



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPO E POPULAÇÃO DE
SEMENTES NA OPERAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO**

ISABELLA PETRUCCI TEIXEIRA RABELO

UBERLÂNDIA-MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPO E POPULAÇÃO DE
SEMENTES NA OPERAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO**

ISABELLA PETRUCCI TEIXEIRA RABELO

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Projeto de
Graduação do curso de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni

UBERLÂNDIA-MG

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE BÁRBARA SILVA MAIA
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 27/11/2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
Orientador – FEQUI/UFU

Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
FEQUI/UFU

Prof^ª. Dra. Patrícia Angélica Vieira
FEQUI/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado força.

Ao Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni, pela oportunidade, apoio e orientação para realização deste trabalho.

A minha amiga Bárbara, pela ajuda na realização da parte experimental, e em todos os momentos de dificuldade.

A minha mãe Maria José e meu irmão Henrique, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELA.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Ácido Cítrico	3
2.1.1 Aspectos Químicos	3
2.1.2 Aplicação e Mercado Consumidor.....	5
2.1.3 Produção.....	7
2.2 Cristalização do Ácido Cítrico	7
2.2.1 Fundamentação.....	7
2.2.2 Solubilidade e Supersaturação	8
2.2.3 Nucleação	10
2.2.4 Crescimento dos Cristais.....	11
2.2.5 Cristalização por Resfriamento	11
3 MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1 Unidade Experimental	13
3.2 Agitação e Sementes em Fase Densa.....	14
3.3 Obtenção das Sementes.....	15
3.4 Obtenção de uma Solução Supersaturada de Ácido Cítrico.....	16
3.5 Metodologia do Ensaio	18
3.6 Amostragem dos Cristais	18
3.7 Análise das Amostras.....	19
3.8 Planejamento Composto Central	19

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1	Resultados Experimentais	22
4.2	Tratamento Estatísticos para o Planejamento Composto Central (PCC)....	23
5	CONCLUSÃO.....	25
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
	APÊNDICE A	28
	APÊNDICE B	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Solubilidade do Ácido Cítrico em Água (CIDRÃO, 2016).	4
Figura 2.2 - Diagrama de Solubilidade e Supersaturação (JONES, 2002).	9
Figura 2.3 - Cristalização por Resfriamento em Cristalizadores Batelada: a) Resfriamento Rápido sem Controle e Cristais de Sementes; b) Resfriamento Controlado com Cristais de Sementes (GRIFFITHS, 1925 <i>apoud</i> JONES, 2002).	12
Figura 3.1 - Diagrama Esquemático e Unidade de Cristalização: (a) Cristalizador de Vidro Encamisado; (b) Agitador com Haste Tipo Naval; (c) Banho Termostatizado; (d) Termopar; (e) Ponto de Amostragem (CIDRÃO, 2016).	13
Figura 3.2 - Cristalizador de Vidro Encamisado com Agitação por Paleta Rotativa (CIDRÃO, 2016).	14
Figura 3.3 - Aparato para Classificação das Sementes (CIDRÃO, 2016).	16
Figura 4.1 - Valores Preditos em Função dos Valores Obtidos Experimentalmente.	23
Figura 4.2 - Superfície de Resposta dos Experimentos Realizados.....	24
Figura A.1 - Curva de calibração do Termopar (SILVA, 2018).	29
Figura B.1 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 1; b) Duplicata do Experimento 1.	31
Figura B.2 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 2; b) Duplicata do Experimento 2.	32
Figura B.3 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 3; b) Duplicata do Experimento 3.	32
Figura B.4 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 4; b) Duplicata do Experimento 4.	33
Figura B.5 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 5; b) Duplicata do Experimento 5.	33
Figura B.6 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 6; b) Duplicata do Experimento 6.	34
Figura B.7 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 7; b) Duplicata do Experimento 7.	34
Figura B.8 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 8; b) Duplicata do Experimento 8.	35
Figura B.9 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 9; b) Duplicata do Experimento 9.	35
Figura B.10 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 10; b) Duplicata do Experimento 10.	36
Figura B.11 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 11; b) Duplicata do Experimento 11.	36

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1 - Solubilidade do Ácido Cítrico em Função da Temperatura de Saturação (NÝVLT, 1971).	3
Tabela 2.2 - Aplicações do Ácido Cítrico (SOCOOL <i>et al.</i> , 2006).....	5
Tabela 3.1 - Número de sementes (<i>N</i>) e relação de massa dos cristais por massa de sementes (<i>Y</i>) (BESSA, 2001).....	15
Tabela 3.2 - Condições para Preparo das Soluções Supersaturadas para os Diferentes Graus de Supersaturação (CIDRÃO, 2016).....	17
Tabela 3.3 - Matriz do Planejamento Composto Central Codificada.	20
Tabela 3.4 - Relação entre as Variáveis do Planejamento Composto Central e seus Valores Reais.....	20
Tabela 3.5 - Matriz do Planejamento Composto Central com Valores Reais.	21
Tabela 4.1 - Matriz do (PCC) e a Resposta Obtida em Função do Rendimento.	22
Tabela A.1 - Médias dos dados para as equações de calibração (SILVA, 2018).....	28

RESUMO

O ácido cítrico é um dos ácidos orgânicos mais importante e utilizado, principalmente na indústria alimentícia e farmacêutica. Foi descoberto nas frutas cítricas, no entanto, a técnica que possibilitou a produção industrial, foi a produção via fermentativa, já que não era viável a extração do ácido cítrico de frutas cítricas em termos de escala industrial. A operação de cristalização se fez presente quando surgiu a necessidade de obter produtos com elevado grau de pureza e propriedades físico-químicas desejáveis. Neste estudo a cristalização do ácido cítrico foi feita por resfriamento, visto que ao controlar a temperatura a supersaturação é mantida constante durante todo o processo, levando a maiores rendimentos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar e analisar a influência das variáveis tempo (t) e número de sementes (N), com o auxílio de um Planejamento Composto Central (PCC), obtendo como resposta o rendimento. O cristalizador, equipamento utilizado na cristalização, operou em fase densa, com semente e foi mecanicamente agitado. Diante do que foi apresentado, os resultados alcançados mostraram rendimento máximo de 287,65%, onde a variável tempo exerceu influência positiva na resposta rendimento e a variável número de sementes efeito negativo, no qual o nível de significância na resposta foi maior para o número de sementes.

Palavras-chave: Ácido Cítrico, Cristalização, Cristalização por Resfriamento.

ABSTRACT

Citric acid is one of the most important organic acids used mainly in the food and pharmaceutical industry. It was discovered in the citrus fruits, through a technique called Production via Fermentative, that made possible the industrial production, since it was not feasible the citric acid extraction of citrus fruits in terms of industrial scale. The crystallization process was present when the need arose for obtaining products with a high degree of purity and desirable physicochemical properties. In this study the crystallization of the citric acid was done by cooling, since in controlling the temperature the supersaturation is kept constant throughout the process, leading to higher yields. Thus, the objective of this work was to study and analyze the influence of the time (t) and seed (N) variables, with the aid of a Central Composite Design (CCD), obtaining the yield response. The crystallizer, equipment used in the crystallization, operated in dense phase, with seeding and was mechanically agitated. The results showed a maximum yield of 287.65%, where the time variable exerted a positive influence on the yield response and the variable number of seeds negative effect, in which the level of significance in the response was higher for the number of seeds.

Keywords: Citric Acid, Crystallization, Cooling Crystallization.

1 INTRODUÇÃO

O ácido cítrico é um constituinte natural presente em plantas e animais, bastante utilizado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Data-se por volta do oitavo século depois de Cristo a descoberta deste composto, em frutas cítricas, pelo alquimista islâmico Abu Musa Jabir ibn Hayyan. No entanto, somente em 1916 a produção industrial tornou-se viável, a técnica que possibilitou tal feito foi a produção via fermentativa, responsável atualmente por quase toda produção de ácido cítrico comercializada no mundo (REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Considerado um dos ácidos orgânicos mais versáteis, devido suas inúmeras aplicabilidades o ácido cítrico tem como etapa final de sua produção a cristalização. Mais de 1,4 milhão de toneladas são produzidos por ano mundialmente. No Brasil as principais empresas que fabricam esse produto são a Cargill (Uberlândia – MG) e a Tate & Lyle (São Paulo – SP) (VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

O processo de cristalização fez-se necessário para obter produtos com elevado grau de pureza e propriedades físico-químicas desejáveis. Três fases principais constituem a cristalização, a primeira é a formação de uma solução supersaturada, ou seja, uma solução cuja quantidade de soluto excede à quantidade de saturação, sem ocorrer precipitação do soluto. A segunda fase é a nucleação, responsável pela forma e tamanho dos cristais. A terceira e última fase é o crescimento dos cristais, nessa fase ocorre o transporte de massa do soluto para a superfície do cristal (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Segundo Malagoni (2010), os cristalizadores são os equipamentos utilizados na cristalização e podem operar em regime contínuo ou batelada, agitado ou não agitado, isotermicamente ou não, entre outras opções. A operação realizada com sistema de agitação, do tipo agitado ou vibrado, apresenta melhores valores de transferência de calor e massa.

A velocidade de rotação de um agitador e o volume do sistema, são condições de operação do cristizador que podem afetar a qualidade dos cristais, produtividade e repetibilidade das operações em batelada (COSTA, 2003).

Portanto, espera-se que o processo de cristalização satisfaça os resultados, tais como, a qualidade do produto final, especificações desejadas e viabilidade econômica (MORAIS, 2007). Em busca desses resultados estudos são realizados, procurando otimizar a operação. Apesar da importância do ácido cítrico, verifica-se poucas contribuições em termos

experimentais e/ou numérico, a explicação se dá por conta da complexidade envolvendo o processo e a dificuldade em entender os fenômenos envolvidos (CIDRÃO, 2016).

No trabalho de Cidrão (2016), projetou-se um cristalizador batelada de vidro encamisado, o mesmo será utilizado neste estudo, operando em fase densa, com semeadura e mecanicamente agitado. Muitos trabalhos foram desenvolvidos no Laboratório de Cristalização da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia/UFU, cada um com suas especificações vem contribuindo para estudos posteriores.

Diante do que se apresentou, o **objetivo geral** deste estudo foi verificar a influência das variáveis de processo na cristalização do ácido cítrico, buscando as condições de trabalho que maximizassem o rendimento do produto em questão. Os **objetivos específicos** consistiram em:

- Estudar e analisar as variáveis tempo (t) e número de sementes (N), utilizando um Planejamento Composto Central (PCC).
- Realizar o tratamento estatístico através do *software Statistica*®.

No Capítulo 2, nomeado “Revisão Bibliográfica” foram apresentados os aspectos químicos do ácido cítrico, suas aplicações, mercado consumidor e produção. As principais fases do processo de cristalização do ácido cítrico também foram descritas.

A unidade experimental utilizada, as etapas do procedimento experimental, juntamente com as variáveis de estudo, bem como o Planejamento Composto Central (PCC), encontram-se no Capítulo 3, “Material e Métodos”.

No Capítulo 4, denominado “Resultados e Discussão” os resultados experimentais foram apresentados, o rendimento foi calculado, e assim foi possível discutir como as variáveis tempo (t) e número de sementes (N) afetaram o sistema, através de tratamento estatístico.

Por fim, a conclusão deste trabalho foi descrita no Capítulo 5, chamado “Conclusão”.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram apresentados os aspectos químicos do ácido cítrico, seu mercado consumidor, incluindo a taxa de crescimento desse mercado, as aplicações nas principais indústrias, suas funções e produção. As principais etapas da cristalização também foram apresentadas, assim como a cristalização por resfriamento.

