

sendo,

μ a média dos resultados;

τ_i o efeito principal do fator A;

β_j o efeito principal do fator B;

$(\tau\beta)_{ij}$ o efeito da interação dos fatores A e B;

ε_{ijk} o erro experimental.

Segundo MONTGOMERY (2001), um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois (2) níveis, é denominado de experimento fatorial 2^k . O processo experimental dessa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim, poder identificar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação.

Para ilustrar o procedimento dessa técnica considere-se um experimento com três fatores (X_1 , X_2 e X_3), cada um desses parâmetros foi testado com dois níveis (-1, +1). Esse exemplo é apresentado por vários autores que estudam as técnicas de planejamento e análise de experimentos (MONTGOMERY, 1991; BOX et al, 1978).

Assim, a matriz de planejamento para o experimento fatorial 2^3 é representada pela Tabela 2.2. A respostas de cada ensaio ou tratamento é descrita pela coluna y_i . É importante ressaltar que a ordem de realização do teste é definida aleatoriamente.

2.14.4 – Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}

Ao realizar experimentos, é comum verificar a necessidade de estudar o efeito de um ou mais fatores de controle ao mesmo tempo (ABRAHAM *et al.*, 1999).

A aplicação das técnicas de planejamentos de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p} , mostra-se como uma das soluções para esse tipo de problema. CALADO e MONTGOMERY (2003) ressalta que, com essas técnicas, é possível analisar os efeitos sobre uma resposta de interesse, de k fatores com dois níveis cada um, em 2^{k-p} combinações de testes, realizando-se apenas uma parte (metade do experimento quando p é igual a um, ou um quarto do experimento quando p é igual a dois), do experimento sem comprometer significativamente a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados. Simultaneamente, os custos e o tempo de duração dos ensaios são significativamente reduzidos.

MONTGOMERY (1991) ressalta três idéias importantes que justificam a utilização das técnicas de experimentos fatoriais fracionados. A primeira delas é a dispersão dos efeitos. Isto é, quando existem vários fatores de controle, torna-se provável que o processo seja influenciado apenas por alguns efeitos principais e de interação de ordem inferior.

Tabela 2.3 - Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^3

| Número de Fatores | Fatores de controle | | | Ordem do teste | Resposta (y_i) |
|-------------------|---------------------|----|----|----------------|--------------------|
| | X1 | X2 | X3 | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 6 | y_1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 8 | y_2 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 1 | y_3 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 2 | y_4 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 5 | y_5 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 3 | y_6 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 4 | y_7 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 7 | y_8 |

Fonte: MONTGOMERY (1991).

A segunda característica é denominada de propriedade de projeção. Neste caso, os experimentos fatoriais fracionados podem ser planejados em matrizes maiores, que podem ser construídas a partir de um subconjunto de fatores significativos. A terceira característica desse tipo de técnica é a experimentação seqüencial. Ocorre quando é possível combinar as corridas de dois ou mais experimentos fatoriais fracionados.

2.14.5 – Planejamento fatorial 3^k

Segundo MONTGOMERY (2001), um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois (3) níveis, denotados por baixo (-1), médio (0) e alto (+1) é denominado de experimento fatorial 3^k . Ele é usado quando se deseja detectar a curvatura na função resposta, uma vez que a correlação obtida é dada pela Equação (2.25).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (2.25)$$

2.14.6 – Planejamento Composto Central

Os planejamentos compostos centrais (PCC) foram apresentados por BOX, HUNTER e HUNTER, 1978, como uma evolução dos planejamentos 3^3 , que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para planejamentos fracionários. Outras vantagens, como rotabilidade e blocagem ortogonal, além do pequeno número de ensaios.

Dentre os delineamentos padrões, o Delineamento Composto Central (DCC) é considerado um delineamento ótimo. De acordo com ATKINSON e DONEV (1992), os delineamentos compostos pertencem a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. Quanto às medidas de eficiência, LUCAS (1976), ATKINSON e DONEV (1992), mostram que o DCC se comporta bem de acordo com os critérios D e G de otimização (MATEUS, 2001).

Um planejamento experimental para o modelo de segunda ordem deve conter pelo menos três (3) níveis para cada fator (MONTGOMERY, 1991). Neste caso, a série de experimentos que podem ser utilizados no planejamento da superfície de resposta de segunda ordem são os planejamentos rotáveis (*rotatable second design*) (BOX & HUNTER, 1957). Um experimento é rotável se a variância da resposta estimada, para algum ponto x_i , é em função da distancia do ponto ao centro e não em função da direção (MONTGOMERY, 2001).

A classe de planejamento rotável mais usado para ajustar o modelo de segunda ordem é o planejamento composto central. Este planejamento consiste de um 2^k fatorial ou fatorial fracionado 2^{k-p} mais $2k$ pontos axiais e nc pontos centrais (BOX & HUNTER, 1978). Os $2k$ pontos axiais, são localizados em $(\pm\alpha_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha_1)$, sendo que α_1 é dado pela Equação (2.26).

$$\alpha_1 = (2^k)^{2/4} \quad (2.26)$$

O ponto axial no planejamento é utilizado para garantir que o experimento seja rotável. Segundo MONTGOMERY (2001) e BOX, HUNTER e HUNTER (1978), com esse ponto é possível estimar os coeficientes da superfície em todas as direções possíveis. Ainda, o valor de α_1 depende do número de pontos na porção fatorial do planejamento. Por exemplo, a configuração de um experimento fatorial composto central com dois fatores pode ser visualizada pela Figura

2.14, sendo que o quadrado com círculos sólidos nas arestas representa o fatorial 2^2 , o círculo no centro representa o ponto central nc (0, 0), (0, 0), ..., (0, 0), e o losango com quadrados nas arestas representa os pontos axiais do experimento fatorial composto central.

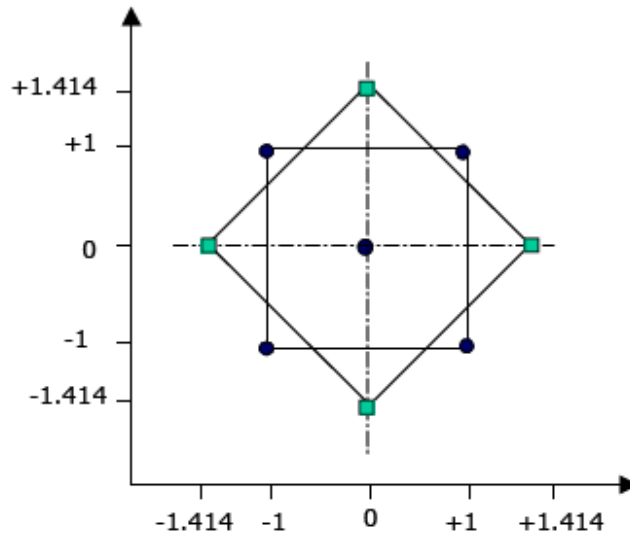


Figura 2.14 - Representação gráfica do planejamento composto central. Adaptado de Montgomery (1991).

Nota-se que outra propriedade do planejamento composto central é que pode ser controlado pela escolha do número de pontos centrais nc , ou seja, com um número apropriado de pontos centrais o planejamento é ortogonal e pode ser de precisão uniforme. Nesse caso, a variância da resposta estimada na origem é igual para as distâncias unitárias desde a origem (GUEDES, 1996).

O número de variáveis a serem estudadas, aliada à necessidade de obter uma estimativa de parâmetros de uma superfície de segunda ordem e ainda, a redução do esforço experimental, levou a utilização do Planejamento Composto Central (PCC). Os PCC's são planejamentos fatoriais de 1ª ordem, aumentado por pontos adicionais para permitir a estimação dos parâmetros de uma superfície de 2ª ordem. Um PCC composto por um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis, acrescido de duas réplicas no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 16 experimentos conforme ilustra a Figura 2.15.

| | | | | |
|-----------|-----------|-----------|---|--------------------------------|
| -1 | -1 | -1 | } | Planejamento Fatorial 2^k |
| -1 | -1 | +1 | | |
| -1 | +1 | -1 | | |
| -1 | +1 | +1 | | |
| +1 | -1 | -1 | | |
| +1 | -1 | +1 | | |
| +1 | +1 | -1 | | |
| +1 | +1 | +1 | | |
| $-\alpha$ | 0 | 0 | } | Pontos Axiais 2.K |
| $+\alpha$ | 0 | 0 | | |
| 0 | $-\alpha$ | 0 | | |
| 0 | $+\alpha$ | 0 | | |
| 0 | 0 | $-\alpha$ | | |
| 0 | 0 | $+\alpha$ | | |
| 0 | 0 | 0 | } | Pontos Centrais |
| 0 | 0 | 0 | | |

Figura 2.15 – Esquema do Planejamento Composto Central, (MONTGOMERY 1991).

2.14.7 – Metodologia de superfície de resposta

Segundo MYERS e colaboradores (1989), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR ou RSM do inglês *Response Surface Methodology*), é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usados na modelagem matemática de respostas. Esse método foi desenvolvido por George Box, da Universidade de Princeton - Estados Unidos, com a colaboração de outros autores, na década de 1950. O estudo foi motivado porque os pesquisadores sentiram a necessidade de utilizar um procedimento para determinar as condições ótimas (ou níveis ótimos) dos fatores de controle que interferem na resposta de um sistema (MYERS *et al.*, 1989).

No entanto, a literatura que pesquisa o tema relata que só a partir da década de 1980, a MSR passou a ser aplicada pelas empresas, principalmente a indústria japonesa e americana. Nas fábricas o método pode contribuir na melhoria da qualidade dos produtos ou processos de fabricação, a aumentar a produtividade e a reduzir o tempo de desenvolvimento de produtos, entre outros fatores (GUEDES, 1996). O sucesso alcançado pelas indústrias motivou outros setores a conduzir (planejar) e analisar estatisticamente os experimentos. Entre as áreas que mais utilizam os conceitos pode-se citar: Física, Engenharia, Indústria de alimentos, Ciências sociais (economia, pesquisa operacional e sistemas de simulação) e Biologia (por exemplo, os conceitos

podem ser utilizados para determinar o relacionamento que existe entre a estrutura química de um componente e sua reação biológica, assim como, para realizar estudos sobre os efeitos da poluição industrial no meio ambiente) (MYERS *et al.*, 1989).

A MSR é um procedimento que pode ser aplicado na modelagem de problemas em que são observadas várias características de qualidade. Esse método também é conhecido como otimização de multi-resposta (*multiple-response experimental design*) (MONTGOMERY & MYERS, 1995). Um fator importante que facilita o uso do MSR com multi-resposta é o avanço tecnológico dos *softwares* estatísticos. Com essa evolução também foi possível reduzir os erros nas análises estatísticas dos problemas estudados (TAY & BUTLER, 1999).

Segundo BOX; HUNTER (1978) as principais razões para estudar os problemas de um sistema com a MSR são:

- determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que determinam o melhor valor para a resposta y_i ;
- necessidade de se conhecer as características da função resposta, que se aproxima das condições reais de operação dos sistemas;
- interesse em identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros e as respostas.

Segundo MYERS e colaboradores (1989), os polinômios algébricos são amplamente utilizados para se aproximar da região de resposta. O grau de aproximação depende essencialmente do grau do polinômio e da faixa do intervalo considerado. Os polinômios de primeira ordem Equação 2.28, geralmente são as primeiras funções que são utilizadas para se aproximar o conjunto de resultados Equação 2.27. Neste caso procura-se verificar se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície plana.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.27)$$

Sendo que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$, representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

MONTGOMERY (2001) ressalta que se a variação da resposta em função dos fatores é mais bem modelada por uma superfície não plana, ou seja, o teste estatístico aponta que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema porque existe uma curvatura na superfície

de resposta, então a função a ser aproximada ao conjunto de resultados é um polinômio de ordem mais alta, como um modelo de segunda ordem, dado pela Equação 2.28. Para MYERS e colaboradores (1989) essa é a correlação empírica mais utilizada para ajustar a superfície de resposta.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.28)$$

Sendo que $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \dots, \beta_{ij}$, representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais.

