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

TESE DE DOUTORADO

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO

RICARDO AMÂNCIO MALAGONI

Uberlândia – MG
2010

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

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO

Autor: Ricardo Amâncio Malagoni

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia - MG
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M236c Malagoni, Ricardo Amâncio, 1980-
Cristalização de ácido cítrico em leito vibrado [manuscrito] / Ricardo Amâncio Malagoni. - 2010.
297 f. : il.

Orientador: José Roberto Delalibera Finzer.

Tese (doutorado) – 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. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.065.5

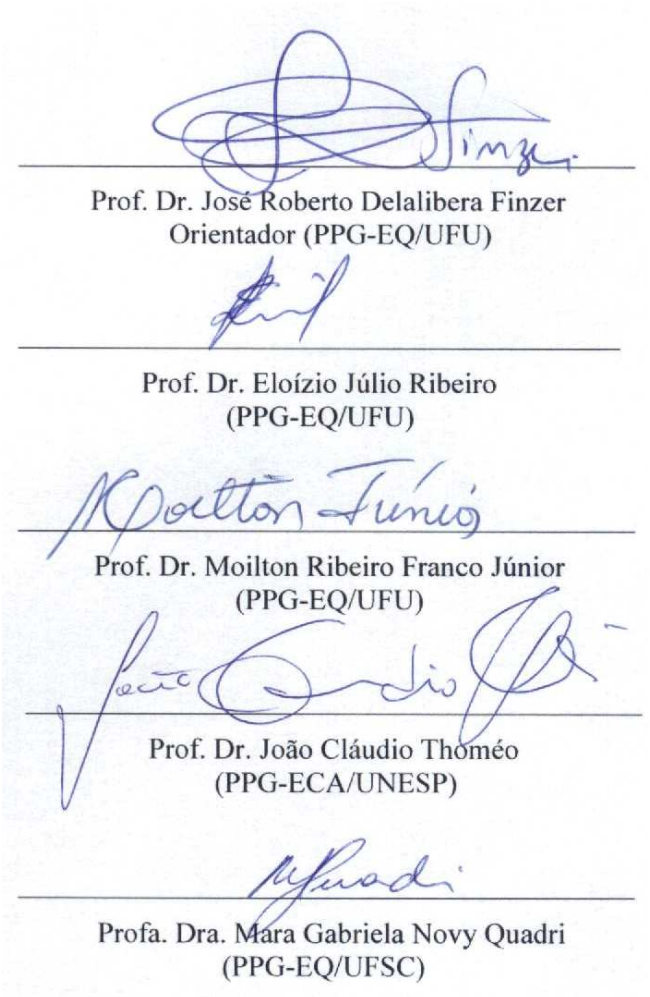
Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO

Ricardo Amâncio Malagoni

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Uberlândia – MG

2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Rui e Haydée que são as minhas referências de educação, honestidade, simplicidade e força de vontade, aos meus irmãos Juliana e Raphael e a minha namorada Adriene que sempre me apoiaram na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer, pela idéia e orientação do trabalho. Obrigado pela oportunidade, conselhos e, principalmente, pela confiança e amizade.

Ao órgão de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) que concedeu a bolsa de doutorado.

Agradeço ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), por ter realizado as análises de cromatografia líquida deste trabalho em parceria com a UFU, em especial a Química Simone Carvalho Chiapetta e a Química Industrial Miriam Stutfield Sanctos.

Agradeço ao Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), em especial ao Prof. Javier Lazo, que tirou as fotos dos cristais usando um microscópio.

Ao amigo e aluno de Iniciação Científica Antonio Carlos Gomes de Sousa Júnior que participou de todo o desenvolvimento experimental deste trabalho.

À Profa. Dra. Yaico Dirce Tanimoto de Albuquerque do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), agradeço pelas sugestões e orientações durante a qualificação do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos A. de Souza Barrozo pelo empréstimo dos agitadores e de um banho termostatizado usados neste trabalho.

À Profa. Dra. Márcia Gonçalves Coelho pelo empréstimo de um banho termostatizado.

Aos Técnicos Administrativos da FEQUI/UFU, Silvino Joaquim Corrêa, José Henrique Borges e Anísio Ferreira Martins Júnior pelo excelente serviço prestado.