2.1 Ácido Cítrico

2.1.1 Aspectos Químicos

O ácido cítrico também conhecido como citrato de hidrogênio, de nome oficial 2-Hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico e fórmula molecular $(C_3H_5O(COOH)_3)$, é um sólido cristalino branco, inodoro, de sabor levemente ácido, com valores de massa molecular e densidade iguais a 192,13 kg/kmol e 1,665 kg/m³, respectivamente, possui ponto de fusão de 153°C e temperatura de decomposição térmica de 175°C. É um ácido orgânico fraco, presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja (MORAIS, 2007).

Além disso, é considerado 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).

O ácido cítrico é um composto solúvel em água (59,2 kg de produto anidro por 100 kg de solução saturada a 20°C), moderadamente solúvel em etanol (38,3 kg de produto anidro por 100 kg de solução saturada a 25°C) e pouco solúvel em éter dietílico, é uma substância insolúvel em clorofórmio, benzeno, dissulfato de carbono, tetracloreto de carbono e tolueno (KIRK e OTHMER, 1979).

A solubilidade do ácido cítrico em água em função da temperatura, foi estudada por Nývlt (1971), os resultados são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Solubilidade do Ácido Cítrico em Função da Temperatura de Saturação (NÝVLT, 1971).

T (°C)	C^* (kg ácido cítrico/100 kg de água)	% peso de ácido
Continua Tabela 2.1		

Continuação da Tabela 2.1

0	96	48,98
10	118	54,13
20	146	59,35
30	183	64,66
40	215	68,25
60	277	73,47
80	372	78,81
100	526	84,03

Assim como Nývlt (1971), Apelblat (1987) e Oliveira (2013) também estudaram a solubilidade do ácido cítrico experimentalmente, os resultados encontrados foram apresentados na Figura 2.1.

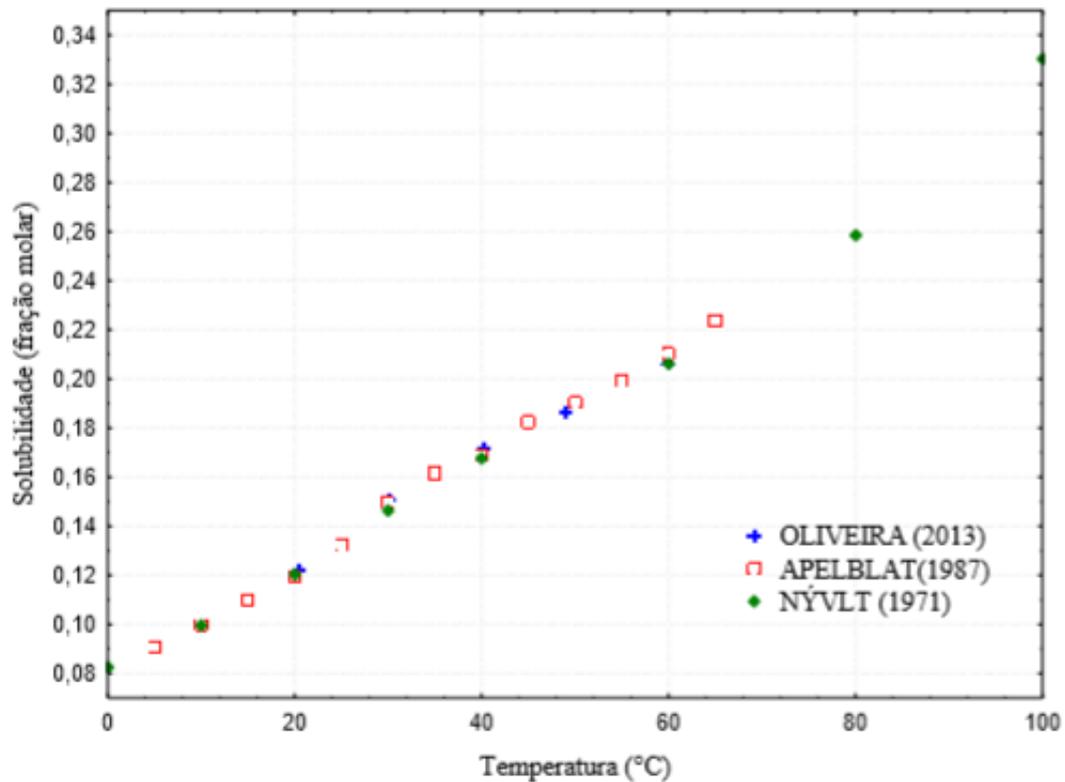


Figura 2.1 - Solubilidade do Ácido Cítrico em Água (CIDRÃO, 2016).

Os valores de supersaturação do ácido cítrico utilizados posteriormente neste presente trabalho foram calculados a partir da Equação (2.1), proposta por Oliveira (2013), ajustada a

partir dos dados experimentais apresentados na Figura 2.1, relacionando solubilidade em termos de fração molar (x_c) e temperatura.

$$x_c = e^{\left(2,053 - \frac{1204,74}{T}\right)} \quad (2.1)$$

2.1.2 Aplicação e Mercado Consumidor

O ácido cítrico é utilizado principalmente na indústria de alimentos devido ao seu agradável sabor ácido e sua alta solubilidade em água, respondendo por quase 75% do consumo global. É reconhecido mundialmente e aprovado pelo Comitê Conjunto de Especialistas FAO / OMS sobre Aditivos Alimentares. As indústrias farmacêutica e de cosméticos respondem por 10% da utilização, restando assim 15% para outras indústrias (VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

A Tabela 2.2 mostra as aplicações do ácido cítrico e suas respectivas funções (SOCCOL *et al.*, 2006).

Tabela 2.2 - Aplicações do Ácido Cítrico (SOCCOL *et al.*, 2006).

Aplicações	Indústrias	Funções
Bebidas	Refrigerantes e xaropes	Estimula o sabor natural da fruta. Atua como acidulante em bebidas à base de carbonato e sacarose.
	Vinhos e cidras	Efetua o ajuste de pH e inibe a oxidação.
Alimentos	Congelamento de frutas	Protege o ácido ascórbico por inativação de traços de metais.
	Produtos lácteos	Atua como emulsificante em sorvetes e no processamento de queijo. Atua como agente acidificante em queijos e também como antioxidante.
	Ração animal	Complementação alimentar.

Continua Tabela 2.2

Continuação da Tabela 2.2

	Cosméticos	Atua como agente no ajuste do pH.
Farmacêutica	Remédios	Efervescente ao combinar-se com bicarbonatos, antioxidantes na preparação de vitaminas, anticoagulantes entre outras.
Outros	Limpeza de metal	Remove óxidos metálicos da superfície de metais ferrosos e não ferrosos, para operação de limpeza de óxidos de cobre e ferro.
	Óleos e gorduras	Atua como estabilizante através da complexação como metais pesados como ferro e cobre.

Em 2012, a Ásia foi considerada o maior consumidor de ácido cítrico, representando aproximadamente 28% do consumo global. No mesmo ano a China foi considerada a maior produtora, representando 59% da produção mundial, a China também respondeu por 69%, 74% e 12% da capacidade mundial, exportações e consumo, respectivamente. Espera-se continuar a tendência até 2018, com um crescimento significativo no consumo chinês. O consumo de ácido cítrico em outros países asiáticos está previsto crescer em média 4% ao ano, em grande parte como resultado do uso em bebidas e alimentos. A América do Norte é o segundo maior mercado consumidor de ácido cítrico, respondendo por 24% do consumo global, a previsão é que o consumo cresça a uma taxa de 2,5% ao ano, até 2018. A Europa Ocidental é o terceiro maior mercado mundial consumidor com taxa média de crescimento anual de 1,7%, seguido dos mercados em desenvolvimento, a África com taxa de crescimento de 2,7% e o Oriente com taxa de 3,3%. A previsão é que o consumo na América Central e na América do Sul cresça a uma taxa média anual de 3,9% (VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

Entre os principais produtores de ácido cítrico, incluem a ADM, Cargill, Citrique Belge, Tate & Lyle, DSM, *Jungbunzlauer*, Gadot de Israel Indústrias Bioquímicas e Anhui BBKA Bioquímica da China (VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

2.1.3 Produção

Data-se que por volta de 1200 o alquimista Vincentius Bellovacensis reconheceu que os sucos de lima e limão continham uma substância ácida, relatou-a em seu *Speculum Naturale*. Scheele (1784) foi o primeiro a isolar o ácido cítrico cristalino do suco de limão. Liebig (1834) reconheceu o ácido cítrico como um ácido hidróxi tribásico e Wehmer em 1893 constatou que certos fungos produzem ácido cítrico quando cultivados em solução de sacarose (KIRK & OTHMER, 1979).

No entanto, somente em 1916 encontrou-se uma alternativa viável para o sucesso da produção industrial de ácido cítrico, verificou-se que algumas linhagens de *Aspergillus niger* excretavam quantidades significativas de ácido quando cultivadas em meio com alta concentração de açúcar, sais minerais e pH baixo (REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Atualmente, 90% de toda produção de ácido cítrico é obtida via fermentação, em particular pelo processo submerso utilizando o fungo filamentosso *Aspergillus niger*, o ácido cítrico é comercializado na forma anidra ou monohidratada (REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Além da cultura submersa de *Aspergillus niger*, existem outras duas técnicas básicas utilizadas no processo de produção de ácido cítrico, são elas a cultura de superfície ou estacionária de *Penicillum* e *Aspergillus niger* e a cultura em estado sólido também conhecida como cultura contínua ou de multi-estágios (MARISON, 1988).

2.2 Cristalização do Ácido Cítrico

2.2.1 Fundamentação

A cristalização é uma operação unitária vista na área da Engenharia Química como uma técnica fundamental e que oferece os melhores resultados quando se deseja a produção de sólidos puros a partir de soluções impuras, apresenta ainda como vantagem um produto final com propriedades desejáveis, como a uniformidade dos cristais que garantem boa fluidez, manipulação e aparência (MULLIN, 1961).

Nos processos de cristalização as variáveis mais relevantes para a qualidade do produto são a intensidade de agitação ou vibração, a temperatura de operação, a supersaturação e a população de sementes no caso da cristalização em batelada com semeadura (BESSA, 2001; MORAIS, 2007).

A nucleação e o crescimento dos cristais são os principais fenômenos que regem a cristalização, junto com eles estão diretamente envolvidos o número de cristais formados, o tamanho e a distribuição de tamanho dos mesmos, assim como os fatores que influenciam ambos, entre eles, a hidrodinâmica da suspensão de cristais e presença de impurezas (NÝVLT *et al.*, 2001).

2.2.2 Solubilidade e Supersaturação

O processo de cristalização depende de uma força motriz, conhecida nesse caso como supersaturação (NÝVLT, 1985; MYERSON, 2002). Para compreender a supersaturação é necessário entender primeiro o conceito de solubilidade.

Solubilidade é a propriedade que está relacionada com a extensão que diferentes substâncias são miscíveis uma na outra, o constituinte da solução em excesso é conhecido como solvente, e o presente em menor quantidade é o soluto. O coeficiente de solubilidade é determinado pela massa de soluto que pode ser dissolvida em uma dada massa de solvente puro a uma temperatura específica (JONES, 2002).

Uma solução saturada é aquela que está em equilíbrio com o excesso de soluto presente na mesma (JONES, 2002). Logo a supersaturação pode ser entendida como a concentração de soluto que excede esse equilíbrio (MYERSON, 2002).

O grau de supersaturação pode ser mensurado através do coeficiente de supersaturação S do sistema, definido segundo a Equação (2.2).

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.2)$$

onde: C e C^* são, respectivamente, a concentração do sistema e a concentração de saturação do sistema, ambas na temperatura de operação.