Em muitas aplicações da MSR o maior problema surge quando se faz necessário selecionar o planejamento experimental. A seguir são apresentadas algumas características e propriedades do planejamento composto central que podem ser utilizados na MSR. A classificação das técnicas de experimentos será realizada conforme o grau do polinômio que é utilizado para ajustar a resposta.

MYERS e MONTGOMERY (1995) e BOX, HUNTER e HUNTER (1978), ressaltam que antes de realizar os experimentos é conveniente que os fatores de controle sejam codificados no intervalo $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$. Uma forma de fazer a transformação é dada pela Equação 2.29, chamada de equação de codificação. Essa codificação é utilizada porque facilita a construção dos planejamentos experimentais, remove as unidades de medida dos fatores de controle e a distância ao longo dos eixos.

$$x_i = \frac{(\xi_i - n_c)}{\Delta x_i} \quad (2.29)$$

sendo que ξ_i representa o nível da variável natural do processo de fabricação, n_c é o ponto central utilizado no experimento e Δx_i é o valor de escala ou o incremento na variável independente.

O planejamento experimental deve determinar os coeficientes de regressão dos polinômios com variância mínima (BOX & HUNTER, 1957). Os fatores experimentais de uma matriz X são funcionalmente independentes então, a anterior exigência será satisfeita ao selecionar um planejamento que produza a matriz X'X diagonal. Nesse caso, os planejamentos ortogonais (uma matriz é dita ortogonal quando os elementos fora da diagonal da matriz X'X são todos zero. Isto implica que a soma do produto da matriz X também é zero) e em particular os PCC's satisfazem está condição quando os pontos axiais (α) são devidamente selecionados.

Segundo MONTGOMERY (1991), existe um processo que leva a uma otimização rápida, este processo pode ser chamado de *técnica seqüencial* que pode ocorrer de duas maneiras, conforme segue:

- se um ponto qualquer da superfície (pode representar as condições atuais de operação de um processo) está distanciado das condições ótimas de operação e é necessário se aproximar ou determinar a região de resposta, a análise da superfície de resposta pode ser interpretada como a ascensão a uma montanha, onde o pico representa a resposta máxima do experimento. Esse método é denominado de máxima pendente em ascensão;
- se ocorrer o contrário, ou seja, a aproximação ocorre na forma de descenso, o ponto ótimo será a resposta mínima da superfície, e esse procedimento também é conhecido como método de máxima pendente em descenso.

MONTGOMERY (1991) relata que uma maneira de localizar o ponto ótimo é por meio da técnica de localização do ponto estacionário e planejamento composto central (descrito anteriormente). O ponto ótimo, se realmente existe no sistema investigado, será definido pelo conjunto de pontos (x_1, x_2, \dots, x_k) para os quais as derivadas parciais se igualam a zero, conforme a Equação 2.30.

$$\partial y / \partial x_1 = \partial y / \partial x_2 = \dots = \partial y / \partial x_k = 0 \quad (2.30)$$

Esse ponto é denominado de *ponto estacionário*, que pode representar um ponto máximo de resposta, um ponto mínimo ou um ponto de sela (nem máximo, nem mínimo local) (MONTGOMERY, 2001; BOX, HUNTER e HUNTER, 1978). A solução geral do ponto estacionário é obtida quando o equacionamento de segunda ordem Equação 2.29 é escrito em notação matricial, conforme a Equação 2.31.

$$y = \beta_0 + x'b + x'Bx \quad (2.31)$$

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_k \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 & \dots & \beta_{1k}/2 \\ & \beta_{22} & \dots & \beta_{2k}/2 \\ & & \dots & \cdot \\ & & & \cdot \\ & & & \beta_{kk} \end{bmatrix}$$

sendo que nessa representação matricial \mathbf{b} é um vetor ($k \times 1$) dos termos lineares, “ \mathbf{B} ” é uma matriz simétrica ($k \times k$), cujos elementos da diagonal são coeficientes quadráticos puros (β_{ii}) e os elementos fora da diagonal correspondem à metade dos termos de interação (β_{ij} , $i \neq j$) do polinômio algébrico.

A derivada da Equação 2.31 com relação aos elementos do vetor \mathbf{x} é dada pela Equação 2.32.

$$\partial_y / \partial_x = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}_x = 0 \quad (2.32)$$

O ponto estacionário é a solução da Equação 2.32 cujo resultado é dado pela Equação 2.33.

$$\mathbf{x}_0 = -\frac{1}{2} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{b} \quad (2.33)$$

MONTGOMERY (2001) ressalta que uma vez determinado o ponto estacionário, algumas vezes será necessário caracterizar a superfície de resposta com a vizinhança imediata a esse ponto. Neste caso, os autores propõem que seja realizada uma análise mais formal (análise canônica) na superfície de resposta, conforme será descrito a seguir (BOX & HUNTER, 1978).

2.14.8 – Análise canônica de superfície de resposta

Quando é determinado o ponto estacionário (\mathbf{x}_0) ou os níveis ótimos dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que maximizam a resposta, minimizam ou representam um ponto de sela (é o ponto crítico que não é máximo local nem mínimo local), em alguns experimentos será necessário caracterizar a superfície de resposta na vizinhança desse ponto. Assim, com base na literatura alguns pontos importantes desse procedimento são apresentados (MONTGOMERY, 2001; BOX & HUNTER, 1978). Para ilustrar a técnica considere-se um experimento fatorial 2^k . O primeiro passo será transformar o polinômio de segunda ordem Equação 2.28 para uma forma canônica Equação 2.34. Nesse novo sistema de coordenadas o ponto estacionário passa a ser a origem e os eixos (w_k), devem ser rotacionados até se posicionarem paralelos aos eixos principais da superfície ajustada. Segundo (MONTGOMERY, 1991), para se determinar os valores das raízes (λ_i) da equação canônica que passa por esse ponto é utilizada a Equação 2.35.

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (2.34)$$

Sendo que y_0 representa a resposta no ponto \mathbf{x}_0 , w_k é a combinação linear das x_i e as λ_i representa as constantes ou as raízes de uma matriz (\mathbf{B}).

$$[\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}] = 0 \quad (2.35)$$

Sendo que, \mathbf{B} é uma matriz formada pelos coeficientes quadráticos puros (diagonal) e pelo valor médio dos coeficientes de interação (fora da diagonal), λ são as raízes do polinômio quadrático e \mathbf{I} (determinante) é o operador matemático que transforma a matriz quadrática em números reais. Uma vez convertida à forma canônica, algumas características da superfície de resposta devem ser observadas. As principais são mostradas por (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978):

- se todas as raízes λ_i são negativas, significa que as curvas de contornos da superfície de resposta será na forma de uma elipse, onde o centro \mathbf{x}_0 (ponto estacionário) do sistema é o ponto máximo conforme as curvas da Figura 2.16(a). Caso os sinais sejam positivos significa que esse ponto é de resposta mínima.
- se as raízes λ_i possuírem sinais diferentes, significa que \mathbf{x}_0 é um ponto de sela, conforme representado pelas curvas da Figura 2.16(b). Esse ponto também é conhecido como ponto de máximo e mínimo.

Segundo MONTGOMERY (1991) e BOX, HUNTER e HUNTER (1978), em alguns problemas, será necessário determinar a relação que existe entre as variáveis canônicas (w_1, w_2) e as variáveis (x_1, x_2) utilizadas no projeto experimental. Essas expressões matemáticas podem ser utilizadas para analisar os pontos adjacentes ao ponto estacionário no espaço w_i , assim como para transformar as intersecções (w_1, w_2) nos eixos principais (x_1, x_2). Os autores descrevem que a relação das variáveis pode ser representada pela Equação (2.36).

$$w_i = M'(x_i - x_0) \quad (2.36)$$

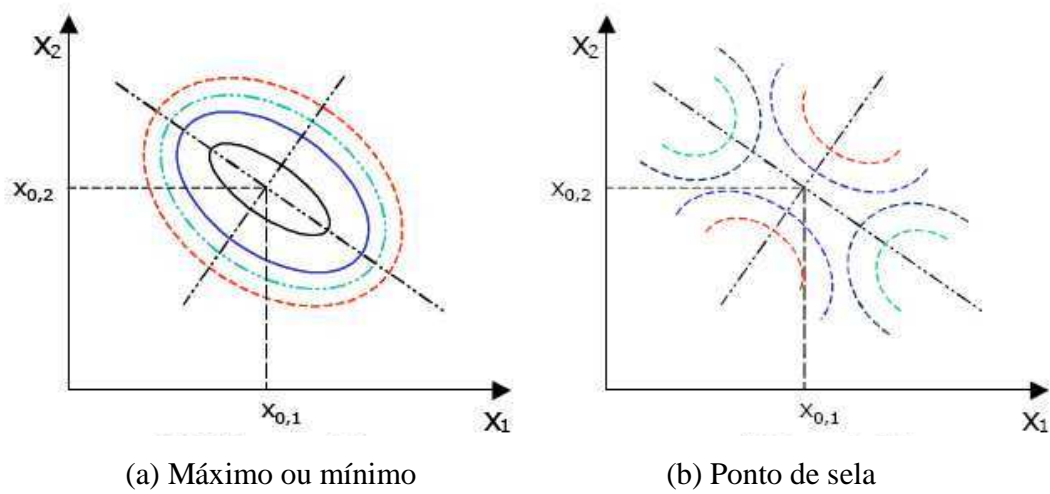


Figura 2.16 - Curvas de contorno de superfície de resposta. Adaptado de Montgomery (1991).

sendo M' a matriz ortogonal ($k \times k$) onde os elementos (m_{ij}) são os autovalores normalizados do polinômio ajustado, associado às raízes (λ_i) equação canônica. Segundo MONTGOMERY (2001) as equações normalizadas do sistema podem ser construídas pela Equação 2.37.

$$(B - \lambda_i I)m_i = 0 \quad (2.37)$$

Sendo que a soma dos quadrados dos elementos m_{ij} de cada coluna da matriz deve ser igual à Equação 2.38.

$$\sum_{j=1}^k m_{ij}^2 = 1 \quad (2.38)$$

Para resolver as equações será necessário atribuir valores arbitrários a uma das variáveis desconhecidas m'_{i1} ou m'_{ji} , em seguida, serão determinados os elementos da matriz. Porém, como o objetivo é obter os parâmetros de M normalizados, será necessário que cada um desses valores seja dividido pela Equação 2.39.

$$\sqrt{(m'_{i1})^2 + (m'_{ji})^2} \quad (2.39)$$

Sendo que m'_i e m'_{ji} representam os parâmetros atribuídos arbitrariamente no início do processo para cada um dos dois sistemas.

Com a solução da Equação 2.37, é determinada a relação entre as variáveis (x_1, x_2, \dots, x_k) do polinômio ajustado ao modelo canônico (w_1, w_2, w_k) .

3. MATERIAL E MÉTODOS

3 - Material e métodos

3.1 - Metodologia experimental

Inicialmente, foram realizados experimentos preliminares a fim de se familiarizar com o processo de separação e cristalização do ácido cítrico.

Os limões foram seccionados ao meio e levados a um extrator de suco SKYMSSEN ESB, que operava a 1750 rpm. Após a extração, submeteu-se o suco à operação de filtração para eliminar sólidos em suspensão, utilizando-se bomba de vácuo, funil de Buchner, kitassato e meio filtrante constituído de papel de filtro, gramatura 80 g/m², espessura de 205 µm e com maiores poros de 14 µm operando-se sob vácuo de 58 cm de Hg, sendo que nessas condições não ocorreu filtração.

Mantendo o material em repouso observou-se que ocorreu decantação de material gelatinoso que não permitia a filtração. Nova extração foi efetuada e manteve-se o material em repouso por três dias sob refrigeração para total deposição desse material, em seguida o sobrenante foi filtrado com as condições citadas anteriormente.

3.1.1 - Extração do suco de limão

Para estudar o processo de cristalização do ácido cítrico do suco do limão Tahiti foi efetuada a extração do suco de 16 kg de limão com o procedimento mostrado a seguir.