Aos colegas de pós-graduação, Mauro Lúcio Naves Oliveira e Anderson dos Santos Morais, pelas sugestões e conselhos durante a realização desta tese.

Ao grande amigo Hugnei dos Santos, por ter fornecido os papéis de filtro qualitativo e quantitativo que foram utilizados nesta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU, agradeço pela oportunidade que tive de poder fazer os cursos de Tecnologia da Cristalização (IPT) e de Agitação e Mistura em Processos Industriais (ABEQ/CRQ-IV).

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

A maior missão que se pode confiar a um brasileiro é ensinar a pesquisar

(Warwick Estevam Keer, 1992)

SUMÁRIO

Lista de Figuras i
Lista de Tabelas vii
Nomenclatura xv
Resumo xxi
Abstract xxiii

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS RELEVANTES DA PRODUÇÃO E DO CONSUMO DE ÁCIDO CÍTRICO 7

2.1 – Aspectos Químicos do Ácido Cítrico 7
2.2 – Solubilidade 8
2.3 – Aplicação Industrial 10
2.4 – Produção de Ácido Cítrico Usando Fungos 12
2.4.1 – Introdução 12
2.4.2 – Tipos de Fermentações 13
2.4.3 – Condições das Culturas 16
2.4.4 – Recuperação de Ácido Oxálico e Ácido Cítrico 18
2.4.5 – Bioquímica da Fermentação Cítrica 19
2.4.6 – Produção em Larga Escala 21
2.5 – Produção de Ácido Cítrico Usando Limões Tahiti 24
2.5.1 – Lima Ácida Tahiti 24
2.5.2 – Botânica e Fenologia 24
2.5.3 – Produtividade e Rendimento 27
2.5.4 – Processo de Extração e Cristalização 28
2.5.5 – Purificação do Ácido Cítrico com Carvão Ativado 31

CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS DA CRISTALIZAÇÃO 37

3.1 – Métodos de Cristalização 38
3.2 – Supersaturação de Soluções 39
3.3 – Estruturas e Sistemas Cristalinos 40

3.4 – Nucleação 42
3.4.1 – Nucleação Primária 44
3.4.1.1 – Nucleação Homogênea 45
3.4.1.2 – Nucleação Heterogênea 48
3.4.2 – Nucleação Secundária 48
3.5 – Taxa de Crescimento dos Cristais 56
3.6 – Distribuição de Tamanho de Cristais em Cristalizadores Bateladas 60
3.7 – Modelagem Matemática de Cristalizadores Batelada 61
3.8 – Cristalização de Ácidos 65
3.9 – Cristalizadores Industriais 73

CAPÍTULO 4 – VIBRAÇÃO APLICADA À CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO 85
4.1 – Fundamentos da Vibração 85
4.2 – Dispositivos Geradores de Vibração 88
4.3 – Utilização da Vibração em Processos 91

CAPÍTULO 5 – CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO COMERCIAL 105
5.1 – A Unidade Experimental 105
5.2 – Ensaios Preliminares com Água 107
5.2.1 – Determinação da Amplitude e da Frequência de Vibração 108
5.2.2 – Resultados dos Ensaios Preliminares com Água 112
5.3 – Ensaios Preliminares com Ácido Cítrico Comercial 115
5.3.1 – A Técnica de Quartemaneto dos Cristais 115
5.3.2 – Quantificação das Massas e Dimensões Características dos Cristais 116
5.3.3 – Obtenção das Sementes de Cristalização 117
5.3.4 – Preparação das Soluções Saturadas 120
5.3.5 – Resultados e Discussão da Cristalização Usando 1000 Sementes 123
5.3.6 – Planejamento Composto Central (PCC) 129
5.3.7 – Cinética de Crescimento nas Condições Otimizadas de Γ, S e N 138
5.3.8 – Cinética de Crescimento nas Condições Otimizadas de Γ e N e com S=1,07 143
5.3.9 – Estudo do Efeito da População nas Condições Otimizadas de Γ e S 144