No diagrama de solubilidade e supersaturação de Jones (2002), exemplificado na Figura 2.2, nota-se a presença de regiões e limites importantes para a cristalização, deve-se compreender três zonas, a primeira conhecida como região insaturada, onde os cristais presentes

na mesma se dissolvem, a segunda é chamada de limite metaestável, região supersaturada onde os cristais crescerão e por fim a região lábil, aquela em que ocorre nucleação espontânea, além disso é possível verificar que a supersaturação de um sistema pode ser criada por meio da precipitação, evaporação ou resfriamento (JONES, 2002).

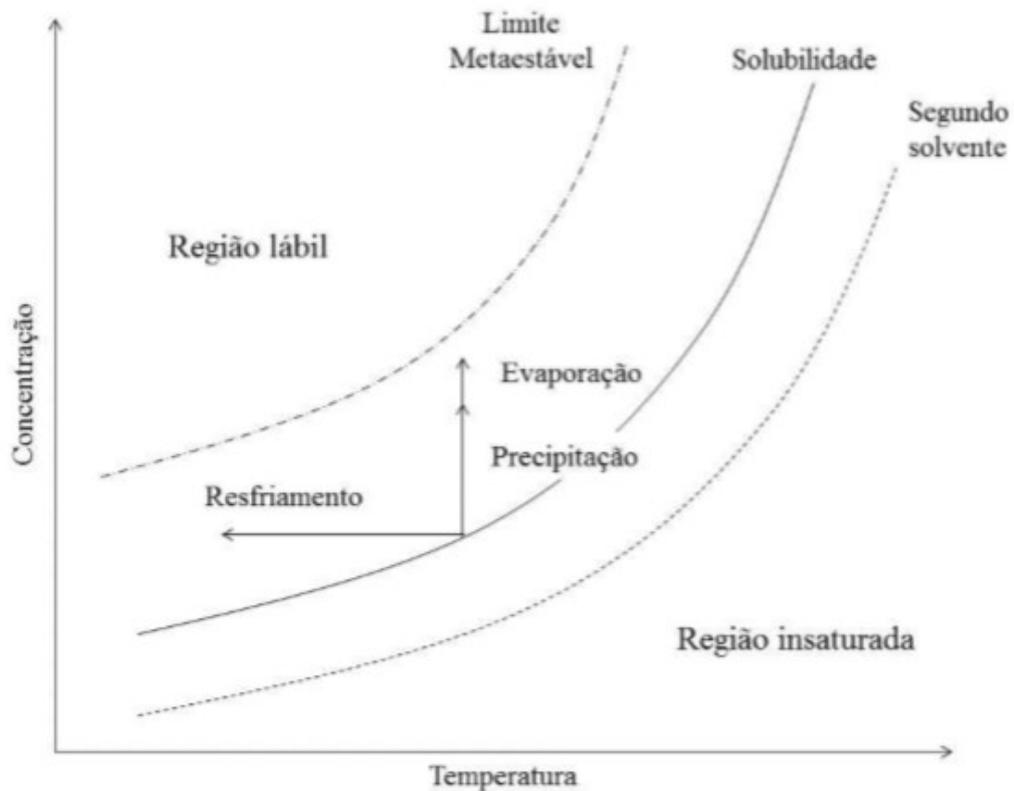


Figura 2.2 - Diagrama de Solubilidade e Supersaturação (JONES, 2002).

Finalmente, pode-se compreender como a supersaturação é a força motriz do processo de cristalização, é preciso que haja supersaturação para que os fenômenos que envolvem a cristalização ocorra, quando a condição de supersaturação é ultrapassada o sistema sólido-líquido atinge o estado de equilíbrio e então a cristalização para de acontecer, caso a solução atinja a supersaturação novamente a cristalização recomeça (MULLIN, 1972).

2.2.3 Nucleação

A condição de supersaturação sozinha não é suficiente para dar início a cristalização, deve-se haver na solução um número de corpos sólidos minúsculos, embriões, núcleos ou sementes que atuam como centros de cristalização para que os cristais possam se desenvolver. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou pode ser induzida artificialmente (MULLIN, 2001).

A estrutura do cristal é estabelecida na nucleação, é nesse estágio que os átomos arranjam-se de forma definida e periódica. Existem dois tipos de nucleação, a nucleação primária, que ocorre em uma solução isenta de cristais de soluto, e a nucleação secundária, essa ocorre quando já existe cristais do soluto na solução (CIDRÃO, 2016).

A nucleação primária é a forma mais clássica de nucleação, ocorre principalmente em altos níveis de supersaturação, é subdividida em homogênea e heterogênea, a primeira ocorre espontaneamente a partir de solução límpida, gera núcleos estáveis, e a segunda é induzida por núcleos ou superfícies estranhas presentes na solução e torna-se significativa em níveis mais baixos de supersaturação. Muitas vezes é difícil distinguir entre nucleação homogênea e heterogênea (JONES, 2002).

A nucleação secundária é induzida pelo atrito entre cristais ou entre os cristais e o agitador e paredes do equipamento. Normalmente, a agitação precisa ser intensa para que a nucleação ocorra, portanto, é usual em processos industriais (LARSON, 1978). Segundo Nývlt (1985), os mecanismos de nucleação secundária podem ser classificados em três grupos, são eles, a nucleação secundária aparente, nucleação secundária real e a nucleação secundária de contato, eles se diferem nas fontes dos núcleos cristalinos.

Na nucleação secundária aparente os núcleos são introduzidos na solução, comum em processos de cristalização batelada por semeadura, onde as sementes não são tratadas previamente, os microcristais aderidos por forças eletrostáticas ou capilares às superfícies das sementes começam a se soltar, servindo de núcleos de crescimento (NÝVLT *et al.*, 2001). Ainda segundo Nývlt (2001), a nucleação secundária real ocorre quando a solução escoar sobre o cristal, criando uma tensão de cisalhamento capaz de soltar blocos de partículas ou microcristais comparáveis ao núcleo crítico, forças hidrodinâmicas são suficientes para que não seja necessário um contato direto das partículas para a geração dos núcleos. Por fim, a nucleação secundária de contato, que acontece quando um dano visível no cristal ocorre, perde-se material para a solução gerando novos núcleos para crescimento (NÝVLT, 1981).

2.2.4 *Crescimento dos Cristais*

Depois que a nucleação acontece, os cristais tendem a crescer, nota-se no início do processo que esse crescimento é acelerado devido a grande presença de soluto, que irá se difundir para a superfície dos mesmos (BESSA, 2001).

Em alguns casos pode acontecer crescimento por aglomeração, esse não é um comportamento desejado, os aglomerados se quebram facilmente. Quando o crescimento dá-se por difusão as moléculas de soluto são adsorvidas na superfície do cristal e incorporadas ao retículo cristalino (BESSA, 2001).

Conclui-se que o crescimento dos cristais envolve dois processos principais (JONES, 2002):

- 1) Transporte de massa da solução para a superfície do cristal por difusão, convecção ou uma combinação de ambos os mecanismos;
- 2) Incorporação de material (soluto) na rede cristalina através da integração na superfície, descrita como o processo de reação superficial.

Dois métodos são apresentados para medir a taxa de crescimento dos cristais, são eles os métodos diretos e indiretos. As medidas diretas compreendem métodos experimentais com base na observação e medidas realizadas em microscópio ótico, geralmente utiliza-se um único cristal, outra maneira de medir o crescimento dos cristais é a partir da medida direta da massa ou do volume dos cristais. Os métodos indiretos são aqueles que utilizam as medidas de outros dados experimentais (NÝVLT *et al.*, 2001).

2.2.5 *Cristalização por Resfriamento*

Segundo Jones (2002), duas considerações importantes precisam ser levadas em consideração no projeto do cristalizador batelada, são elas, o nível transitório de supersaturação, que determina a formação de incrustações em superfícies de transferência de calor, as taxas relativas de nucleação e crescimento dos cristais e por fim, a consequente distribuição de tamanho do cristal do produto.

A semeadura e a taxa de resfriamento foram reconhecidas por Griffiths (1925) como fatores-chave na cristalização batelada, Figura 2.3 (GRIFFITHS, 1925 *apud* JONES, 2002).

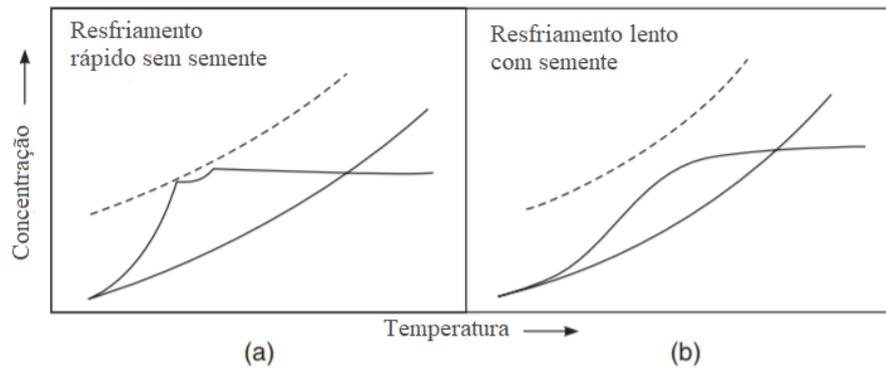


Figura 2.3 - Cristalização por Resfriamento em Cristalizadores Batelada: a) Resfriamento Rápido sem Controle e Cristais de Sementes; b) Resfriamento Controlado com Cristais de Sementes (GRIFFITHS, 1925 *apoud* JONES, 2002).

O funcionamento do cristalizador batelada sob resfriamento natural (Figura 2.3(a)) aumenta rapidamente o nível de supersaturação, excede-se o ‘limite metaestável’ nos estágios iniciais da operação, o que leva a taxas de nucleação altas ou ‘violentas’, com uma quantidade limitada de soluto, os núcleos de cristais não atingirão uma maior dimensão, resultando uma larga distribuição de tamanhos de cristais no final da operação. Na (Figura 2.3(b)), o efeito de combinar semente e o resfriamento controlado é mostrado, a taxa de resfriamento é manipulada para que o nível de supersaturação permaneça dentro da zona metaestável durante todo o processo (JONES, 2002).

No entanto, somente controlar o resfriamento mantendo a supersaturação dentro da zona metaestável não é suficiente para produzir cristais maiores, é preciso encontrar o máximo da integral do crescimento do cristal durante o tempo do processo batelada (JONES, 2002).

De forma geral, a curva de resfriamento ideal segue a Equação (2.3) (MULLIN, 2001).

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \quad (2.3)$$

onde: T_0 é a temperatura inicial, T_f a temperatura final, t o tempo decorrido de cristalização e τ o tempo total de cristalização.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A unidade experimental utilizada, as etapas do procedimento experimental, juntamente com as variáveis de estudo, bem como o Planejamento Composto Central (PCC), encontram-se neste capítulo.

3.1 Unidade Experimental

Cidrão (2016) idealizou e montou uma unidade experimental com a finalidade de estudar e modelar o processo de cristalização do ácido cítrico comercial em um cristalizador batelada mecanicamente agitado, conforme apresentado na Figura 3.1.