Os limões foram inicialmente seccionados ao meio, e levados a um extrator de suco SKYMSSEN ESB, que opera a 1750 rpm, conforme mostrado na Figura 3.1. Após a extração, obteve-se 7,73 kg de suco que foi submetido à operação de filtração sob vácuo de 58,0 cm de Hg (pressão absoluta de 12,2 cm de Hg), usando papel de filtro gramatura 80 g/m², espessura 205 µm e com os maiores poros de 14 µm. O procedimento foi necessário para eliminar sólidos em suspensão, contudo ocorreu aumento considerável na resistência à filtração, inviabilizando a operação. O suco foi então mantido em repouso até três dias para sedimentação de partículas que dificultavam a operação de filtração e ao final deste tempo foi verificada a formação de um precipitado gelatinoso, o qual foi separado do suco por drenagem tipo sifão e em seguida o suco foi filtrado novamente nas mesmas condições anteriores, separando outras impurezas do mesmo. Após a filtração do suco, o mesmo foi submetido à

análise do conteúdo de acidez por análise titulométrica (PREGNOLATTO & PREGNOLATTO, 1985).

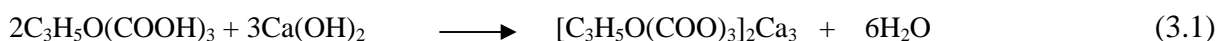


Figura 3.1 - Extrator SKYMISEN ESB

3.1.2 - Separação do ácido cítrico

Em um reator cilíndrico, constituído por vidro boro silicato, com capacidade de dois litros, o suco foi submetido a aquecimento com auxílio de um banho termostático da TECNAL modelo TE - 184 operando a temperatura de 60°C. Para este estudo foram efetuadas cinco bateladas independentes.

Após a temperatura ter atingido o equilíbrio a 60°C foi adicionado 57,16 g de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e diluído em uma solução na concentração de 70% em cada batelada, para efetuar a reação de precipitação, calculada estequiometricamente durante cinco minutos. Ocorrendo a formação de citrato de cálcio (precipitado) [C₃H₅O(COO)₃]₂Ca₃ conforme reação química seguinte.



O citrato de cálcio obtido foi filtrado sob vácuo de 58 cm de Hg, utilizando uma bomba de vácuo OLIDEF CZ modelo “AC - 45” que opera na faixa de pressão de -70 a -1 cm de Hg, funil de Buchner e kitasato, papel de filtro gramatura 80 g/m², espessura 205 µm e com maiores poros 14 µm. Após a separação do citrato de cálcio, submeteu-se o mesmo a uma operação de secagem à temperatura de 55 °C com circulação de ar, em uma estufa de secagem FAMEM com possibilidade de operar na faixa de temperatura de 50 – 300°C, com a obtenção total de 640,83 g de citrato de cálcio.

Na reconstituição do ácido cítrico adicionaram-se, estequiometricamente, 378,32 g ácido sulfúrico PA., concentrado e posteriormente, 200 mL de água em excesso, no tratamento das 640,83 g de citrato de cálcio precipitado de 16 kg de limão. O ácido cítrico permaneceu na solução aquosa sendo a reação química mostrada a seguir.



Também nesta operação, efetuou-se filtração da solução de ácido cítrico com o sulfato de cálcio (gesso), sob as mesmas condições operacionais citadas na separação do citrato de cálcio.

Após a obtenção da solução contendo ácido cítrico, a mesma foi submetida à análise do conteúdo de ácido cítrico utilizando metodologia descrita por PREGNOLATTO & PREGNOLATTO (1985), calculando a perda de ácido cítrico no processo de separação.

3.1.3 - Unidade experimental para a cristalização

Para estudar a cristalização do ácido cítrico foi utilizado um cristalizador operando em batelada, consistindo de um vaso de cristalização encamizado, com sistema de refrigeração e aquecimento por banho termostatzado, para controle de temperatura, com impulsor de agitação acionado por campo magnético, Figura 3.2 e Figura 3.3.



Figura 3.2 - Sistema de cristalização

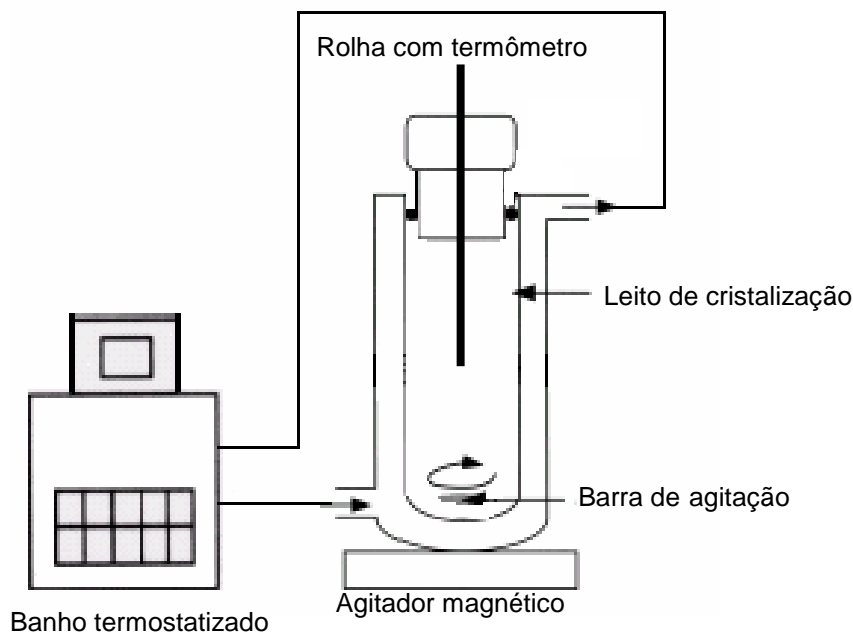


Figura 3.3 - Esquema da aparelhagem de cristalização

O cristalizador consiste em um vaso de vidro boro-silicato de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, encamisado que permite a visualização do material em seu interior, bem como a dispersão dos cristais durante a operação de cristalização. O vaso interno do cristalizador tem diâmetros interno e externo, respectivamente de 39 mm e 44 mm e altura de 86 mm.

A camisa (vaso externo) com diâmetros internos e externo respectivamente de 82 mm e 86 mm e altura de 93 mm.

O controle de temperatura do vaso de cristalização foi utilizado com auxílio de um banho termostático da marca TECNAL modelo TE - 184 com controle de temperatura PID, previamente calibrado, conforme Item A.1 do Anexo A.

A agitação da solução e dos cristais foi efetuada por meio de um agitador da marca FISATOM com capacidade de operar na faixa de 100 a 1200 rpm, que por meio de um campo magnético aciona seu impulsor de 11 mm de diâmetro e 37 mm de comprimento. O sistema de agitação foi previamente calibrado, conforme descrito no Item A.2 do Anexo A.

3.2 - Ensaios experimentais

O experimento realizado neste trabalho segue o fluxograma apresentado pela Figura 3.4.

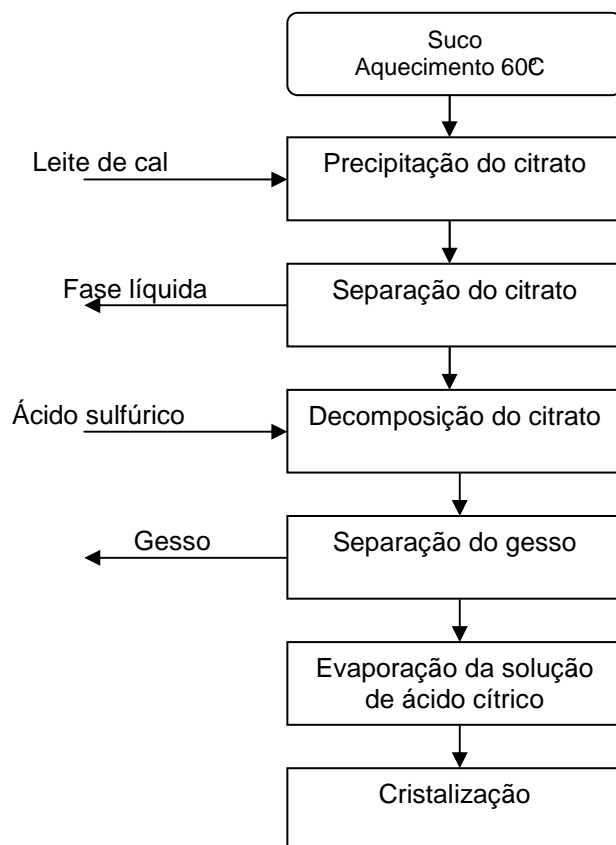


Figura 3.4 - Fluxograma experimental

A solução de ácido cítrico utilizada na cristalização, proveniente da extração do suco de limão Tahiti, foi submetida a uma operação de evaporação sob vácuo de 58 cm de Hg e temperatura de 69°C controlada por um banho termostatizado. O sistema de evaporação constituído de um *erlenmeyer* com capacidade de 2 litros, foi conectado a uma bomba de vácuo e emergido em um banho termostatizado.

A condição de saturação foi obtida com base na Equação 2.1, a partir dos dados de NÝVLT (1971), que fornece a solubilidade do ácido cítrico em função da temperatura de operação. A temperatura de saturação (69°C) foi selecionada para operar com supersaturação em torno de 1,2545. Com esta temperatura obteve-se uma solubilidade (δ) de 322,57 kg ácido cítrico/100 kg água. Ao relacionar a massa de ácido cítrico obtida no experimento com sua solubilidade, calculou-se a concentração da solução para a condição de saturação na temperatura de 69°C que foi 76,34% com o auxílio da Equação 2.1.

Para alcançar o grau de supersaturação desejado, parte da solução saturada a 69°C foi transferida para o vaso de cristalização, em um volume de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ de solução ou 0,2746 kg de solução, sendo então reduzida a temperatura do banho, a uma taxa de resfriamento de

aproximadamente 1,25°C/min, conforme Item A.3 do Anexo A, até obter a temperatura de 55°C.

Na extremidade do vaso de cristalização foi colocada uma rolha de borracha para evitar contaminação e perda de água por evaporação, que poderia alterar a supersaturação.

Após a solução ter atingido o equilíbrio térmico com a temperatura do banho, o agitador foi desligado e efetuado a semeadura de ácido cítrico no vaso de cristalização, que consiste na adição de pequenos cristais de ácido cítrico (sementes), a partir dos quais, devido à transferência de massa, serão formadas partículas maiores.

Anteriormente à semeadura, as sementes passaram por um processo de cura para a eliminação de possíveis micro-cristais aderidos às suas superfícies. Estes micro-cristais poderiam formar novos núcleos e conseqüentemente novos cristais.

O processo de cura consiste em colocar as sementes em contato com uma solução saturada sob agitação, que irá permitir o desprendimento dos micro-cristais, e posteriormente limpá-las com lenço de papel absorvente.

Efetuada a semeadura, o agitador foi acionado a uma velocidade de 420 rpm, baseada em BESSA (2001), a qual possibilitava a movimentação e a distribuição das partículas no meio de cristalização, possibilitando o crescimento, observados visualmente.

Ao final de cada uma das cinco bateladas (cinco experimentos) todo o conteúdo do meio de cristalização foi filtrado, utilizando um filtro por gravidade. O meio filtrante era constituído por uma tela de aço inoxidável com abertura média de 1,10 mm correspondendo a 20 aberturas por polegada.

Os cristais foram separados individualmente e a solução a eles aderida, foi eliminada com a utilização de lenço de papel absorvente. Posteriormente, suas massas e dimensões, L_1 , maior; L_2 , intermediária e L_3 , menor; foram quantificadas com auxílio de um paquímetro eletrônico com resolução de 0,0001mm.

A observação visual da solução remanescente mostrou que a mesma não possuía partículas (cristais) derivadas de quebra de cristais ou de nucleação, o que revela condições operacionais adequadas à cristalização do ácido cítrico, provavelmente, situando-se na região metaestável.