CAPÍTULO 6 – CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO DO LIMÃO TAHITI..... 147
6.1 – Extração do Suco 147
6.1.1 – Metodologia de Extração, Centrifugação e Filtração do Suco 147
6.1.2 – Resultados e Discussão do Processo de Extração e Centrifugação 149
6.2 – Formação do Citrato de Cálcio 153
6.2.1 – Unidade Experimental 153
6.2.2 – Determinação da Acidez do Suco 154
6.2.3 – Metodologia dos Ensaios de Precipitação 155
6.2.4 – Resultados e Discussão do Processo de Precipitação do Citrato de Cálcio 157
6.3 – Secagem do Citrato de Cálcio 161
6.3.1 – Umidade do Citrato de Cálcio 164
6.4 – Recuperação do Ácido Cítrico com Ácido Sulfúrico 165
6.4.1 – Unidade Experimental e Metodologia dos Ensaios 165
6.4.2 – Determinação da Acidez da Solução Aquosa de Ácido Cítrico 167
6.4.3 – Resultados e Discussão do Processo de Formação do Ácido Cítrico 169
6.5 – Concentração e Descoloração da Solução de Ácido Cítrico com Carvão Ativo 171
6.6 – Cristalização de Ácido Cítrico em Leito Vibrado Usando Limões Tahiti 179
6.7 – Análises das Soluções de Ácido Cítrico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 184
6.7.1 – Metodologia dos Ensaios de Cromatografia 184
6.7.2 – Resultados das Análises de Cromatografia 185
6.8 – Fotos das Sementes e dos Cristais Obtidos Usando a Solução Supersaturada Proveniente dos Limões Tahiti 195

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES 199
7.1. Conclusão 199
7.2. Sugestões 202
ANEXO I – Relatório das Análises de Cromatografia Líquida 203

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 209
APÊNDICE A – Dimensões dos Cristalizadores 217
APÊNDICE B – Calibração dos Termopares 223
APÊNDICE C – Massa dos Cristais 247
APÊNDICE D – Dimensões dos Cristais 259

APÊNDICE E – Taxa de Resfriamento da Solução 283
APÊNDICE F – Determinação da Constante Elástica da Mola 285
APÊNDICE G – Dados de Extração do Suco de Limão e Dados da Produção de Citrato de Cálcio 287

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) fórmula estrutural (WIKIPEDIA, 2008) e (b) Sistema cristalográfico do ácido cítrico (BESSA, 2001) 8
Figura 2.2 – Solubilidade do ácido cítrico em água 9
Figura 2.3 – Solubilidade do ácido cítrico monohidratado em água em função da temperatura (adapatado de LAGUERIE *et al.*, 1976) 10
Figura 2.4 – Cultura de superfície de *A. niger* para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988) 13
Figura 2.5 – Cultura submersa de *A. niger* para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988) 14
Figura 2.6 – Cultivo contínuo multi-estágio para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988) 15
Figura 2.7 – Fluxograma para o crescimento do *A. Níger*, extração e purificação do ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988) 19
Figura 2.8 – Ciclo de Krebs (adaptado de MARISON, 1988; BESSA, 2001 e SHULER & KARGI, 2002) 20
Figura 2.9 – Fluxograma do processo de fabricação de ácido cítrico via *Aspergillus niger* (adaptado de HARRISON *et al.*, 2003) 22
Figura 2.10 – Distribuição da safra da lima ácida ‘ Tahiti’ – Conceição de Feira/BA (COELHO, 1993) 26
Figura 2.11 – Fluxograma da separação do ácido cítrico do limão (adaptado de MORAIS, 2007) 29
Figura 2.12 – Sistema de cristalização de MORAIS (2007) 30
Figura 2.13 – Estrutura do carvão ativado (PERRUZO, 2003) 32
Figura 2.14 – Porosidade do carvão ativado (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007) 33
Figura 2.15 – Tipos de isotermas (GREGG & SING, 1981) 34
Figura 2.16 – Representação de uma unidade microcristalina de um carvão ativado (FERNANDES, 2007) 36
Figura 3.1 – (a) Célula elementar e (b) Sistemas cristalinos (MERSMANN, 2001) 41
Figura 3.2 – Modos e mecanismos de nucleação (adaptado de MERSMANN, 2001 e JONES, 2002) 43