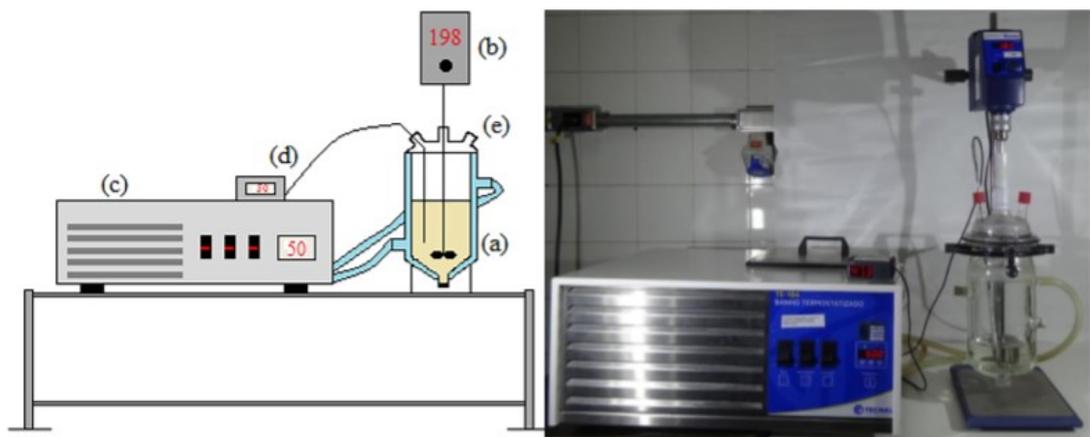


Figura 3.1 - Diagrama Esquemático e Unidade de Cristalização: (a) Cristalizador de Vidro Encamisado; (b) Agitador com Haste Tipo Naval; (c) Banho Termostático; (d) Termopar; (e) Ponto de Amostragem (CIDRÃO, 2016).

A unidade experimental constituiu-se de um cristalizador de vidro borossilicato (pirex) encamisado com fundo cônico, hermeticamente fechado, este foi conectado ao banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184. A agitação mecânica foi realizada por uma hélice do tipo naval conectada ao agitador da marca Gehaka, modelo AM-20. A tampa de vidro do cristalizador apresentava três entradas, na entrada central encontrava-se a hélice responsável pela agitação, em uma das duas entradas que ficava ao lado da central foi inserido o termopar da marca Full Gauge, modelo TIC-17RGTi, utilizado para monitoramento da temperatura. A

calibração do termopar encontra-se no Apêndice A. A Figura 3.2 ilustra o cristalizador com maiores detalhes.

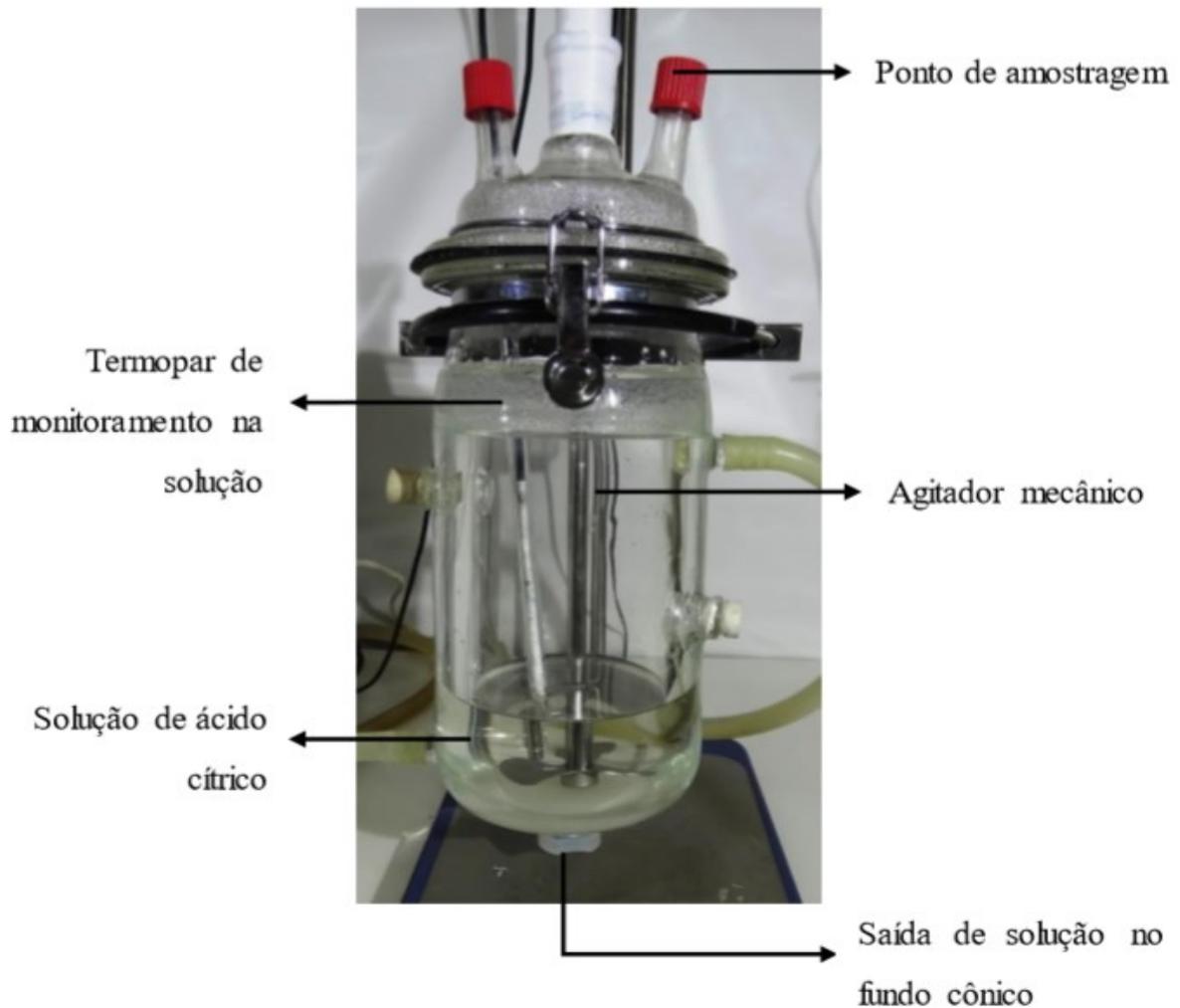


Figura 3.2 - Cristalizador de Vidro Encamisado com Agitação por Paleta Rotativa (CIDRÃO, 2016).

3.2 Agitação e Sementes em Fase Densa

Os cristais de ácido cítrico introduzidos no início do processo de cristalização são chamados de sementes, sendo assim, o número de sementes e a agitação são parâmetros importantes para a cristalização do ácido cítrico, ensaios preliminares foram feitos por outros autores, onde obtiveram-se valores ótimos de trabalho.

Segunda Bessa (2001), o valor ótimo de agitação para o processo de cristalização com paletas rotativas foi de 250 rpm, no entanto, o equipamento utilizado neste estudo possui dimensões diferentes daquele utilizado por Bessa (2001) e novos ensaios foram realizados por Cidrão (2016), verificou-se valor ideal de agitação para o novo equipamento de 198 rpm, prevenindo a quebra das partículas que acontece com altas amplitudes e obtendo maiores taxas de crescimento dos cristais.

A variação da população de sementes também foi estudada por Bessa (2001), a Tabela 3.1 mostra a faixa de variação para o tempo de cristalização de 30 min.

Tabela 3.1 - Número de sementes (N) e relação de massa dos cristais por massa de sementes (Y) (BESSA, 2001).

N	5000	7500	10000	12500	15000	17500	20000
Y	1,5109	1,4237	1,3325	1,3002	1,2469	1,1997	1,1333

Segundo Teixeira (2011), a concentração ideal de sementes para um processo de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado com alto grau de sementes em solução, foi de 0,244 g sementes/mL de solução.

Com base nos dados apresentados uma faixa de variação do número de sementes foi escolhida para ser estudada juntamente com a variável tempo.

3.3 Obtenção das Sementes

As sementes utilizadas neste estudo foram obtidas do ácido cítrico anidro granular, este por sua vez foi produzido e fornecido pela empresa Cargill Agrícola S.A, localizada na cidade de Uberlândia-MG.

O processo de peneiramento foi descrito por Malagoni (2010), e utilizado para obtenção das sementes. Inicialmente as peneiras da marca Bertel foram dispostas a partir do prato de fundo seguido das peneiras, Tyler 20 (abertura de 0,85 mm), Tyler 16 (1,00 mm), Tyler 14 (1,19 mm), Tyler 12 (1,41 mm) e a tampa, o conjunto foi colocado em cima de um vibrador de peneiras, a Figura 3.3 mostra o que foi explicado.

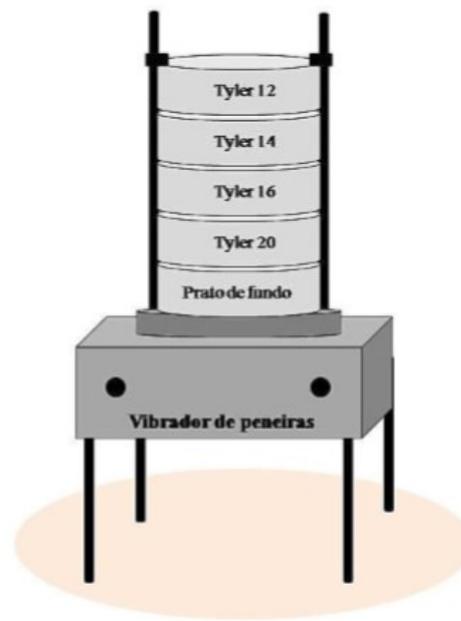


Figura 3.3 - Aparato para Classificação das Sementes (CIDRÃO, 2016).

Seguindo o processo, ajustou-se o vibrador de peneiras da marca Produtest, regulando o tempo e amplitude requeridos. Teixeira (2011) afirmou que para malhas abaixo da malha Tyler 50 e amostras de 100 g com cristais, o tempo de peneiramento descrito no manual do equipamento varia de 20 a 30 min, com base nisso peneirou-se 100 g de ácido cítrico por 30 min e frequência de 1,2 Hz os cristais retidos na peneira de Tyler 20 foram recolhidos e colocados para secar na estufa a 60°C durante 24 h.

As sementes recolhidas e secas foram pesadas, a massa de semente variava para cada experimento. Posteriormente, as sementes foram lavadas com uma solução quase saturada de ácido cítrico, estando assim prontas para uso.

Fez-se necessário saber a massa média de uma semente, para isso, uma amostra foi quarteada até sobrar 20 cristais, pesou-se os 20 cristais e conclui-se que a massa média de uma semente é de $8,215 \cdot 10^{-4}$ g. A técnica de quarteamento foi descrita por Malagoni (2010), e consistiu em obter amostras representativas e homogêneas da população de cristais em estudo.

3.4 Obtenção de uma Solução Supersaturada de Ácido Cítrico

Utilizou-se a mesma composição de solução supersaturada para todos os experimentos. Essa foi preparada fixando a supersaturação (S) de 1,10, dessa forma, obteve-se uma solução

contendo 292,7284 g de ácido cítrico e 110 g de água destilada. Os valores usados para massa de ácido cítrico e água foram calculados por Cidrão (2016), mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições para Preparo das Soluções Supersaturadas para os Diferentes Graus de Supersaturação (CIDRÃO, 2016).

$T_{inicial}$ (°C)	x (fração molar)	C^* (g/100 g H ₂ O)	S (C/C^*)	C (g/100 g H ₂ O)	$T^{sat,C}$ (°C)	$m_{água}$ (g)	$m_{ác.citrico}$ (g)
50,0	0,1849	241,9243	1,08	261,2782	55,4	110	287,4060
50,0	0,1849	241,9243	1,10	266,1167	56,8	110	292,7284
50,0	0,1849	241,9243	1,15	278,2129	60,0	110	306,0342
50,0	0,1849	241,9243	1,20	290,3091	63,1	110	319,3400
50,0	0,1849	241,9243	1,22	295,1476	64,3	110	324,6624

O procedimento para obter os valores da Tabela 3.2 foi descrito por Cidrão (2016):

- Primeiramente, todas as massas foram medidas utilizando-se uma balança analítica Gehaka AG-200 com precisão de 10^{-4} g;
- A Equação (2.1) proposta por Oliveira (2013), apresentada na Seção 2.1.1, foi utilizada para calcular a fração molar de ácido cítrico (x) na saturação, com a temperatura de início da operação de cristalização (50°C);
- Em seguida, considerando a fração molar (x), uma base de cálculo de 100 g de água (m_2) e a Equação (3.1), calculou-se a concentração de ácido cítrico na saturação (C^*);

$$x = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (3.1)$$

em que: m_1 e m_2 são as massas (g) de ácido cítrico e água, respectivamente, M_1 e M_2 as massas moleculares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de ácido cítrico e água, respectivamente.