Os experimentos foram realizados nas seguintes condições de operação: cinco sementes compondo a semeadura com diâmetro médio de 1,43 mm, um volume de $1,5 \cdot 10^{-4}$ m³ de licor mãe que corresponde a 0,2746 kg, velocidade de rotação de 420 rpm, supersaturação $S = 1,2545$; $T_{\text{sat}} = 69^\circ\text{C}$ e $T_{\text{operação}} = 55^\circ\text{C}$.

3.2.1 - Caracterização da semente

As partículas (semente) de ácido cítrico foram caracterizadas calculando-se seus fatores de forma volumétrico (k_v) e superficial (k_L), além de sua área superficial (a_s), dependentes do volume (v) e sua densidade (ρ). Os fatores de forma foram calculados utilizando as Equações (2.17) e (2.18).

Os cristais utilizados como sementes, foram selecionados utilizando duas peneiras com aberturas médias de 1,76 mm e 1,10 mm correspondendo a 14 e 20 aberturas por polegada (Mesh), obtendo sementes com diâmetro médio de 1,43 mm. Para se obter a dimensão característica dos cristais L_c e a massa dos mesmos M_{cristais} , foram efetuados seis experimentos em batelada, independentes, com o tempo de cristalização progressivo. As massas das sementes utilizadas em cada experimento são mostradas na Tabela 3.1.

Utilizando o “Software Excel” determinou-se que as sementes possuíam uma distribuição normal de média $1,345 \cdot 10^{-6}$ kg, com desvio padrão de $1,653 \cdot 10^{-7}$ e intervalo de confiança $I = (1,298 \cdot 10^{-6} < M_{\text{sementes}} < 1,422 \cdot 10^{-6})$ para 95% de confiança. A Figura 3.5 mostra que os dados estão dispostos aleatoriamente em torno da média (distribuição normal).

Para determinar a área superficial dos cristais utilizou-se de um paquímetro eletrônico digital Mitutoyo com resolução de 0,0001 mm; quantificaram-se as dimensões médias das sementes de uma amostra representativa da população de sementes e de cada cristal obtido no final do processo. Para cada experimento, obteve-se a média das dimensões dos cristais.

Tabela 3.1 - Massa das sementes

| Experimentos | $M_{\text{sementes}} \times 10^6$ | | | | | |
|--------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | (kg) | | | | | |
| 1 | 1,5 | 1,6 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,6 |
| 2 | 1,3 | 1,2 | 1,5 | 1,1 | 1,5 | 1,5 |
| 3 | 1,4 | 1,1 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 4 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| 5 | 1,2 | 1,6 | 1,4 | 1,5 | 1,3 | 1,3 |
| 6 | 1,2 | 1,3 | 1,6 | 1,4 | 1,6 | 1,6 |

Utilizando as dimensões L_1 , L_2 e L_3 e as Equações (3.3) e (3.4), segundo BESSA (2001), calculou-se as dimensões características L_c e L_c' , onde L_c relaciona o maior e o menor comprimento lineares do cristal ou, seja, L_1 e L_3 , respectivamente.

$$L_c = (L_1 L_3)^{0.5} \quad (3.3)$$

$$L_c' = (L_1 L_2 L_3)^{0.33} \quad (3.4)$$

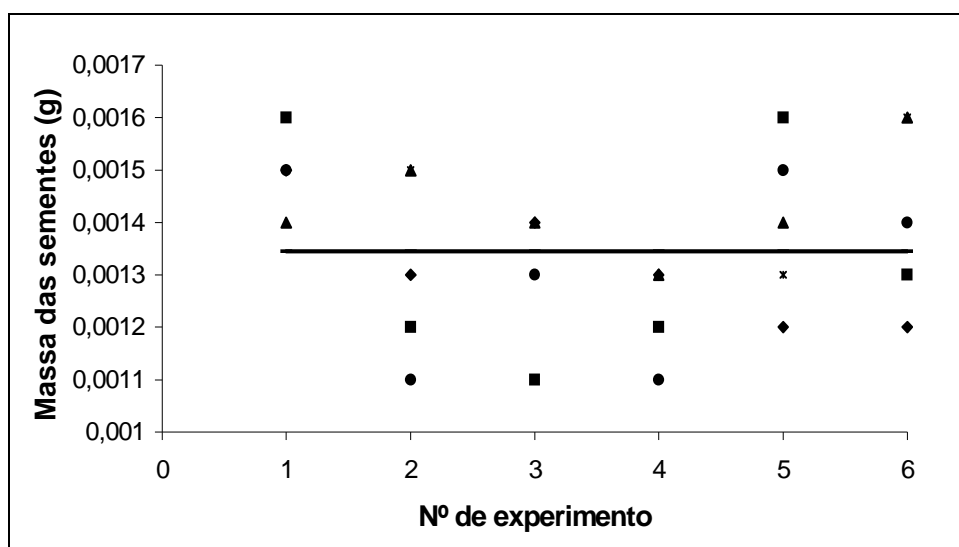


Figura 3.5 - Distribuição das massas de sementes em relação à média.

3.2.2 - Estudo da taxa de crescimento dos cristais de ácido cítrico

O estudo do crescimento dos cristais de ácido cítrico baseia-se na determinação da taxa de crescimento dos cristais G , essa função relaciona uma dimensão característica e o tempo de residência da semente, sendo G a derivada de L_c em função do tempo.

A taxa de crescimento dos cristais é um parâmetro cinético genericamente descrito por correlações que agregam os efeitos das principais variáveis que o afetam: temperatura, pureza, frações dos cristais, grau de agitação e supersaturação, por exemplo.

No trabalho atual, a equação da taxa de crescimento G utilizada para estimação da constante da cinética de crescimento K_G , foi determinada pela correlação exposta na Equação 3.5, (MULLIN, 2001).

$$G = \frac{k_L}{3k_v \rho} K_G S^g \quad (3.5)$$

Os parâmetros k_L , k_v foram obtidos experimentalmente com o auxílio das Equações (2.17) e (2.18), o valor utilizado do parâmetro g para o ácido cítrico, ordem da cinética de crescimento dos cristais, foi de 0,65, apresentado por SIKDAR e RANDOLPH (1976).

Os valores da constante da cinética de crescimento dos cristais K_G foram estimadas substituindo os valores dos parâmetros na Equação 3.5.

3.2.3 - Planejamento experimental

Segundo MULLIN (2001) e TAVARE (1991), em termos fenomenológicos, a cristalização sofre influência das condições de metaestabilidade, que esta relacionada com o grau de supersaturação do soluto. Quanto maior o grau de supersaturação maior será a quantidade de soluto para difundir do seio de cristalização para a superfície do cristal. Do exposto pode-se dizer que o grau de supersaturação influencia diretamente a cristalização.

BESSA (2001) mostrou que na operação de cristalização do ácido cítrico as variáveis sementeira (número de sementes) e supersaturação influenciam sua produtividade.

SHIN e KIM (2002) mostram também que a velocidade de agitação também é uma variável que influencia significativamente a operação de cristalização.

A Tabela 3.2 mostra os níveis utilizados para as variáveis independentes codificadas, e seus respectivos intervalos, que foram selecionados de acordo com BESSA (2001) e SHIN e KIM (2002). O valor do α selecionado para que o planejamento fosse ortogonal foi de 1,287.

Para selecionar as melhores condições de operação do sistema de cristalização tendo como resposta (y) a relação da massa dos cristais pela massa das sementes, dentre as variáveis citadas, foi realizado um Planejamento Composto Central (PCC) compreendendo um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis, acrescido de três réplicas no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando dezessete experimentos, conforme apresenta Tabela 3.3. O valor escolhido para o nível extremo do planejamento foi igual a 1,687. Este valor foi selecionado de modo a se obter um planejamento ortogonal, onde a matriz de variância e covariância é diagonal e os parâmetros estimados não são correlacionados entre si. O planejamento experimental foi delineado utilizando o *Software Statistica 7*.

As variáveis independentes foram codificadas seguindo as seguintes relações:

$$X_1 = \frac{R - 350}{70} \quad (3.6)$$

$$X_2 = \frac{S - 1,2}{0,05} \quad (3.7)$$

$$X_3 = \frac{N - 40}{20} \quad (3.8)$$

sendo:

R a velocidade de rotação, rpm;

S o grau de supersaturação;

N a sementeira (n° de sementes), em um volume de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ de solução supersaturada.

Tabela 3.2 - Níveis codificados para o PCC

| <i>Variáveis/Codificadas</i> | $-\alpha$ | -1 | 0 | 1 | α |
|------------------------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Rotação (rpm) | 232 | 280 | 350 | 420 | 468 |
| Supersaturação | 1 | 1,15 | 1,2 | 1,25 | 1,28 |
| N° de sementes | 6 | 20 | 40 | 60 | 74 |

Tabela 3.3 - PCC com variáveis independentes codificadas X_1 = velocidade de rotação, X_2 = supersaturação e X_3 = sementeira (n° de sementes)

| X_1 (V) | X_2 (S) | X_3 (N) |
|--------------|---------------|-------------|
| -1,000 (280) | -1,000 (1,15) | -1,000 (20) |
| -1,000 (280) | -1,000 (1,15) | 1,000 (60) |
| -1,000 (280) | 1,000 (1,25) | -1,000 (20) |
| -1,000 (280) | 1,000 (1,25) | 1,000 (60) |
| 1,000 (420) | -1,000 (1,15) | -1,000 (20) |
| 1,000 (420) | -1,000 (1,15) | 1,000 (60) |
| 1,000 (420) | 1,000 (1,25) | -1,000 (20) |
| 1,000 (420) | 1,000 (1,25) | 1,000 (60) |
| -1,687 (232) | 0,000 (1,20) | 0,000 (40) |
| 1,687 (468) | 0,000 (1,20) | 0,000 (40) |
| 0,000 (350) | -1,687 (1) | 0,000 (40) |
| 0,000 (350) | 1,687 (1,28) | 0,000 (40) |
| 0,000 (350) | 0,000 (1,20) | -1,687 (6) |
| 0,000 (350) | 0,000 (1,20) | 1,687 (74) |
| 0,000 (350) | 0,000 (1,20) | 0,000 (40) |
| 0,000 (350) | 0,000 (1,20) | 0,000 (40) |
| 0,000 (350) | 0,000 (1,20) | 0,000 (40) |

3.2.4 - Análise estatística

Por meio da técnica da superfície de resposta foi possível identificar os efeitos das variáveis estudadas de forma isolada, bem como das interações entre as mesmas e das contribuições quadráticas. Assim foi obtida por regressão múltipla uma equação empírica de previsão da resposta, em função das variáveis estudadas, Equação 2.28.

Neste trabalho, as variáveis independentes estudadas foram: velocidade de agitação, grau de supersaturação e número de sementes que compõe a sementeira, portanto, $k = 3$.

A superfície de resposta ajustada é representada pela Equação 3.9.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (3.9)$$

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} , são usados para estimar os estimadores de $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$.

Utilizando-se notação matricial, a Equação 3.9 pode ser expressa conforme Equação 2.31.

O ponto de máxima resposta, se existir, será dado por um conjunto de *condições* (x_1, x_2, \dots, x_k) que tornam as derivadas parciais $\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1}, \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k}$ iguais a zero. Diferenciando a Equação 2.31 em relação ao vetor \mathbf{x} e igualando a zero, obtém-se o ponto estacionário \mathbf{x}_0 , conforme Equação 3.10.

$$\mathbf{x}_0 = -B^{-1} \frac{\mathbf{b}}{2} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_{10} \\ \mathbf{x}_{20} \\ \vdots \\ \mathbf{x}_{k0} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

O ponto estacionário \mathbf{x}_0 pode representar um ponto de máxima ou de mínima resposta, ou ainda um ponto de sela da superfície ajustada. Para se determinar a natureza do ponto estacionário, deve-se realizar uma translação da superfície ajustada da origem ($x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_k = 0$) até o ponto estacionário \mathbf{x}_0 . A superfície de resposta é então expressa por novas variáveis w_1, w_2, \dots, w_k , cujos eixos correspondem aos eixos principais do sistema de contornos, observados na Figura 3.6. A função em termos dessas novas variáveis é chamada de *forma canônica* da superfície ajustada que é representada pela Equação 2.34.