Figura 3.3 – Supersaturação metaestável em função da temperatura para vários tipos de nucleação (adaptado de MERSMANN, 2001 e GIULIETTI *et al.*, 2001) 44
Figura 3.4 – Dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001)..... 46
Figura 3.5 – Geração de dendritos (NÝVLT *et al.*, 2001)..... 50
Figura 3.6 – Relação entre as cinéticas de aglomeração, nucleação, crescimento, quebra e o balanço de população (BESSA, 2001)..... 52
Figura 3.7 – Perfis de concentração e de temperatura para crescimento dos cristais em uma solução supersaturada (adaptado de JONES, 2002 e MULLIN, 2001)..... 56
Figura 3.8 – Esquema do precipitador e cristalizador de ácido salicílico (ULLMANN, 1962 apud FRANCK *et al.*, 1988) 65
Figura 3.9 – Cristalizador semi-batelada (DAVID *et al.*, 1991b) 67
Figura 3.10 – Fluxograma do aparato experimental de SHISHIKURA *et al.* (1994) 68
Figura 3.11 – Esquema do aparato experimental de GROEN & ROBERTS (2001) 70
Figura 3.12 – Aparato experimental com sonda ultrassônica e polarímetro online (adaptado de PERLBERG *et al.*, 2005) 72
Figura 3.13 – Cristalizador-evaporador (cozedor) com calandra e com um grande tubo descendente central (adaptado de MULLIN, 2001)..... 74
Figura 3.14 – Evaporadores de múltiplos-efeitos com vários arranjos de alimentação (adaptado de MULLIN, 2001)..... 75
Figura 3.15 – Cristalizador de circulação forçada – FC (adaptado de IPT, 2007 76
Figura 3.16 – Cristalizadores tanque-agitado (adaptado de MULLIN, 2001)..... 78
Figura 3.17 – Cristalizador duplo ou híbrido (adaptado de MULLIN, 2001)..... 79
Figura 3.18 – Cristalizador *Wulff-Bock* (MULLIN, 2001)..... 79
Figura 3.19 – Cristalizador *Swenson-Walker* (MULLIN, 2001)..... 80
Figura 3.20 – Cristalizador de discos resfriados (adaptado de MULLIN, 2001)..... 81
Figura 3.21 – Cristalizador tipo tambor rotativo (adaptado de MULLIN, 2001)..... 81
Figura 3.22 – Cristalizador *Oslo-Krystal* (adaptado de MULLIN, 2001)..... 82
Figura 3.23 – Cristalizador de contato direto de Černý (adaptado de MULLIN, 2001) 83
Figura 4.1 – Registro do movimento harmônico (retirado de THOMSON & DAHLEH, 1998) 86

Figura 4.2 – Movimento harmônico representado como uma projeção de um ponto movendo-se em um círculo (adaptado de THOMSON & DAHLEH, 1998) 87
Figura 4.3 – Relação entre o deslocamento, a velocidade e a aceleração no movimento harmônico (retirado de THOMSON & DAHLEH, 1998)..... 88
Figura 4.4 – Desenho esquemático de um vibrador excêntrico (MALAGONI *et al.*, 2008)..... 89
Figura 4.5 – Vibrador eletromagnético (adaptado de FREITAS, 1998 & SFREDO, 2006).... 90
Figura 4.6 – Sistema eletromagnético (adaptado de MARTINS, 2001 & SFREDO, 2006).... 90
Figura 4.7 – Modos de aplicação da excitação (adaptado de MARTINS, 2001 & SFREDO, 2006) 91
Figura 4.8 – Classificação dos regimes de leitos submetidos à vibração (adaptado de FINZER, 1989 & SFREDO, 2006)..... 91
Figura 4.9 – Unidade experimental de POULIQUEN *et al.* (1997) 93
Figura 4.10 – Equipamentos de KALLIES *et al.* (1997)..... 94
Figura 4.11 – Unidade de cristalização em leito vibrado (BESSA, 2001) 97
Figura 4.12 – Aparato experimental usando vibração ultra-sônica (adaptado de TONG *et al*. (2004) 99
Figura 4.13 – Esquema da seção-transversal do aparato de DANIELS & BEHRINGER (2006)..... 101
Figura 4.14 – Ilustração esquemática do aparato de MAKI *et al.* (2008) 103
Figura 5.1 – Esquema do aparato experimental 106
Figura 5.2 – Detalhes do agitador com quatro discos perfurados 107
Figura 5.3 – Eixo vibratório (a) Vista frontal e (b) Vista lateral 108
Figura 5.4 – Vista frontal do excêntrico com dimensões 109
Figura 5.5 – Vista lateral do excêntrico com as respectivas dimensões..... 109
Figura 5.6 – Esquema da determinação da amplitude..... 110
Figura 5.7 – Amplitude do sistema de vibração do cristalizador 110
Figura 5.8 – Posições de medição da rotação..... 111
Figura 5.9 – Esquema da quantificação da Frequência angular 111
Figura 5.10 – Comportamento do fluido para $\Gamma = 0{,}220$..... 113
Figura 5.11 – Comportamento do fluido para $\Gamma = 1{,}505$..... 113
Figura 5.12 – Comportamento do fluido para $\Gamma = 3{,}389$..... 114
Figura 5.13 – Comportamento do fluido para $\Gamma = 8{,}926$..... 114