- Posteriormente, dado o grau de supersaturação (S) e a Equação (2.2), obteve-se a concentração de ácido cítrico na solução supersaturada (C);
- Por fim, sabendo-se a concentração de ácido cítrico (C), pesou-se as massas de ácido cítrico e água para o início dos experimentos.

Conectou-se o cristalizador de vidro encamisado ao banho termostatizado, e as massas de ácido cítrico e água, calculadas para preparar uma solução supersaturada, foram adicionadas. A solução foi agitada mecanicamente a uma rotação de 198 rpm, até atingir 75°C e todo o soluto

ser dissolvido, a temperatura de 75°C é superior à temperatura de saturação (T^{sat},C). Como já foi dito, para todos os ensaios as soluções preparadas foram as mesmas.

3.5 Metodologia do Ensaio

Após o cristalizador de vidro ter sido conectado ao banho termostaticado, a solução supersaturada adicionada ao cristalizador, e o soluto solubilizado, o *set point* do banho foi ajustado para 50°C, temperatura de início da operação.

Assim que o sistema entrou em equilíbrio térmico a temperatura de 50°C, desligou-se o agitador mecânico, as sementes que passaram pelo processo de cura foram inseridas no cristalizador, abrindo a tampa do mesmo, depois de inseridas fechou-se a tampa, o agitador foi ligado novamente e ajustado a uma rotação de 198 rpm, então o resfriamento controlado iniciou-se.

Esperou-se que a temperatura fosse resfriada de 50°C para 40°C, durante um intervalo de tempo específico para cada experimento, e esse resfriamento seguiu uma curva de resfriamento obtida pela Equação (2.3) de Mullin (2001), apresentada na Seção 2.2.5. O tempo total variou para cada ensaio, logo, a curva de resfriamento também variou.

A unidade experimental não possuía instrumentação capaz de controlar a taxa de resfriamento/aquecimento, dessa forma, o controle de temperatura foi feito ajustando o *set point* do banho termostaticado, em tempos estabelecidos, até que o sistema atingisse 40°C.

Em resumo, a temperatura obtida pela Equação (2.3), chamada de temperatura predita, foi calculada para cada tempo, contados de 2 em 2 min, até atingir o tempo total de cada experimento, como já foi dito, esse tempo total variava para cada experimento, a temperatura controlada seguindo como base os valores da temperatura predita, foi lida no termopar e chamada de temperatura experimental, as curvas com esses valores estão apresentadas no Apêndice B.

3.6 Amostragem dos Cristais

Ao final do experimento, os cristais de ácido cítrico restantes dentro do cristalizador foram retirados pelo orifício localizado no fundo do mesmo. Uma peneira Tyler 48 pré-aquecida

a 60°C foi posicionada, de maneira que ao remover a tampa do orifício a solução fosse imediatamente drenada.

Em seguida, lavou-se os cristais com uma solução de clorofórmio (98%), evitando que pequenos núcleos ficassem presos na superfície dos cristais. Utilizou-se o clorofórmio, pois o ácido cítrico é insolúvel em clorofórmio, não comprometendo a estrutura dos cristais. Por fim, os cristais foram levados à estufa por 24 h a uma temperatura de 60°C para posterior quantificação da massa de produto.

3.7 Análise das Amostras

Os cristais recolhidos do cristalizador ao final de cada experimento, passaram por análise. O rendimento de ácido cítrico obtido em cada ensaio, com base na transferência de massa da solução para a superfície dos cristais, foi quantificado segundo a Equação (3.2) (TEIXEIRA, 2011).

$$y(\%) = 100 \left(\frac{m_f}{m_s} - 1 \right) \quad (3.2)$$

em que: y é o rendimento em termos percentuais, m_f é a massa final dos cristais (g) após a cristalização e m_s é a massa de sementes (g) inserida no início da operação (g).

Secou-se os cristais retirados pelo fundo do cristalizador, conforme descrito na Seção 3.6, pesou-se os cristais utilizando uma balança analítica da marca Gehaka, modelo AG-200 com resolução 10⁻⁴g, e com os dados de massa inicial e final, foi possível calcular o rendimento.

3.8 Planejamento Composto Central

Montgomery (2001) afirmou em seus estudos que é possível verificar a influência de uma ou mais variáveis em um determinado processo, mudando-se cada variável independente uma de cada vez. Entretanto, quando se deseja determinar a influência simultânea ou as interações entre essas variáveis independentes, é necessário um grande número de ensaios e, conseqüentemente, faz-se necessário um planejamento de experimentos.

Utilizou-se o método de planejamento composto central (PCC), para melhor compreender a influência das principais variáveis de processo de cristalização, o método

constituiu-se de dois níveis com duas variáveis, três réplicas no ponto central e quatro experimentos nos pontos axiais ($\alpha = 1,414$), totalizando 11 experimentos, conforme Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Matriz do Planejamento Composto Central Codificada.

Experimento	X_1	X_2
01	-1,000	-1,000
02	-1,000	1,000
03	1,000	-1,000
04	1,000	1,000
05	-1,414	0,000
06	1,414	0,000
07	0,000	-1,414
08	0,000	1,414
09	0,000	0,000
10	0,000	0,000
11	0,000	0,000

Neste trabalho, as variáveis estudadas foram tempo de agitação (X_1) e o número de sementes adicionadas no cristalizador (X_2), representadas originalmente por t e N , respectivamente. A Tabela 3.4 mostra os valores utilizados para $-1, 0, 1, -\alpha$ e α .

Tabela 3.4 - Relação entre as Variáveis do Planejamento Composto Central e seus Valores Reais.

X_i	$-\alpha$	-1	0	1	α
$t(X_1)$ (min)	9,5	15,0	52,5	90,0	95,5
$N(X_2)$	26750	28000	37000	45000	46250

Os valores encontrados foram substituídos na matriz do planejamento composto central, conforme Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Matriz do Planejamento Composto Central com Valores Reais.

Experimento	$t(X_1)$ (min)	$N(X_2)$
01	15	28000
02	15	45000
03	90	28000
04	90	45000
05	9,5	37000
06	95,5	37000
07	52,5	26750
08	52,5	46250
09	52,5	37000
10	52,5	37000
11	52,5	37000

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo encontram-se os resultados experimentais, a otimização dos dados experimentais obtidos a partir do Planejamento Composto Central, por fim, as possíveis discussões acerca dos resultados.

4.1 Resultados Experimentais

Um planejamento composto central (PCC) formado por 11 experimentos foi proposto para estudar a influência das variáveis tempo (X_1) e número de sementes (X_2) na operação de cristalização do ácido cítrico por resfriamento, os experimentos foram realizados em duplicata. A Tabela 4.1 mostra a matriz do planejamento experimental e a resposta em função do rendimento médio e desvio padrão, calculados para cada experimento e duplicata.

Tabela 4.1 - Matriz do (PCC) e a Resposta Obtida em Função do Rendimento.

Experimento	X_1	$t(X_1)$ (min)	X_2	$N(X_2)$	$(\bar{y} \pm \delta)$ (%)
01	-1,000	15	-1,000	28000	133,56 ± 38,56
02	-1,000	15	1,000	45000	89,15 ± 46,46
03	1,000	90	-1,000	28000	241,72 ± 20,01
04	1,000	90	1,000	45000	153,65 ± 10,52
05	-1,414	9,5	0,000	37000	79,01 ± 27,08
06	1,414	95,5	0,000	37000	173,70 ± 63,00
07	0,000	52,5	-1,414	26750	287,65 ± 22,80
08	0,000	52,5	1,414	46250	124,20 ± 63,41
09	0,000	52,5	0,000	37000	167,62 ± 21,50
10	0,000	52,5	0,000	37000	153,25 ± 33,50
11	0,000	52,5	0,000	37000	146,23 ± 31,91

Ao analisar a Tabela 4.1 é possível verificar que o experimento 7 alcançou o máximo rendimento médio no PCC, com valor de 287,65%. Nota-se também a precisão dos resultados experimentais, as três réplicas do ponto central (experimentos 9, 10 e 11), apresentam valores com diferenças entre as respostas inferiores a 9%.

De acordo com estudos já realizados sobre cristalização do ácido cítrico por resfriamento, Cidrão (2016) obteve rendimento máximo de 272,62%, valor próximo ao atingido neste estudo. Esses resultados podem ser comparados com os obtidos por Teixeira (2011), onde o rendimento máximo alcançado foi de 165,31% e Malagoni (2010) que obteve valor de rendimento de 157%, no entanto, estes foram realizados em leito vibrado.

Quando analisados os resultados alcançados na cristalização em leito vibrado com a cristalização realizada por resfriamento, os resultados obtidos são considerados satisfatórios, pois estão em concordância com a literatura, já que em processos por resfriamento controlado a supersaturação é mantida constante durante todo o procedimento, esperando-se obter maior rendimento na cristalização quando comparado a um processo a temperatura constante.

4.2 Tratamento Estatísticos para o Planejamento Composto Central (PCC)

A Equação (4.1) representa a equação do modelo obtida para a resposta rendimento do ácido cítrico. Os parâmetros foram obtidos por regressão múltipla através do *software Statistica®*, foi estipulado um nível de significância para os ajustes de 10%. Obteve-se coeficiente de determinação (R^2) de 0,922 e valor residual de 577,69.

$$\hat{y} = 699,715 - 0,0216X_1^2 + 4,6635X_1 - 0,0321X_2 \quad (4.1)$$

A Figura 4.1 demonstra os valores preditos em função daqueles que foram observados em cada experimento. Observa-se a proximidade dos pontos observados aos preditos, mostrando que o “modelo” é capaz de prever satisfatoriamente o fenômeno.

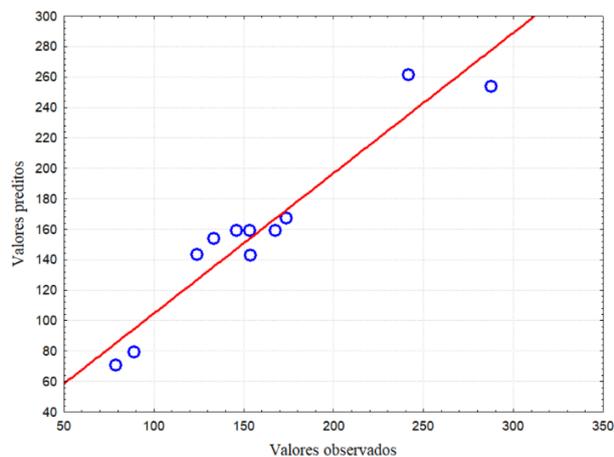


Figura 4.1 - Valores Preditos em Função dos Valores Obtidos Experimentalmente.

Em seguida, a superfície de resposta será analisada. A Figura 4.2 representa a superfície de resposta dos experimentos realizados, onde se verifica a influência das variáveis tempo e número de sementes na resposta rendimento.