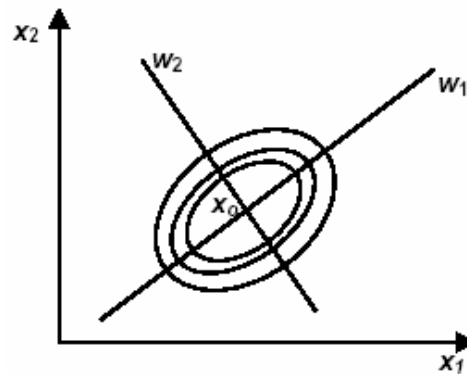


Figura 3.6 – Forma canônica para uma superfície de resposta em duas variáveis

\hat{y}_0 é a resposta estimada no ponto estacionário e λ são as raízes características da matriz B. A redução da superfície de resposta ajustada para a forma canônica é chamada de *análise canônica*.

A resposta \hat{y}_0 pode ser escrita em termos de b_0 , \mathbf{x}_0 e do vetor \mathbf{b} , conforme Equação 3.14.

$$\hat{y}_0 = b_0 + \mathbf{x}_0' \mathbf{b} + \mathbf{x}_0' \mathbf{B} \mathbf{x}_0 \quad (3.11)$$

Combinando as Equações 2.31, 3.10 e 3.11 e rearranjando, obtém-se a Equação 3.12.

$$\hat{y}_0 = b_0 + \mathbf{x}_0' \mathbf{b} / 2 \quad (3.12)$$

Devido à translação de eixos, a Equação 2.31 deve ser reescrita em termos de um novo vetor, \mathbf{z} , tal que $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$, obtendo-se a Equação 3.13.

$$\begin{aligned} y &= b_0 + (\mathbf{z}' + \mathbf{x}_0') \mathbf{b} + (\mathbf{z}' + \mathbf{x}_0') \mathbf{B} (\mathbf{z} + \mathbf{x}_0) \\ &= b_0 + \mathbf{x}_0' \mathbf{b} + \mathbf{x}_0' \mathbf{B} \mathbf{x}_0 + \mathbf{z}' \mathbf{b} + \mathbf{x}_0' \mathbf{B} \mathbf{z} + \mathbf{z}' \mathbf{B} \mathbf{z} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Considerando-se que $\mathbf{z}' \mathbf{B} \mathbf{x}_0 = \mathbf{x}_0' \mathbf{B} \mathbf{z}$ e que os três primeiros termos representam à resposta avaliada no ponto estacionário, a Equação 3.13 pode ser escrita conforme a forma apresentada pela Equação 3.14.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \mathbf{z}'\mathbf{B}\mathbf{z} \quad (3.14)$$

A Equação 3.14 representa a superfície de resposta ajustada, após a translação para a nova origem ($x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_k = 0$).

Existe uma transformação ortogonal $\mathbf{z} = \mathbf{M}\mathbf{w}$ que resulta na Equação 3.15.

$$\begin{aligned} \mathbf{z}'\mathbf{B}\mathbf{z} &= \mathbf{w}'\mathbf{M}'\mathbf{M}\mathbf{B}\mathbf{w} \\ &= \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

\mathbf{M} é uma matriz $k \times k$ ortogonal ($\mathbf{M}'\mathbf{M}=\mathbf{I}_k$) que contém os autovetores associados às raízes características λ_i . A determinação da matriz \mathbf{M} é importante, pois a transformação $\mathbf{w} = \mathbf{M}'\mathbf{z}$ permite relacionar as variáveis \mathbf{z}_i com as variáveis canônicas \mathbf{w}_i . A natureza do ponto estacionário é determinada através da análise das raízes características fornecidas pela Equação 3.18. A Figura 3.4 pode ser utilizada como exemplo ilustrativo para essa análise, onde $k = 2$. Se $\lambda_i < 0$, um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um decréscimo na resposta. Neste caso, \mathbf{x}_0 representa um ponto de máximo. Caso $\lambda_i > 0$ um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um acréscimo na resposta. Neste caso, \mathbf{x}_0 representa um ponto de mínimo. Se as raízes características possuírem sinais diferentes, então \mathbf{x}_0 é um ponto de sela (MONTGOMERY, 2005).

Neste trabalho, a análise canônica foi realizada através de uma rotina implementada no *software Maple 10*. A determinação dos parâmetros de regressão da correlação, Equação 3.9; foi efetuada com a utilização do *software Statistica 7*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - Resultados e discussão

4.1 – Otimização da cristalização do ácido cítrico

A influência das variáveis: velocidade de rotação (X_1), supersaturação (X_2) e número de sementes (X_3) (semeadura) sobre a cristalização do ácido cítrico foram estudados segundo um planejamento fatorial composto central com duas réplicas no centro, perfazendo um total de 16 experimentos, efetuados em duplicata. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 4.1. Com estes resultados foram estimados os parâmetros da superfície de resposta ajustada (Equação 3.9).

Tabela - 4.1 - Resultados do planejamento experimental

| Experimentos | X_1 (V) | X_2 (S) | X_3 (N) | y (Mc/Ms) |
|--------------|--------------|--------------|------------|-----------|
| 1 | -1 (280) | -1 (1,15) | -1 (20) | 1,9148 |
| 2 | -1 (280) | -1 (1,15) | 1 (60) | 1,8746 |
| 3 | -1 (280) | 1 (1,25) | -1 (20) | 2,2365 |
| 4 | -1 (280) | 1 (1,25) | 1 (60) | 2,1851 |
| 5 | 1 (420) | -1 (1,15) | -1 (20) | 2,0570 |
| 6 | 1 (420) | -1 (1,15) | 1 (60) | 1,9782 |
| 7 | 1 (420) | 1 (1,25) | -1 (20) | 2,2359 |
| 8 | 1 (420) | 1 (1,25) | 1 (60) | 2,2086 |
| 9 | -1,687 (232) | 0 (1,20) | 0 (40) | 2,1856 |
| 10 | 1,687 (468) | 0 (1,20) | 0 (40) | 2,2658 |
| 11 | 0 (350) | -1,687 (1) | 0 (40) | 1,9486 |
| 12 | 0 (350) | 1,687 (1,28) | 0 (40) | 2,2442 |
| 13 | 0 (350) | 0 (1,20) | -1,687 (6) | 2,2347 |
| 14 | 0 (350) | 0 (1,20) | 1,687 (74) | 2,1784 |
| 15 | 0 (350) | 0 (1,20) | 0 (40) | 2,1805 |
| 16 | 0 (350) | 0 (1,20) | 0 (40) | 2,2059 |
| 17 | 0 (350) | 0 (1,20) | 0 (40) | 2,2333 |

A precisão dos resultados experimentais pode ser constatada através da avaliação dos resultados obtidos no nível central do planejamento, onde as diferenças entre as respostas foram inferiores a 1,2%.

A identificação dos parâmetros significativos foi realizada através de testes de hipóteses utilizando a estatística t de *Student*. Foi estabelecida uma probabilidade máxima de erro no teste de 10%, sendo assim os parâmetros com nível de significância superior a 10% foram negligenciados. O modelo ajustado ($R^2=0,99$) é representado pela Equação 4.1.

$$y = 2,212 + 0,113x_2 - 0,06x_2^2 - 0,03x_2x_3 \quad (4.1)$$

Uma análise de resíduos mostrou que estes seguem uma distribuição normal, são independentemente distribuídos e com variância constante. Os efeitos das variáveis independentes e das suas interações na formação do produto podem ser visualizados através da análise das superfícies de resposta Figura 4.1, construídas a partir da Equação 4.1. O modelo foi validado pela análise de variância apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Análise de variância (ANOVA)

| FV | SQ | nGL | MQ | Fcalc. | Significativo | p |
|------------------|-----------|------------|-----------|---------------|----------------------|----------|
| Regressão | 0,2212 | 9 | 0,0246 | 3,5302 | SG | 0,05519 |
| Resíduos | 0,0487 | 7 | 0,007 | | | |
| F. Ajuste | 0,0473 | 5 | 0,0095 | 13,581 | SG | 0,07 |
| Erro Puro | 0,0014 | 2 | 0,0007 | | | |
| Total | 0,27 | 16 | | | | |

A superfície de resposta relacionando as variáveis independentes com o rendimento foi construída para ilustrar os efeitos das variáveis no rendimento de produção de ácido cítrico. A Figura 4.1 mostra que para valores de grau de supersaturação mais elevados (próximos a 1,3) e número de sementes menores (próximos a 20) o rendimento aumenta.

Para menores valores de supersaturação o rendimento foi menor, possivelmente pelo baixo índice de força motriz ocasionado por menores concentrações do soluto (ácido cítrico) e pode-se observar também que em números de sementes (X_3) elevados, o rendimento decresce e isso se deve a competição entre cada partícula no leito do cristalizador, que não permite o crescimento acentuado durante a operação de cristalização.

Estudos realizados sobre a influência da velocidade de rotação na cristalização de produtos orgânicos, indicam que altos níveis de rotação causam a quebra e ruptura da estrutura cristalina e em velocidades de rotação baixas, a transferência de massa é prejudicada (SHIN e KIM, 2002; IWAMOTO, SEKI e KOIWA). Neste estudo não foi verificado a influencia significativa da velocidade de agitação nem de suas interações.

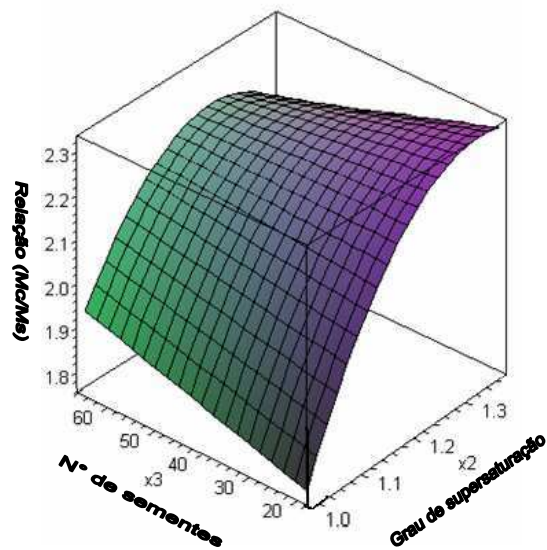


Figura 4.1 - Superfícies de resposta para a produção de ácido cítrico como uma função das variáveis independentes: X_2 - grau de supersaturação e X_3 - semeadura (número de sementes).

O ponto de máxima produção de ácido cítrico foi determinado através de uma análise canônica do modelo ajustado. De acordo com a metodologia descrita no Item 3.3.4, o ponto estacionário é dado por:

$$\mathbf{x}_0 = -B^{-1} \frac{\mathbf{b}}{2} \quad (4.2)$$

Foi realizado um estudo para identificar a natureza do ponto estacionário, para saber se tratava de um ponto de máxima ou mínima resposta ou ainda um ponto de sela. Isso foi efetuado calculando-se as raízes características da matriz B , que é a matriz dos coeficientes dos termos quadráticos e dos termos de interação do modelo ajustado (Equação 4.1). Portanto:

$$B = \begin{bmatrix} -0,01 & 0,0025 & -0,001 \\ 0,0025 & -0,06 & -0,015 \\ -0,001 & -0,015 & -0,016 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Cujas raízes características são iguais a:

$$\lambda_1 = -0,065; \lambda_2 = -0,012; \lambda_3 = -0,009 \quad (4.4)$$

Observa-se que todas as raízes características da matriz B possuem sinal negativo. Isto quer dizer que um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um decréscimo na resposta. Portanto, conclui-se que o ponto estacionário \mathbf{x}_0 é um ponto de máximo.