Figura 5.14 – Comportamento do fluido para Γ = 13,301 115
Figura 5.15a – Círculos pré-definidos no papel milimetrado 116
Figura 5.15b – Esquema de uma amostra quarteada 116
Figura 5.16 – Desenho esquemático do aparato de peneiramento 117
Figura 5.17 – Curva de solubilidade do ácido cítrico anidro em água em função da temperatura de saturação 121
Figura 5.18 – Preparação das soluções saturadas 122
Figura 5.19 – Massa média dos cristais em função do número adimensional de vibração 125
Figura 5.20 – Dimensão característica dos cristais em função do número adimensional de vibração (Γ) 126
Figura 5.21 – Massa dos cristais com os desvios em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651 127
Figura 5.22 – Dimensão característica linear dos cristais em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651 128
Figura 5.23 – Esquema do aparato experimental com o cristalizador tronco-cônico 130
Figura 5.24 – Foto ilustrativa da unidade de cristalização 130
Figura 5.25 – Detalhes do agitador com dois discos perfurados 131
Figura 5.26 – Superfície de resposta em função dos dados de vibração e supersaturação 137
Figura 5.27 – Ajuste linear da massa em função do tempo de cristalização 139
Figura 5.28 – Dimensão característica do cristal e concentração de solução supersaturada em função do tempo de cristalização no cristalizador de leito vibrado 140
Figura 5.29 – Linearização dos dados de taxa de crescimento dos cristais de ácido cítrico em função da supersaturação 142
Figura 5.30 – Dimensão característica em função do tempo de cristalização 143
Figura 5.31 – Massa média dos cristais em função do tempo de cristalização 144
Figura 5.32 – Dimensão característica em função da população de sementes 145
Figura 5.33 – Massa média dos cristais em função do número de sementes 146
Figura 6.1 – Retirada de sólidos na extração 148
Figura 6.2 – Massa média unitária dos limões para cada caixa de limão 150
Figura 6.3 – Massa média de suco por fruto para cada caixa de limão 150
Figura 6.4 – Suco de limão antes e depois do processo de centrifugação 151
Figura 6.5 – Detalhes do material sólido retido no tubo da centrífuga 151