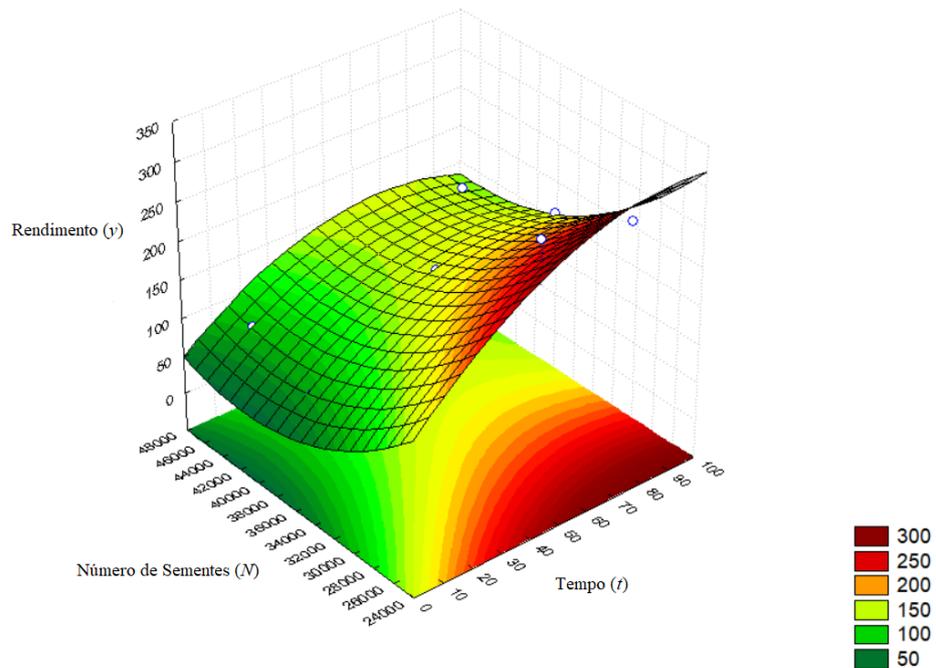


Figura 4.2 - Superfície de Resposta dos Experimentos Realizados.

Nota-se o aumento do rendimento para menores números de sementes e maiores tempos de cristalização. Em processos realizados com controle de temperatura, a supersaturação é mantida constante durante todo resfriamento, ou seja, durante todo o intervalo de tempo de resfriamento ocorre crescimento dos cristais (sementes), portanto, o tempo é importante para que os cristais possam atingir seu crescimento máximo. Menores números de sementes de ácido cítrico geram maiores rendimentos, visto que, ocorre menor competitividade entre as sementes em relação a transferência de massa do soluto para o cristal (semente).

5 CONCLUSÃO

Através dos experimentos realizados foi possível verificar que o maior valor de rendimento obtido foi no experimento 7, onde empregou-se tempo de agitação de 52,5 min e número de sementes igual a 26750 o valor de tempo de 52,5 min corresponde ao tempo intermediário utilizado nos experimentos, já o número de sementes é o valor mínimo de sementes usado.

Conclui-se que o rendimento aumentou para maiores valores de tempo e menores números de sementes, ou seja, o tempo exerce um efeito positivo no rendimento, enquanto, o número de sementes exerce efeito negativo. O fato do experimento 7 não operar no tempo máximo e ter alcançado maior rendimento, é explicado devido ao número de sementes possuir maior significância na resposta rendimento.

O comportamento é descrito para o número de sementes e o tempo, quanto menor a quantidade de sementes de ácido cítrico, menor a competitividade entre elas em relação a transferência de massa do soluto para o cristal (semente), maiores valores de tempo permitem que os cristais atinjam seu crescimento máximo.

Quando comparado ao valor de rendimento máximo alcançado por Cidrão (2016), o resultado obtido neste estudo foi satisfatório. O aparato experimental idealizado por Cidrão (2016) e montado no Laboratório de Cristalização da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia mostrou-se eficiente em simular o processo de cristalização do ácido cítrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BESSA, J. A. de A. **Cristalização de ácido cítrico – influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.
- CIDRÃO, C. de C. **Estudo Numérico-Experimental Da Etapa de Cristalização do Ácido Cítrico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- COSTA, B. B. C. **Modelagem e controle ótimo do processo de cristalização**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Campinas, Campinas, 2003.
- FERREIRA, A. F. S. **Acidulantes na indústria de alimentos**. I Simpósio Sobre Aditivos Para Alimentos. Campinas: ITAL, SP, p.10, 1987.
- GIULIETTI, M. SECKLER, M. M., DERENZO, S., RÉ, M. I., CEKINSKI, E. **Industrial Crystallization and Precipitation from solutions: state of the technique**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.
- JONES, A.G. **Crystallization Process Systems**, 1. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 58-197, 2002.
- KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.; GRAYSON, M.; ECKROTH, D. **Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology**. v. 6. 4. Ed. New York: John Wiley & Sons, p. 178-179, 1979.
- LARSON, M.A. **Guidelines for selecting a crystallizer**. Chemical Engineering, v. 85, p. 91, 1978.
- MALAGONI, R. A. **Cristalização de ácido cítrico em leito vibrado**. 2010. 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia, 2010.
- MARISON, I. W. **Citric acid production**. In: SCRAGG, A. Biotechnology for engineers biological systems in technological processes. 1 ed. England: Ellis Harwood Limited, p. 232-334, 1988.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**, 5th, New York, John Wiley and Sons, p. 637, 2001.

MORAIS, A. dos S. **Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MYERSON, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2 ed. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 313, 2002.

MULLIN J. W. **Crystallization**. London: Butterworth; Co., p. 268, 1961.

MULLIN, J. W. **The measurement of supersaturation**. The Chemical Engineer, n. 261, p. 186-193, 1972.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4. ed. Oxford : Butterworth- Heinemann, p. 181, 2001.

NÝVLT, J. **Industrial crystallization from solutions**. 1 ed. London: Butterworths; Co (Publishers) Ltd, p. 189, 1971.

NÝVLT, J. **Collection Czechosl. Chem. Community**, v. 46, p. 79, 1981.

NÝVLT, J.; SOHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The Kinetics of Industrial Crystallization**. 1 ed. New York: Elsevier Science Publishers, p. 350, 1985.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. Brasil: Ed UFSCar/IPT, p. 160, 2001.

OLIVEIRA, M. L. N.; MALAGONI, R. A.; FRANCO, M. R. **Solubility of citric acid in water, etanol, n-propanol and in mixtures of etanol+water**. Fluid Phase Equilibria, v. 352, p. 110113, 2013.

REVISTA FOOD INDREDIENTS BRASIL, 2014 – N°30. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>>. Acesso em 02 agosto 2018.

TEIXEIRA, G. A. **Estudo da rendimento no processo de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado**. 2011, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

VANDENBERGHE, L.P.S.; RODRIGUES, C.; CARVALHO, J.C.; MEDEIROS, A.B.P.; SOCCOL, C.R. **Production and Application of Citric Acid**. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products, p. 557-575, 2017.

APÊNDICE A

Calibração do Termopar

Silva (2018), determinou a equação de calibração do termopar da marca Full Gauge, modelo TIC-17RGTi com variação de 0,1°C, juntamente com um termômetro da marca Incoterm, modelo 5097 escala de -10 a 100°C com variação de 0,1°C, ambos foram inseridos no banho termostaticado da marca Tecnal, modelo TE-184, o volume do banho foi completado com água e o *setpoint* ajustado, esperou-se atingir o equilíbrio térmico para iniciar a obtenção dos dados.

A curva de calibração foi construída utilizando 12 temperaturas com uma variação de 5°C e para cada temperatura foram tomados 11 pontos. As temperaturas foram anotadas no processo de resfriamento do banho termostaticado. Fez-se as médias desses pontos e, então, obteve-se a regressão linear para o termômetro e o termopar, a equação obtida foi do tipo $Y = A + B \cdot X$, para o termopar relacionando a temperatura lida no banho com a lida no termômetro calibrado.

A Tabela A.1 apresenta os valores médios de temperatura obtidos após a coleta de dados experimentais para obter as equações de calibração do termopar.

Tabela A.1 - Médias dos dados para as equações de calibração (SILVA, 2018).

Trajeto	Banho	Termomêtro Padrão	Termopar
Ida	14,9	16,2	13,4
Volta	15,0	16,3	13,4
Ida	20,0	20,8	18,5
Volta	20,0	21,2	18,4
Ida	25,0	26,3	23,4
Volta	25,1	26,3	23,4
Ida	30,0	30,7	28,4
Volta	30,0	31,2	28,3
Ida	35,0	36,2	33,2
Volta	35,0	36,1	33,2

Continua Tabela A.1

Continuação Tabela A.1

Ida	40,1	41,3	38,2
Volta	40,0	41,2	38,3
Ida	45,1	46,2	43,2
Volta	45,0	46,1	43,2
Ida	50,0	51,1	48,0
Volta	50,1	51,2	48,1
Ida	55,0	56,0	52,8
Volta	55,1	56,1	53,0
Ida	60,0	61,0	57,8
Volta	60,0	61,0	57,8
Ida	65,0	66,0	62,5
Volta	65,0	60,6	62,6
Ida	70,1	71,1	67,4
Volta	70,0	71,0	67,4

A Figura A.1 mostra a curva de calibração obtida para o termopar, o mesmo é utilizado para aferir a temperatura dentro do cristalizador.

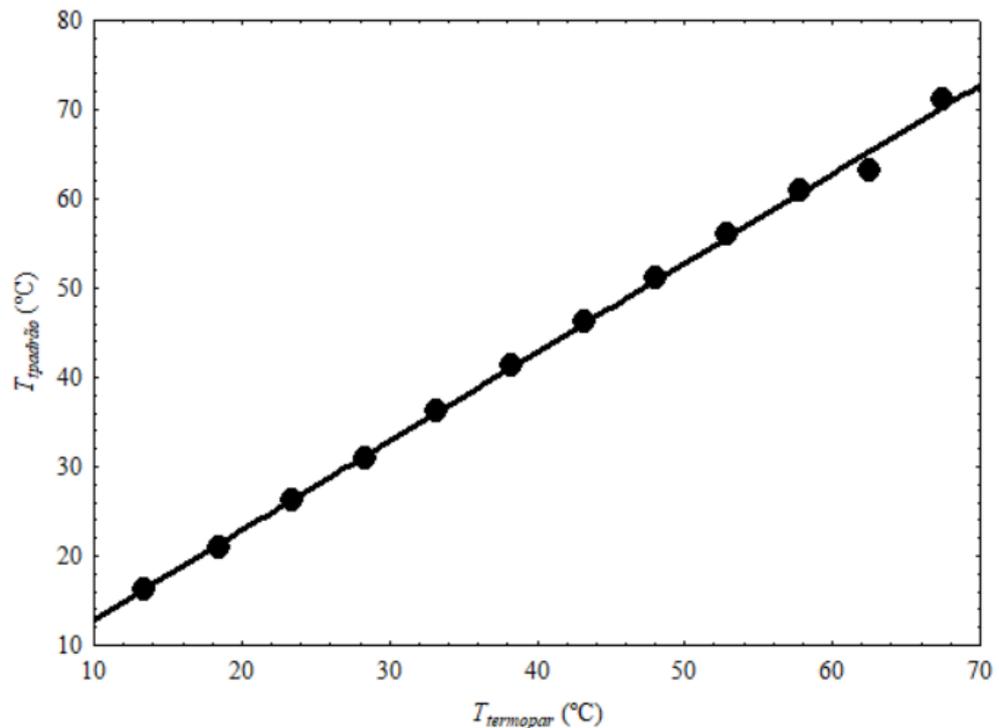


Figura A.1 - Curva de calibração do Termopar (SILVA, 2018).

A Equação (A.1) representa a equação de calibração do termopar. No ajuste dos dados experimentais, obteve-se R^2 igual a 0,9984 (SILVA, 2018).

$$T_{tp} = 2,8735 + 0,9982T \quad (\text{A.1})$$

em que: T_{tp} é a temperatura padrão, ou seja, a temperatura do *setpoint* do banho termostaticado (°C) e T é a temperatura lida no termopar (°C).