O vetor dos coeficientes dos termos de 1ª ordem da Equação 4.1 é dado por:

$$b = \begin{bmatrix} -0,005 \\ 0,113 \\ 0,013 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Com o vetor \mathbf{b} e com a matriz B calculou-se o ponto estacionário \mathbf{x}_0 através da Equação 4.2.

$$x_0 = \begin{bmatrix} 0,089 \\ 1,100 \\ -0,634 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Nos quais 0,089; 1,100 e -0,634 correspondem respectivamente aos valores das variáveis independentes X_1 , X_2 , e X_3 , (região experimental) no ponto estacionário. Os níveis dessas variáveis nas suas escalas originais foram calculados com o auxílio das Equações 5 a 7. O valor correspondente para a velocidade de agitação foi de 356 rpm, a supersaturação ótima foi de 1,26; em supersaturação mais elevadas houve decréscimo na resposta e o número de sementes que compõe a semeadura foi de 27 unidades em um volume de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ de licor mãe.

No ponto de otimização a relação y máxima para o ácido cítrico foi de 2,2700, que inicialmente era de 2,2658, experimentos posteriores nas condições operacionais otimizadas apresentaram valores coerentes com o valor estimado pela otimização operacional.

BESSA (2001) verificou maior vantagem ao utilizar 60 sementes no processo de cristalização, porém, as condições operacionais de cada experimento foram diferentes quanto aos níveis estudados.

4.2 - Estudo da cinética de crescimento

Com o objetivo de estudar a taxa de crescimento dos cristais, um novo experimento foi conduzido com as seguintes características: cinco sementes no cristalizador operando numa rotação de 420 rpm e supersaturação (relação entre a temperatura de saturação e a temperatura de operação) 1,2545. Depois de obtida a condição operacional desejada, adicionou-se à solução as sementes que iniciaram seu crescimento. A operação foi em batelada, contendo cinco sementes em cada experimento, com tempo de cristalização progressivo até 150 minutos.

Realizando a metodologia de cristalização indicada no Item 3.2, os cristais de ácido cítrico foram separados da solução e tiveram sua massa e dimensões quantificadas. Os resultados do aumento da massa dos cristais, para cada uma das cinco bateladas individuais, em função do tempo de cristalização são mostrados na Tabela 4.2, sendo a massa média inicial de $1,345 \cdot 10^{-6}$ kg e os resultados das dimensões mostrados na Tabela 4.3. Foram utilizados para os cálculos de L_c a Equação 3.3.

Tabela 4.3 Massa média dos cristais em função do tempo de cristalização

| Experimento | Tempo (h) | $M_{\text{(cristais)}} \times 10^{-6}$ (kg) |
|--------------|-----------|--|
| 1 (sementes) | 0 | 1,345 |
| 2 | 0,5 | 1,840 |
| 3 | 1,0 | 2,020 |
| 4 | 1,5 | 2,320 |
| 5 | 2,0 | 2,530 |
| 6 | 2,5 | 2,720 |

As medidas de L_c (para o tempo zero e para cada tempo de cristalização) são indicadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.4 – Dimensões características médias

| Tempo (h) | $L_c \times 10^{-3}$ (m) |
|-----------|--------------------------|
| 0 | 1,159 |
| 0,5 | 1,316 |
| 1 | 1,494 |
| 1,5 | 1,577 |
| 2 | 1,614 |
| 2,5 | 1,637 |

O aumento médio da massa dos cristais foi de $1,375 \times 10^{-6}$ kg e o aumento médio das dimensões características de $0,48 \times 10^{-3}$ m, para o tempo de 2,5 horas de cristalização. A Figura 4.2 “a” e “b” mostra as fotos das sementes e a Figura 4.2 “c” e “d” as fotos dos cristais ao término da cristalização. A aquisição de imagem foi realizada por um Microscópio Nikon ECLIPS - 51 face PH 03 objetiva 4 x com polarização. O tratamento da imagem foi efetuado com o programa imagem “pro-plus” no laboratório microscopia da Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.

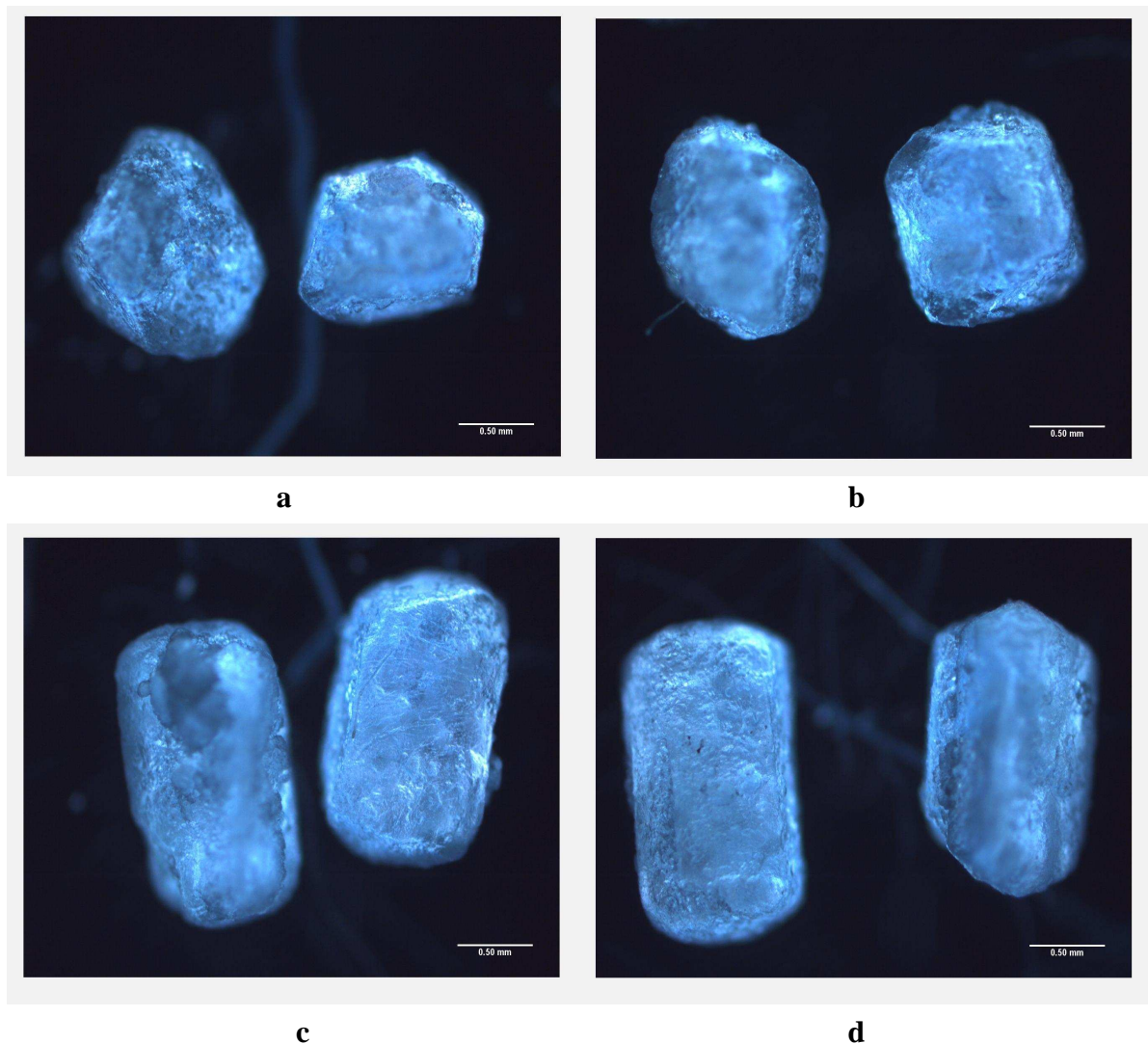


Figura 4.2 - Fotos das sementes e dos cristais

Os dados da Tabela 4.2, que relacionam o tempo de cristalização e as dimensões características L_c , foram utilizados para a elaboração da curva apresentada pela Figura 4.3, que expressa o aumento médio da dimensão característica dos cristais em relação ao tempo de cristalização.

O resultado mostra que a variação do tamanho dos cristais em função do tempo de cristalização não foi linear Figura 4.3. A Equação 4.7 representa o ajuste dos dados mostrados na Figura 4.3, e apresenta um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,995$; sendo t expresso em horas e L_c em metros.

A análise da curva da Figura 4.3 mostra que nas condições de operações estudadas o ácido cítrico apresenta incrementos de dimensão característica crescente com o tempo, com tendência a um comportamento estacionário a partir de 2 horas de operação.

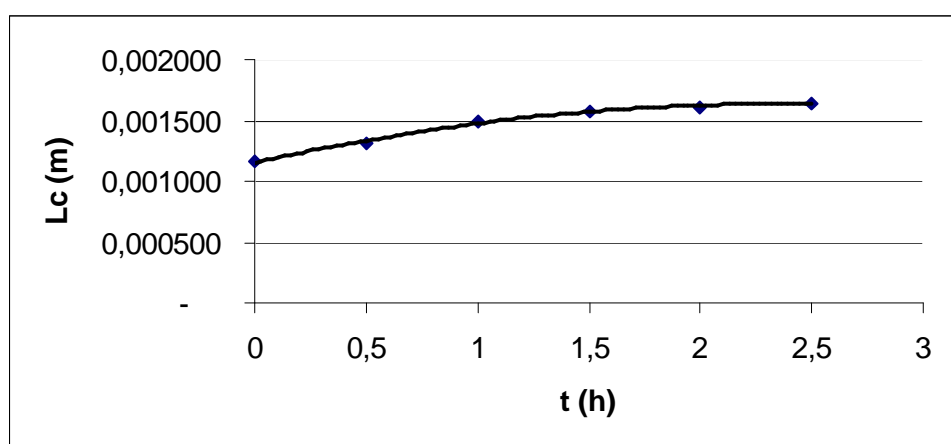


Figura 4.3 – Crescimento dos cristais em função do tempo de cristalização

$$L_c = -\frac{2}{1000000}t^3 - \frac{8}{100000}t^2 + \frac{45}{100000}t + 0,0012 \quad (4.7)$$

A equação da taxa de crescimento consiste na derivada da Equação (4.7) em relação ao tempo, obtendo-se a Equação (4.8).

$$G = -\frac{3}{500000}t^2 - \frac{1}{6250}t + \frac{45}{100000} \quad (4.8)$$

Substituindo os valores de tempo (t) em cada experimento na Equação 4.8; foi construída a curva da taxa de crescimento (Figura 4.4).

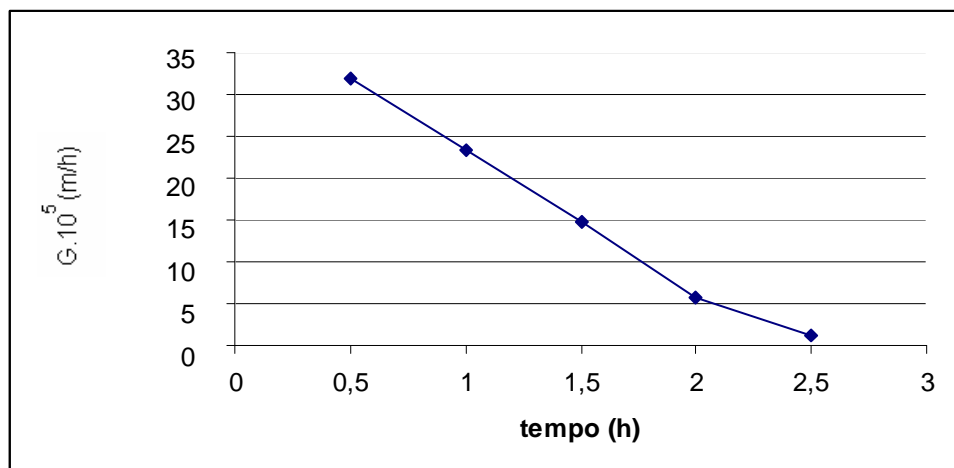


Figura 4.4 - Comportamento da taxa de crescimento em relação ao tempo de cristalização

Como observado na Figura 4.4, a taxa de crescimento diminui ao longo do tempo. Isso se deve, provavelmente, pela diminuição, mesmo que sensível, da força motriz e principalmente pela dependência que a taxa de crescimento dos cristais tem em relação ao tamanho dos mesmos, sendo que cristais menores possuem taxas de crescimento maiores que os cristais maiores. Neste caso a cristalização não seguiu a lei ΔL de McCabe.