Figura 6.6 – Massa de suco antes e após centrifugação 153
Figura 6.7 – Reator batelada experimental para reação de formação do citrato de cálcio 154
Figura 6.8 – Detalhes do reator em operação 156
Figura 6.9 – Concentração média de ácido cítrico no suco de limão 158
Figura 6.10 – Massa média de $Ca(OH)_2$ utilizada nas reações de precipitação 158
Figura 6.11 – Massa média de citrato de cálcio obtida por batelada 159
Figura 6.12 – Rendimento médio das reações de precipitação 159
Figura 6.13(a) – Suco após reação com 0,0 kg ácido/m^3 de suco 160
Figura 6.13(b) – Suco após reação com 0,2 kg ácido/m^3 de suco 160
Figura 6.14 – Curvas de secagem do 1º experimento 162
Figura 6.15 – Curvas de secagem do 2º experimento 163
Figura 6.16 – Curvas de secagem do citrato para o 3º experimento 164
Figura 6.17 – Aparato experimental de formação do ácido cítrico e gesso 165
Figura 6.18 – Ensaio de produção de ácido cítrico e gesso 167
Figura 6.19 – Foto ilustrativa do aparato experimental de evaporação 171
Figura 6.20 – Curva de calibração do comprimento de onda 175
Figura 6.21 – Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e massa de carvão ativado 177
Figura 6.22 – Esquema do estudo de redução de cor da solução de ácido cítrico 177
Figura 6.23 – Soluções de ácido cítrico: antes e após o tratamento com carvão ativo 178
Figura 6.24 – Dimensão característica dos cristais em função do tempo de cristalização 180
Figura 6.25 – Ajuste linear da massa dos cristais em função do tempo de cristalização 181
Figura 6.26 – Taxa de crescimento em função do tempo de cristalização 183
Figura 6.27 – Curva de calibração para o ácido cítrico 186
Figura 6.28 – Cromatograma da solução de ácido cítrico P.A 186
Figura 6.29 – Cromatograma da solução de ácido cítrico comercial 187
Figura 6.30 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida com suco de limão Tahiti 188
Figura 6.31 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida após a etapa de recuperação com ácido sulfúrico diluído e antes do tratamento com carvão ativo 190
Figura 6.32 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida após a etapa de recuperação com ácido sulfúrico diluído e tratada com carvão ativo 191

Figura 6.33 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida com cristais do processo de cristalização em leito vibrado 192
Figura 6.34 – Fotos das sementes e dos cristais obtidos a partir dos limões Tahiti 196
Figura A.1 – Vista superior do cristalizado tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica 217
Figura A.2 – Vista inferior do cristalizado tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica 217
Figura A.3 – Vista frontal do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica 218
Figura A.4 – Vista superior do cristalizado tronco-cônico 218
Figura A.5 – Vista frontal do cristalizador tronco-cônico 219
Figura A.6 – Vista inferior do cristalizado tronco-cônico 219
Figura A.7 – Agitador com dois discos perfurados 220
Figura A.8 – Tampa do cristalizador 220
Figura A.9a – Disco perfurado 1 221
Figura A.9b – Disco perfurado 2 221
Figura A.9c – Disco perfurado 3 221
Figura A.9d – Disco perfurado 4 221
Figura B.1 – Aparato experimental de calibração dos termopares 223
Figura B. 2 – Curva de calibração do termômetro de mercúrio 244
Figura B. 3 – Curva de calibração do termopar Ecill TT-2 245
Figura B.4 – Curva de calibração do termopar FK 100A 246
Figura E.1 – Curva de resfriamento do banho e da solução de ácido cítrico 284
Figura F.1 – Força total exercida pelas massas sobre a mola em função da elongação da mola 285
Figura F.2 – Mola usada na unidade de cristalização 286

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificação do ácido cítrico comercial (THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA, 2001 8

Tabela 2.2 – Solubilidade do ácido cítrico em água em função da temperatura de saturação (NÝVLT, 1971)..... 9

Tabela 2.3 – Solubilidade do ácido cítrico monohidratado em água (LAGUERIE *et al.*, 1976)..... 10

Tabela 2.4 – Aplicações do ácido cítrico (MARISON, 1988)..... 11

Tabela 2.5 – Fungos utilizados na produção de ácido cítrico (MARISON, 1988)..... 12

Tabela 2.6 – Produção e vendas declaradas em toneladas por ano (ABIQUIM, 2008) 21

Tabela 2.7 – Importação e exportação em toneladas por ano e US$-fob (ABIQUIM, 2008).. 22

Tabela 2.8 – Valor nutritivo de 100 g de limão 'Tahiti' (BRAZILIAN FRUIT, 2008)..... 25