APÊNDICE B

Neste Apêndice encontram-se os gráficos com as curvas de temperaturas em função do tempo plotadas para cada experimento e suas respectivas duplicatas, onde a curva verde representa a temperatura predita calculada pela Equação (2.3), a curva azul corresponde a temperatura que deveria ser lida no termopar calculada a partir da Equação de Calibração e, por fim, a curva amarela que representa a temperatura experimental, ou seja, aquela que realmente foi lida no termopar.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 15 min com número de sementes igual a 28000 (23,0020 g). As curvas de temperatura para o experimento 1 e sua duplicata são mostradas na Figura B.1.

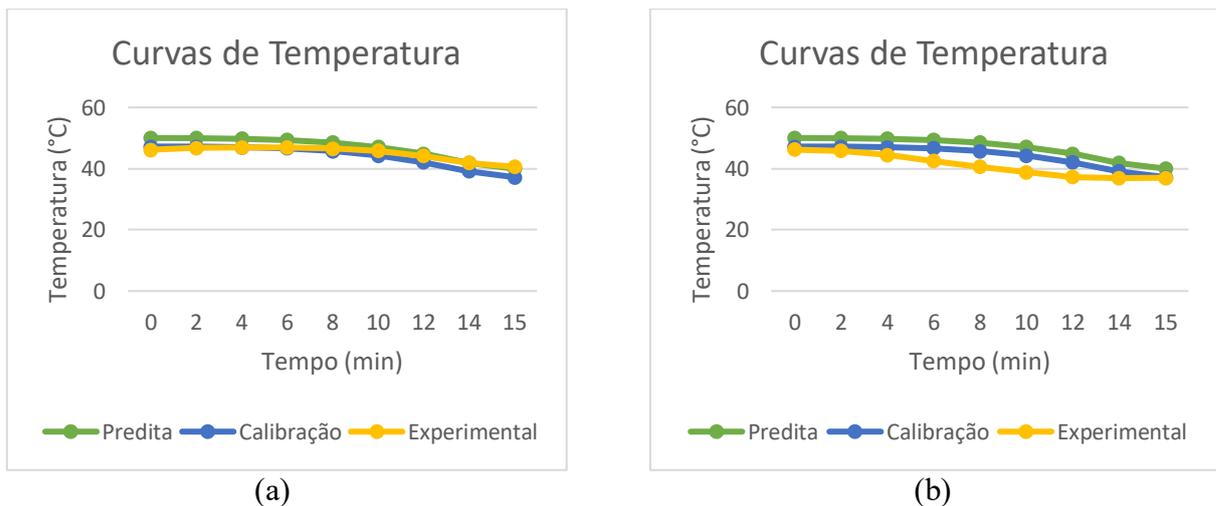


Figura B.1 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 1; b) Duplicata do Experimento 1.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 15 min com número de sementes igual a 45000 (36,9675 g). As curvas de temperatura para o experimento 2 e sua duplicata são mostradas na Figura B.2.

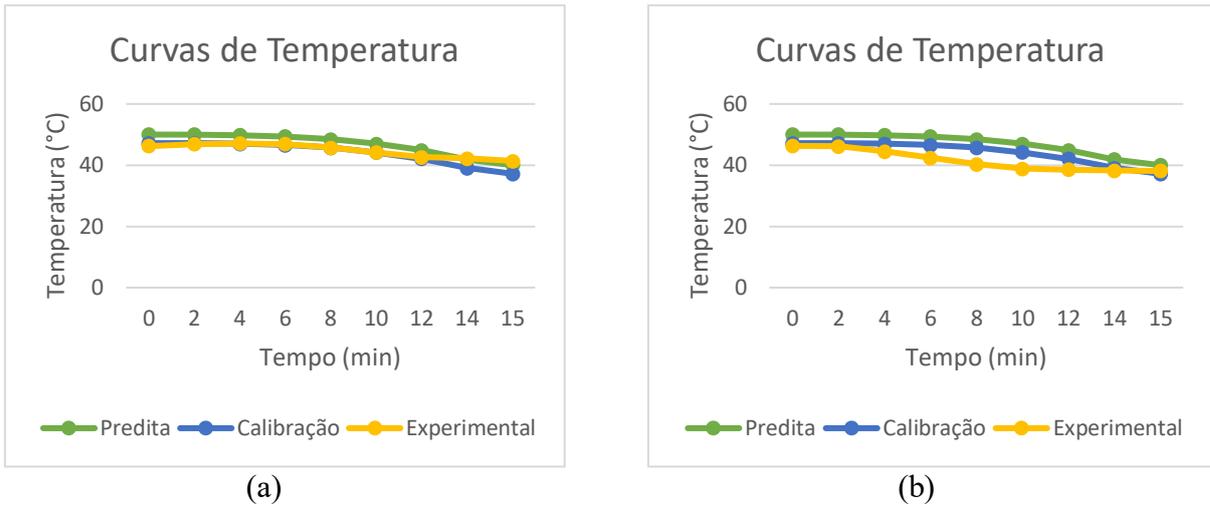


Figura B.2 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 2; b) Duplicata do Experimento 2.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 90 min com número de sementes igual a 28000 (23,0020 g). As curvas de temperatura para o experimento 3 e sua duplicata são mostradas na Figura B.3.

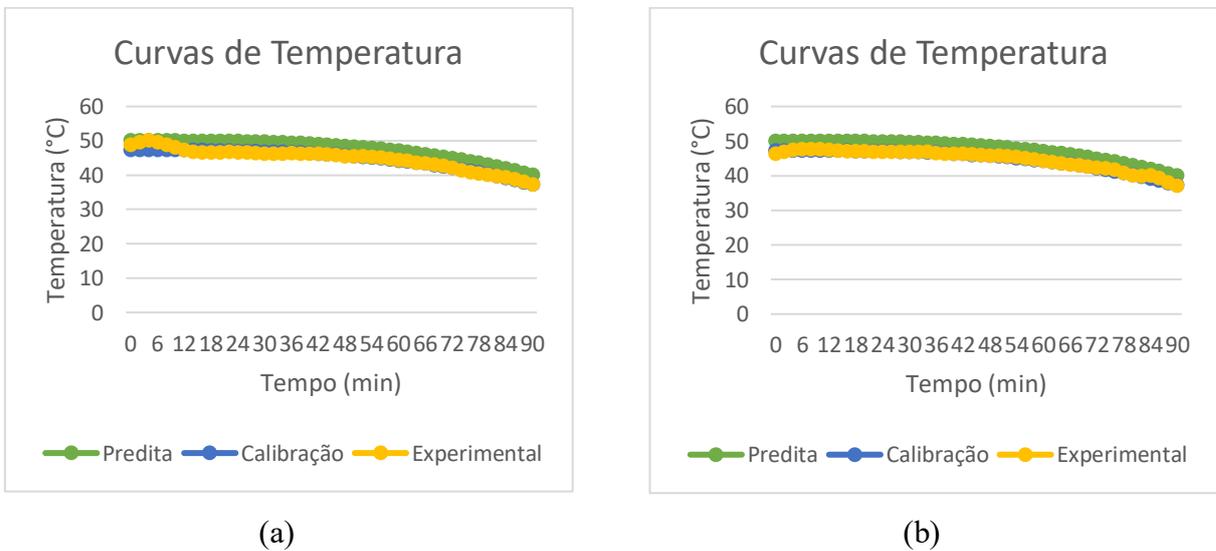
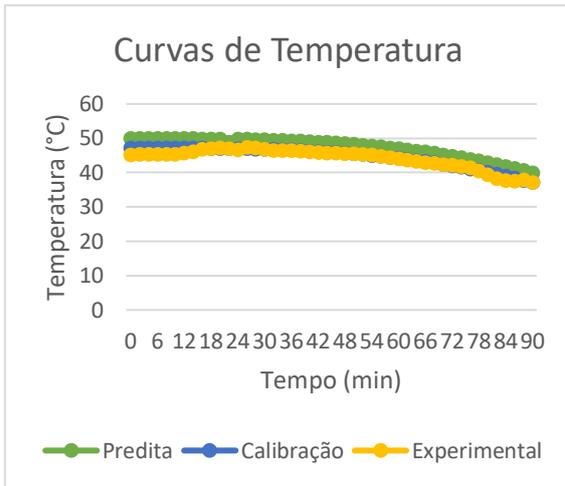
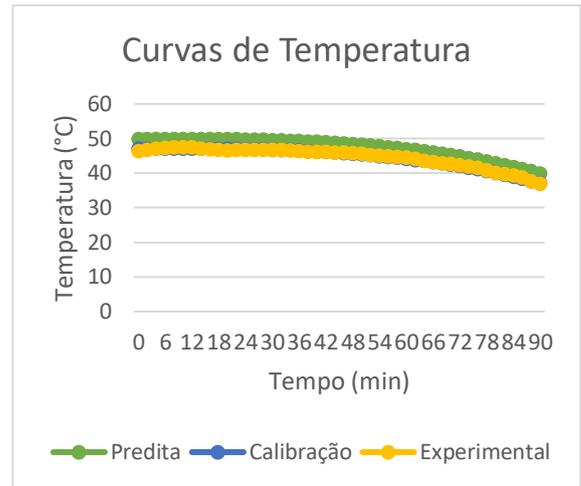


Figura B.3 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 3; b) Duplicata do Experimento 3.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 90 min com número de sementes igual a 45000 (36,9675 g). As curvas de temperatura para o experimento 4 e sua duplicata são mostradas na Figura B.4.



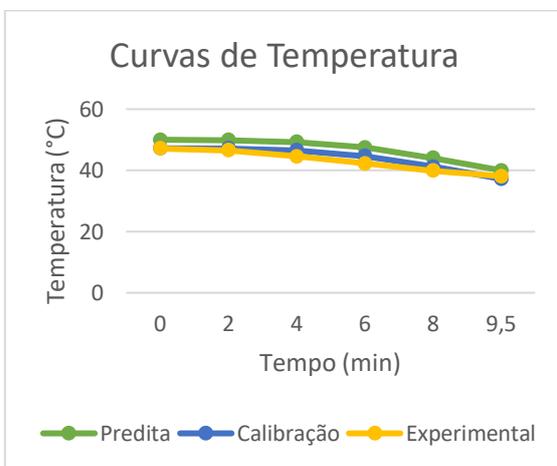
(a)



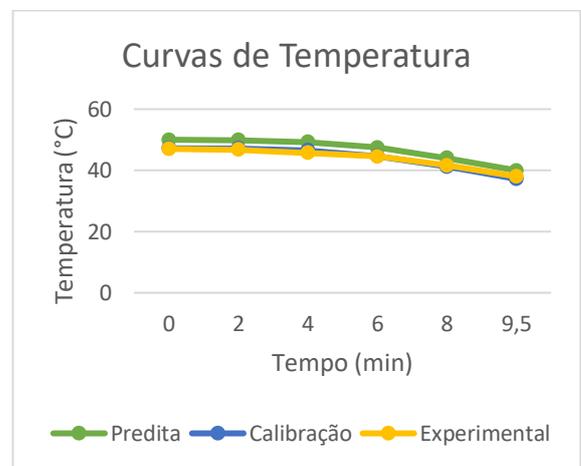
(b)

Figura B.4 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 4; b) Duplicata do Experimento 4.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 9,5 min com número de sementes igual a 37000 (30,3955 g). As curvas de temperatura para o experimento 5 e sua duplicata são mostradas na Figura B.5.