Os valores dos fatores de forma volumétrico e superficial foram calculados com o auxílio das respectivas Equações 2.17 e 2.18 e são listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.5 - Valores dos fatores de forma k_v e k_L em cada experimento

| Experimento | Fator de forma volumétrico k_v | Fator de forma superficial k_L |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 (sementes) | 0,6334 | 4,5337 |
| 2 | 0,5232 | 4,0929 |
| 3 | 0,3926 | 3,5703 |
| 4 | 0,3840 | 3,5360 |
| 5 | 0,3893 | 3,5571 |
| 6 | 0,3878 | 3,5512 |

Os valores de k_v e k_L apresentados no 1º e 2º experimento possuem diferença significativa em relação aos outros, provavelmente pela irregularidade da forma dos cristais no início do experimento.

Como observado na Figura 4.4, o processo de cristalização de ácido cítrico não segue a lei ΔL de McCabe, diante desse fato um estudo mais detalhado da cinética de crescimento dos cristais de ácido cítrico foi efetuado. A correlação apresentada no Item 3.2.2 e pela Equação 4.9, consiste na taxa de crescimento dos cristais para crescimento dependente do tamanho do cristal.

$$G = \frac{k_L}{3k_v\rho} K_G S^g \quad (4.9)$$

Substituindo os valores de k_L , k_v , ρ , S e g , em cada experimento, associado ao G empírico, a constante de cinética de crescimento dos cristais de ácido cítrico K_G , foi estimada para cada valor de G . Os valores estimados para a constante cinética de crescimento K_G , bem como, os outros valores dos parâmetros da Equação 4.9 estão listados na Tabela 4.5; foi considerado a média aritmética dos valores de k_L e k_v (exceto os do primeiro e segundo experimentos) para os cálculos de K_G . O valor de ρ foi apresentado por BESSA (2001).

Tabela 4.6 - Valores dos parâmetros G , ρ , S , g e K_G em cada experimento

| Experimento | G | ρ | S | g | K_G |
|--------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| 2 | 0,0003185 | 1540 | 1,2545 | 0,65 | 0,1395 |
| 3 | 0,0002340 | 1540 | 1,2545 | 0,65 | 0,1025 |
| 4 | 0,0001465 | 1540 | 1,2545 | 0,65 | 0,0642 |
| 5 | 0,0000560 | 1540 | 1,2545 | 0,65 | 0,0245 |
| 6 | 0,0000125 | 1540 | 1,2545 | 0,65 | 0,0055 |

Os valores de G observados e K_G estimados, possuem diferença ao longo dos experimentos, devido a influência hidrodinâmica durante a agitação, ou seja, partículas maiores se comportam de maneira diferente que as partículas menores no leito de cristalização numa dada agitação, alterando o fenômeno de transferência de massa no

sistema em cada experimento. MULLIN (2001), afirma que para diferentes valores de G e S , K_G varia de acordo com a variação do tamanho do cristal.

A supersaturação do ácido cítrico no início da cristalização foi de 1,2545 e após o tempo total de cristalização (2,5 horas) reduziu-se para 1,2540. Devido à pequena transferência de massa (0,007g) da solução para os cristais, a cristalização, praticamente, ocorreu em supersaturação constante.

4.3 - Extração do suco de limão

No processamento de 16 kg de limão Tahiti, foi extraído 7,73 kg de suco de limão, obtendo um percentual de extração de 48,33% em relação ao total do fruto. Pela metodologia aplicada no Item 3.2.1 determinou-se o percentual de ácido cítrico no suco de limão que era de 6,4%, tendo uma massa total presente no suco de 0,495 kg. A perda apresentada na extração do suco do limão foi de 2,4 % em relação ao seu conteúdo inicial. Os resultados obtidos no experimento se mostraram compatíveis com os da literatura.

5. CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

5.1 - Quanto ao rendimento da cristalização

Das variáveis estudadas a velocidade de agitação e o número de sementes exerceram as maiores influências na cristalização de ácido cítrico, havendo uma forte interação entre essas duas variáveis. Em velocidade de agitação inferior a 356 rpm o rendimento na cristalização do ácido cítrico foi reduzido significativamente, já em velocidades de agitação superior a esta pode ocorrer fragmentação dos cristais dada a fragilidade do material estudado.

O máximo rendimento na cristalização de ácido cítrico prevista pela análise canônica foi de 2,2700 Mc/Ms, nas seguintes condições operacionais: 356 rpm de velocidade de agitação; 1,26 de grau de supersaturação a 55° C e 27 sementes compondo a semeadura, em um volume de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ de licor mãe.

5.2 - Quanto ao processo de extração

Através dos dados obtidos no experimento de extração e determinação de ácido cítrico, o percentual de suco extraído no suco de limão foi de 48,33% contendo em sua composição 6,4% de ácido cítrico, compatível com a literatura que é de aproximadamente 7% de ácido cítrico em sua composição conforme DONADIO, FIGUEIREDO e PIO (1995).

5.3 - Quanto às perdas de ácido cítrico no processamento

Analisando os dados experimentais da separação de ácido cítrico, verifica-se que a perda de ácido cítrico no processo foi pequena, apresentando um percentual de 2,4% da massa total de ácido cítrico contido no suco de limão.

5.4 - Quanto ao crescimento dos cristais

Nos dados do processo de cristalização, verificou-se que o aumento da massa dos cristais de aproximadamente $1,375 \times 10^{-6} \text{ kg}$ para o tempo de 150 minutos de cristalização foi maior nos primeiros 30 minutos do experimento, que no restante dos intervalos analisados. Procedendo da mesma forma, observou-se que o aumento médio das dimensões características dos cristais na cristalização de aproximadamente $0,478 \times 10^{-3} \text{ m}$ teve

comportamento crescente no início do processo e estacionário a partir de 2 horas de processamento.

Ao relacionar o crescimento dos cristais em função da supersaturação, observou-se que a supersaturação manteve-se praticamente constante, portanto pode-se concluir que neste caso não houve variação do crescimento dos cristais em função da supersaturação.

5.5 - Quanto à cinética de crescimento dos cristais

Ao relacionar os valores de G observados e K_G estimados, foi observado que os mesmo sofriam variações ao longo de cada experimento, provavelmente devido à influência hidrodinâmica durante a agitação, ou seja, partículas maiores se comportam de maneira diferente às partículas menores no leito de cristalização numa dada agitação, alterando o fenômeno de transferência de massa no sistema em cada experimento, confirmando assim que nas condições experimentais estudadas o processo de cristalização do ácido cítrico não segue a lei ΔL de McCabe.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar sistema de filtração mais eficiente, por exemplo, filtro de carvão ativado, no processo de filtração do suco de limão, facilitando a remoção de impurezas indesejáveis.

Conduzir evaporação em sistema de evaporação com controle de temperatura, pressão e agitação, obtendo maior eficiência na operação.

Na cristalização, aumentar a população de sementes em cada experimento, viabilizando o balanço populacional, importante análise na cristalização.

Na otimização do processo de cristalização, utilizar maiores faixas nos valores das variáveis independentes.

Utilizar sistema de aquisição e tratamento de imagem computacional, aumentando a precisão nas medidas utilizadas.

Testar outros frutos cítricos para a extração de ácido cítrico.

ANEXO A

ANEXO A

A.1 - Calibração do Banho Termostatizado

Para controlar a temperatura da solução durante a cristalização de ácido cítrico, o sistema de cristalização teve seu mecanismo de aquecimento e refrigeração calibrado com o auxílio de um termômetro de mercúrio (Incontherm, legibilidade de 0,1°C). A Figura A.1 mostra a relação entre as temperaturas registradas pelo banho termostatizado e pelo termômetro de mercúrio.

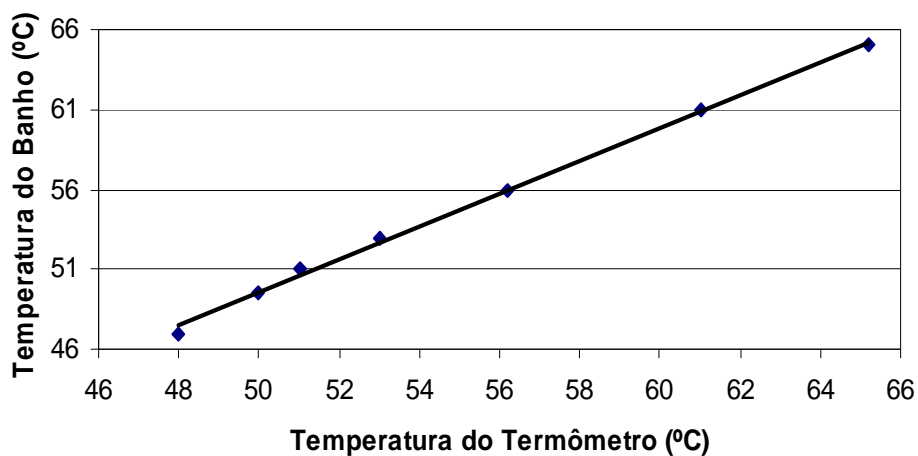


Figura A.1 - Relação entre as temperaturas do banho e do termômetro

Os pontos da Figura A.1 foram ajustados por uma reta dada pela Equação (A.1), cujo coeficiente de correlação é $r^2 = 0,9976$.

$$T_{\text{banho}} = -1,9175 + 1,03T_{\text{termômetro}} \quad (\text{A.1})$$

A.2 - Calibração do agitador magnético

Para controlar a velocidade de agitação do sistema de cristalização, o aparato de agitação magnética teve seu regulador de agitação calibrado. Relacionando o número de voltas que a pastilha (com uma das extremidades pintada de preto) realizava em cada nível do *dial*, para facilitar a contagem, em cada nível de agitação, foi fixado o tempo de 10 segundos cronometrados e filmado com um auxílio de uma câmera digital Sony e reproduzido em DVD em câmera lenta. Desta forma o número de voltas realizado em cada nível, foi relacionado com o nível do *dial*. A Figura A.2 mostra a relação entre o número de voltas realizado pela pastilha e o nível do *dial*.

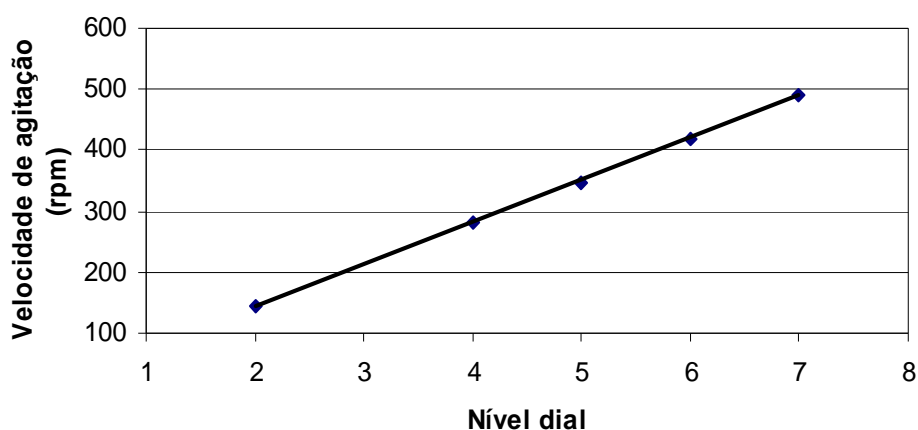


Figura A.2 - Relação entre a velocidade de agitação e o nível do *dial* do agitador magnético

Os pontos da Figura A.2 foram ajustados por uma reta dada pela Equação (A.2), cujo coeficiente de correlação é $r^2 = 0,9998$.

$$V_{agitação} = 4,0541 + 69,405N_{dial} \quad (A.2)$$

A.3 - Taxa de resfriamento

A Figura A.3 mostra a taxa de resfriamento utilizada para todos os experimentos no cristalizador. Relaciona o tempo necessário para alcançar a temperatura de operação desejada, já que a temperatura de saturação foi fixada em 69°C.

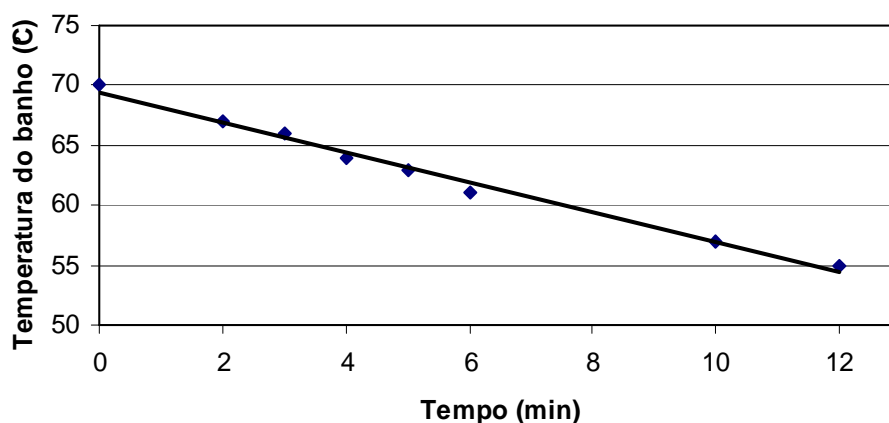


Figura A.3 - Relação entre a temperatura do banho e o tempo

Os pontos da Figura A.3 foram ajustados por uma reta dada pela Equação (A.3), cujo coeficiente de correlação é $r^2 = 0,9897$.

$$T_{banho} = 69,875 - 1,248t \quad (A.3)$$

A taxa de resfriamento obtida foi de 1,25 °C/min.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, B.; CHIPMAN, H.; VIJAYAN, K. Some risks in the construction an analysis of supersaturated designs. *Technometrics*, v. 41, n. 2, p. 135-141, 1999.
- ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N. Optimum experimental designs. Oxford. Clarendon Press, 1992. 320 p.
- BARROS, S. A. Efeito do ácido giberelico e do ácido 2,4–dicloro fenoxiacético, na fisiologia pós-colheita do limão Tahiti. Laranja: Revista Técnico-Científica de Citricultura. Cordeirópolis, v. 1, n. 11, pp. 283-296, 1990.
- BESSA, J. A. A. Cristalização de ácido cítrico- Influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001. 93 p.
- BERMINGHAM, S.; BRUINSMA, D.; KRAMER, H.; VON ROSMALEN, G.; WITKAMP, G.-J.; DERENZO, S.; GIULIETTI, M.; SECKLER, M.M.; RÉ. M. I.; CEKINSKI, E.; Industrial crystallization and precipitation, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT)-TU Delft, Apostila, 2001.
- BISCANS, B., GUIRAUD, P., LAGUÉRIE, C., MASSARELLI, A., MAZZAROTTA, B., Abrasion and breakage phenomena in mechanically stirred crystallizers, *The Chemical Engineering Journal*, v.63, n. 2, pp.85-91, 1996.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. *Empirical model building and response surfaces*. New York, John Wiley and Sons, 669 p. 1987.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. *Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces*. New York, Ed. John Wiley and Sons, 308 p. 1957.

- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters. An introduction to design data analysis and model building, New York, Ed. John Wiley and Sons, 653p. 1978.
- BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados, São Paulo Universidade Estadual de Campinas /Apostila/ 70p. 2001.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o statistica, Rio de Janeiro, e-Papers, 260 p. 2003.
- COSTA, B. B. C. Modelagem e controle ótimo do processo de cristalização. Universidade de Campinas, Campinas. Dissertação (Mestrado), 158p. 2003.
- DERENZO, S. Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,.Dissertação (Mestrado), 162p. 1994.
- DONADIO, L. C.; FIGUEIREDO, J. O. de; PIO, R. M. Variedades cítricas brasileiras. In: _____. Lima ácida tahiti IAC-5. Jaboticabal: FUNEP, 194-197 pp.1995.
- FERREIRA, A. F.S. Acidulantes na indústria de alimentos. I Simpósio Sobre Aditivos Para Alimentos. Campinas: ITAL, SP, 9-11 pp. 1987.
- GIULIETTI, M; SECKLER,M.M.; DERENZO, S.; RÉ, M.I.; CEKINSKI E. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. Braz. J. Chem. Eng., São Paulo, v. 18, n. 4, 423-440 pp. 2001.
- GRAÇA, J. A cultura da lima ácida tahiti (Limão Tahiti): perspectivas, tecnologias e viabilidade. Niterói: PESAGRO-RIO, 40p. 1997.
- GUEDES, T. A. Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese (Doutorado), 215p. 1996.

- IWAMOTO, K.; SEKI, M.; KOIWA, Y. Batch cooling crystallization of an organic photochemical with a low-speed intermittent stirring technique. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.. 35, n. 11, pp. 1105–1107, 2002.
- JOMORI, M. L. L.; KLUGE, R. A. ;JACOMINO, A. P. Conservação refrigerada de lima ácida 'Tahiti': uso de 1-metilciclopropano, ácido giberélico e cera. Jaboticabal: Revista Brasileira de Fruticultura, v.25, n.3, pp. 406-409. 2003.
- JONES, A. G.; BUDZ J.; MULLIN J. W.; Crystallization kinetics of potassium sulfate in an MSMR agitated vessel, AIChE J., v. 32, n.12, 2002–2009, 1986.
- KAISER, R.; KIND, M.; Flash-crystallization a new process for crystalline products, In: 16th International Symposium Industrial Crystallization, Alemanha, Dresden. Proceedings of the 16th International Symposium on Industrial Crystallization. Dusseldorf : VDI Verlag, 2005. v. 2. p. 1099-1104.
- LEONEL, M.; CERADA, M.P. Manipueira como substrato na biossíntese de ácido cítrico por *Aspergillus niger*. Scientia Agricola. Piracicaba: v.52, n.2, pp.299-308, 1995.
- LUCAS, J.M. Which response surface design is best. Technometrics, v. 18, n. 4, pp.411-417, 1976.
- MARISON, I. W. Citric acid production. In: Scragg, A. Biotechnology for engineers biological systems in technological processes, England, Ed. Ellis Harwood Limited, 1988, p. 232-334.
- MATEUS, N.B. O delineamento composto central e sua viabilidade de uso em algumas áreas de pesquisa. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. Dissertação (Mestrado), 112p. 2001.
- MATOS Jr.; D., DE NEGRI, J. D., FIGUEIREDO, J. O. Lima ácida tahiti. Campinas: Instituto Agronômico, 2003. p.7.

- MATSUOKA, T. Calculation of unstable mixing region in wurtzite In_{1-X}YGa_XAl_{1-Y-N}. Appl. Phys. Lett., v. 7 n.1, p.105-106, 1997.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C. HARRIOTT, P. Unit operation of chemical engineering. 5th ed. Ed. McGraw-Hill, INC., 1130 p. 1993.
- MERSMANN, A. Crystallization technology handbook. New York: Marcel Dekker, Inc., 691p. 1995.
- MERSMANN, A.; BARTOSCH, K. How to predict the metastable zone width. Journal of Crystal Growth, v.183, n.2, p.240-250. 1998.
- MONTGOMERY, D. C. Diseño y análisis de experimentos. Trad. Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica, 652 p. 1991.
- MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments, 5th, New York, John Wiley and Sons, 637 p. 2001.
- MONTGOMERY, D.C.; MYERS, R.H. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. New York: John Wiley, 649p. 1995.
- MONTGOMERY, D. C. "The economic design of control charts: a review and literature survey," Journal of Quality Technology, v. 12, n. 2, p. 75-87, 1978.
- MOYERS Jr, C. G.; ROUSSEAU, R. W. Crystallization operations. In: ROUSSEAU, R. W. Handbook of separation process technology, Ed. John Wiley and Sons, Atlanta, Georgia, pp. 578-643. 1987.
- MULLIN, J.W. The measurement of supersaturation. The Chemical Engineer, nº 261. p.186-193, 1972.
- MULLIN, J.W. Crystallization and precipitation. In: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry., vol. B-2, Weinheim: W. Gerhartz, Cap. 3, p.1-46. 1988.

- MULLIN, J.W. Crystallization. 2th ed. Londres: Butterworth-Heinemann Ltd, 527p. 1992.
- MULLIN, J.W.; Crystallization. 3th ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 529p. 1993.
- MULLIN, J.W.; Crystallization. 4th ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 521p. 2001.
- MYERS, R. H.; KHURI, A. I. CARTER Jr. W. H. Response surface methodology. Technometrics, v. 31, n.2, p. 137-157. 1989.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology: process and designed experiments. Canada, Ed. John Wiley and Sons. 650p. 1989.
- MYERSON, A. S. Handbook of industrial crystallization. Boston: Butterworth-Heinemann, 242 p., 1993.
- NALIVAIKO, A. S.; POSTNIKOV, V. A.; EREMENKO, A. G. Inductions Periods in Crystallization on the Mixing of Solutions of Adipic Acid. Rus. J. Phys. Chem., v.49, p.698-704, 1975.
- NÝVLT, J. Industrial crystallization from solutions. Ed. Butterworth; Co. (Publishers) Ltd, Inglaterra, 325 p. 1971.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTE, M. Cristalização, São Carlos: Ed. EDUFSCAR, 160 p. 2001.
- NÝVLT, J SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. The kinetics of industrial crystallization. Ed. Elsevier, 350p. 1985.
- OLIVEIRA, L. C. Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais. 270 p. 1999.

- PEREIRA, A.G. Cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado. – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Dissertação (Mestrado), 144p.1997.
- PREGNOLATTO, W. ; PREGNOLATTO, N. P.; Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físicos e químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 183 p. 1985.
- RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. Theory of particulate process. analysis and techniques of continuous crystallization 2 ed. Ed. Academic Press, INC, 368p. 1988.
- RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R. Model identification and control of solution crystallization process: A review. Ind. Eng. Chem. Res. v. 32, n. 7, p. 1275-1296. 1993.
- ROUSSEAU, R. W.; PARKS, R. M. Size-dependent growth of magnesium sulfate heptahydrate, Ind. Eng. Chem. v.20, n.1, pp. 71–76 , 1981.
- SAITO, A. A.; IGARASHI, K.; AZUMA, M.; OOSHIMA, H. Aggregation of p-acetanisidide molecules in the under- and super-saturated solution and its effect on crystallization. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 35, n. 11, pp. 1133–1139, 2002.
- SHIMAMURA, K., Growth and characterization of (La,Sr)(Al,Ta)O₃ single crystals as substrates for GaN epitaxial growth, Journal of crystal growth v.19, n.4, p. 209-213, 1988.
- SHIN, DONG-MYUNG; KIM WOO-SIK, Drowning-out crystallization of L-ornithine-aspartate in turbulent agitated reactor. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 35, n. 11, pp. 1083–1090. 2002.
- SIKDAR S. K.; RANDOLPH, A. D. Secondary nucleation of two fast growth systems in a mixed suspension crystallizer: Magnesium sulfate and citric acid water systems. AIChE Journal, v. 22, n. 1, p. 110-117, 1976.

THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA. Nova York, Ed. 6^a, Columbia University Press, 2001.

TAKIYAMA, H.; ETO, T.; MATSUOKA, M. Effects of suspension density on crystal growth rate in multiparticle agitated crystallizers. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 35, n. 11, pp. 1045–1049. 2002.

TAI, C. Y., CHIEN, WEN-CHEN. A comparison of searching methods for crystallization kinetics in an MSMPR crystallizer, Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 35, n. 11, pp. 1055–1062, 2002.

TAVARE, N. S. Batch crystallizers. In: AMUNDSON, N. R.; LUSS, D. Reviews In Chemical Engineering. England, v.7, n. 3-4, p. 213-353. 1991.

TAY, K. M.; BUTLER, C. Methodologies for experimental design: d survey comparison and future predictions. Quality Engineering, v. 11, n.3, p. 343-356. 1999.