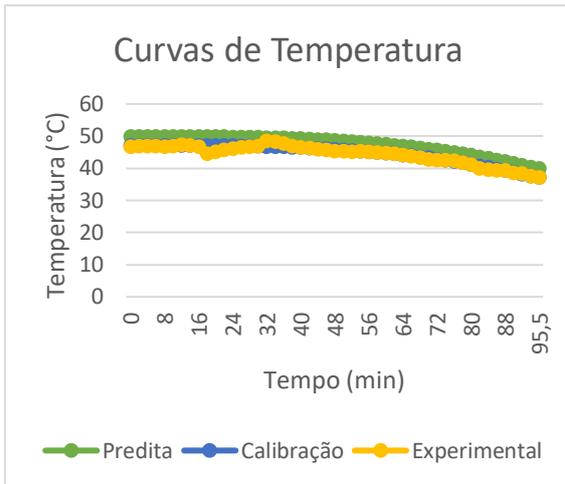
(a)



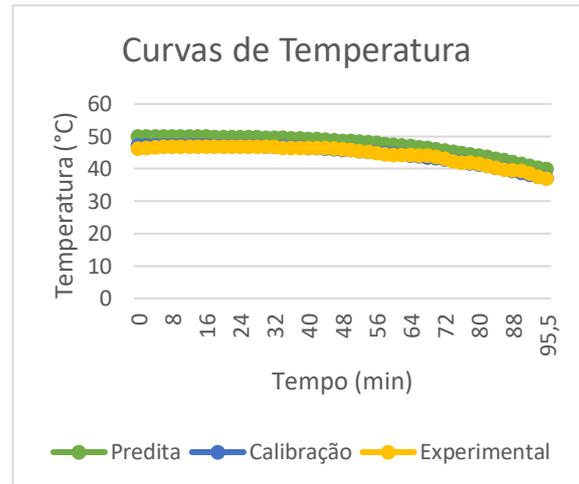
(b)

Figura B.5 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 5; b) Duplicata do Experimento 5.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 95,5 min com número de sementes igual a 37000 (30,3955 g). As curvas de temperatura para o experimento 6 e sua duplicata são mostradas na Figura B.6.



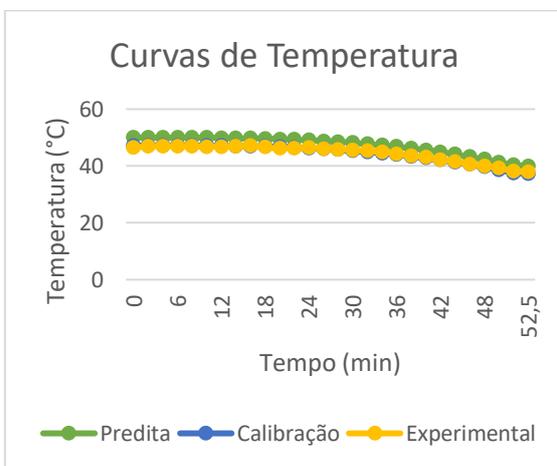
(a)



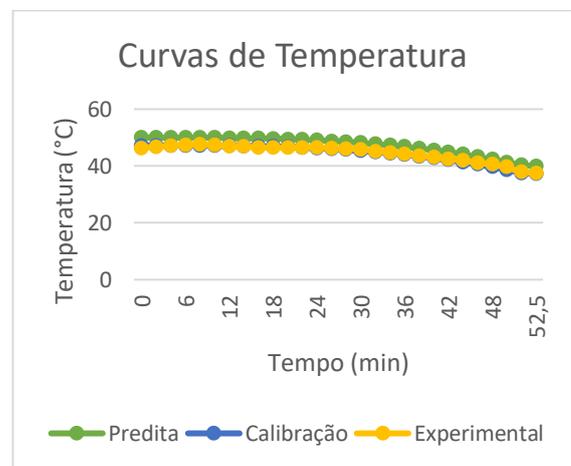
(b)

Figura B.6 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 6; b) Duplicata do Experimento 6.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 52,5 min com número de sementes igual a 26750 (21,9751 g). As curvas de temperatura para o experimento 7 e sua duplicata são mostradas na Figura B.7.



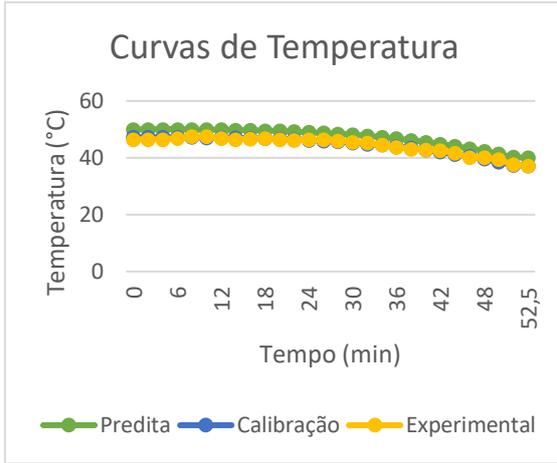
(a)



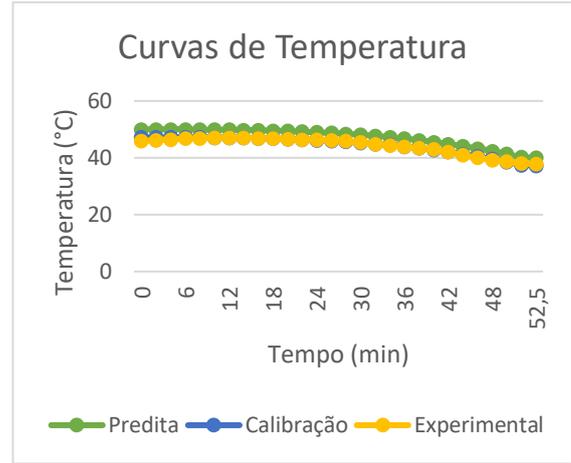
(b)

Figura B.7 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 7; b) Duplicata do Experimento 7.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 52,5 min com número de sementes igual a 46250 (37,9943 g). As curvas de temperatura para o experimento 8 e sua duplicata são mostradas na Figura B.8.



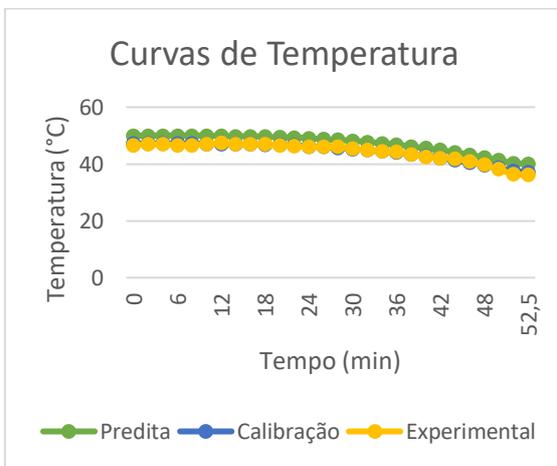
(a)



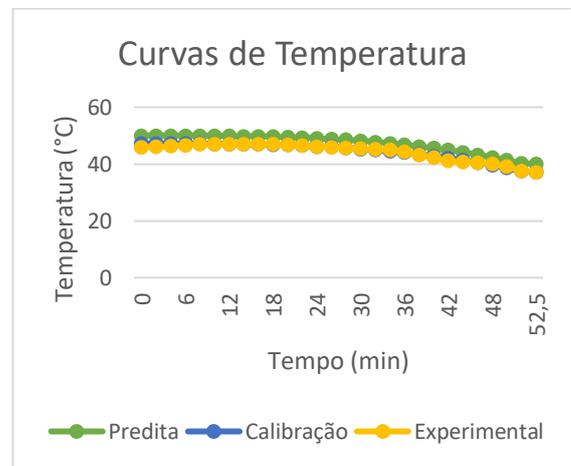
(b)

Figura B.8 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 8; b) Duplicata do Experimento 8.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 52,5 min com número de sementes igual a 37000 (30,3955 g). As curvas de temperatura para o experimento 9 e sua duplicata são mostradas na Figura B.9.



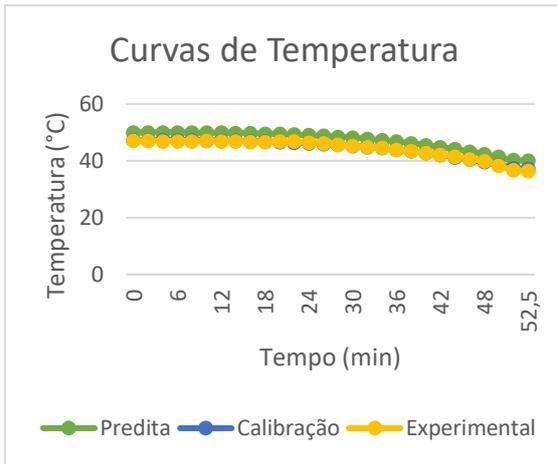
(a)



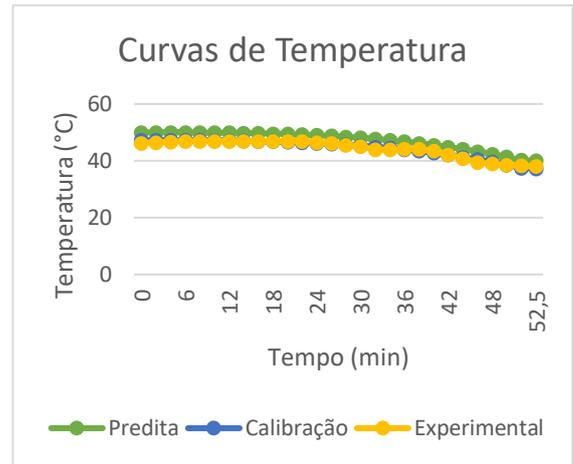
(b)

Figura B.9 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 9; b) Duplicata do Experimento 9.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 52,5 min com número de sementes igual a 37000 (30,3955 g). As curvas de temperatura para o experimento 10 e sua duplicata são mostradas na Figura B.10.



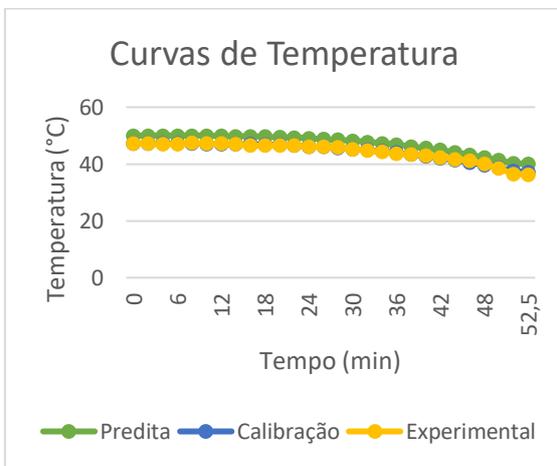
(a)



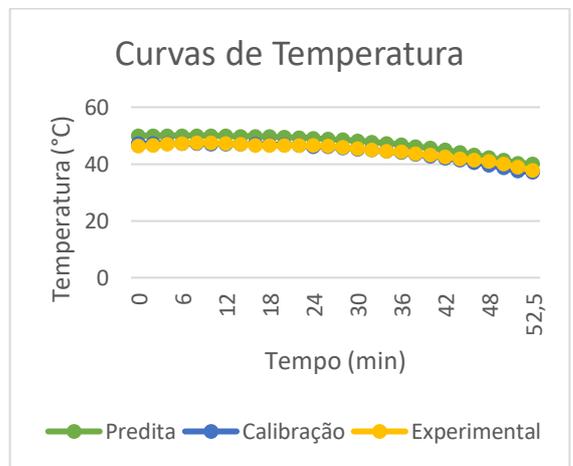
(b)

Figura B.10 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 10; b) Duplicata do Experimento 10.

O tempo de agitação nesse experimento foi de 52,5 min com número de sementes igual a 37000 (30,3955 g). As curvas de temperatura para o experimento 11 e sua duplicata são mostradas na Figura B.11.



(a)



(b)

Figura B.11 - Curvas de Temperatura: a) Experimento 11; b) Duplicata do Experimento 11.