Tabela 2.9 – Produção por planta em função da idade da planta (COELHO, 1993) 27

Tabela 2.10 – Produção de limão no Brasil (IBGE, 2008)..... 27

Tabela 2.11 – Cinética de crescimento usando 5 sementes (MORAIS, 2007)..... 31

Tabela 2.12 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro (GREGG & SING 1981)..... 33

Tabela 3.1 – Possíveis modos de cristalização (FOUST *et al.*, 1980 e NÝVLT *et al.*, 2001) 38

Tabela 3.2 – Definições de supersaturação (MERSMANN, 2001)..... 40

Tabela 3.3 – Sistema cristalinos (MERSMANN, 2001) 42

Tabela 4.1 – Cinética de crescimento do ácido cítrico em leito vibrado (BESSA, 2001)..... 98

Tabela 4.2 – Número de sementes (N) e relação de massa dos cristais por massa de sementes (y) (BESSA, 2001)..... 98

Tabela 5.1 – Dados de frequência angular de vibração e do adimensional de vibração (MALAGONI & FINZER, 2007)..... 112

Tabela 5.2 – Peneiramento de $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (1ª réplica)..... 118

Tabela 5.3 – Peneiramento de $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (2ª réplica)..... 118

Tabela 5.4 – Peneiramento de $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (3ª réplica)..... 118

Tabela 5.5 – Médias do peneiramento de $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico..... 119

Tabela 5.6 – Massa das sementes de ácido cítrico 119

Tabela 5.7 – Dimensões lineares e dimensões características lineares das sementes 120

Tabela 5.8 – Dados da saturação e supersaturação..... 121

Tabela 5.9 – Dimensões lineares médias em função da Frequência angular de vibração 123
Tabela 5.10 – Massas e dimensões características lineares médias dos cristais em função da vibração 124
Tabela 5.11 – Massas e dimensões lineares médias dos cristais em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651 127
Tabela 5.12 – Níveis codificados do PCC 132
Tabela 5.13 – Supersaturações, concentrações e temperaturas de saturação 133
Tabela 5.14 – Dados físico-químicos das soluções saturadas 133
Tabela 5.15 – Rotações, Frequências angulares e números adimensionais do PCC 133
Tabela 5.16 – Matriz obtida pelo PCC 134
Tabela 5.17 – Médias das três dimensões lineares dos cristais de ácido cítrico 135
Tabela 5.18 – Dimensões características médias e massas médias dos experimentos do PCC 135
Tabela 5.19 – Efeitos principais e de interação sobre a relação massa de cristais por massa de sementes 136
Tabela 5.20 – Resultados da regressão para a resposta massa de cristais por massa de sementes 136
Tabela 5.21 – Dimensões características médias e massas médias dos cristais em função do tempo de cristalização 138
Tabela 5.22 – Fator de forma volumétrico e superficial 141
Tabela 5.23 – Taxa de crescimento (G) e coeficiente de transferência de massa (K_G) 141
Tabela 5.24 – Cinética de crescimento para $\Gamma = 0,177; S = 1,07$ e $N = 145$ 143
Tabela 5.25 – Dimensões lineares dos cristais variando a população de sementes 145
Tabela 5.26 – Dados de cristalização variando a população de sementes 145
Tabela 6.1 – Médias dos dados de extração 149
Tabela 6.2 – Dados do suco antes e após centrifugação 152
Tabela 6.3 – Médias dos dados de produção do citrato de cálcio 157
Tabela 6.4 – Dados de secagem do citrato – 1º experimento 161
Tabela 6.5 – Dados de secagem do citrato – 2º experimento 162
Tabela 6.6 – Dados de secagem do citrato – 3º experimento 163
Tabela 6.7 – Dados de umidade do citrato de cálcio 164
Tabela 6.8 – Dados de 7 bateladas de formação do ácido cítrico 169
Tabela 6.9 – Dados de rendimento das 7 bateladas 170

Tabela 6.10 – Dados de 8 bateladas de formação do ácido cítrico 170
Tabela 6.11 – Dados de rendimento das 8 bateladas 171
Tabela 6.12 – Classificação do carvão ativo em pó 173
Tabela 6.13 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (1ª réplica) 173
Tabela 6.14 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (2ª réplica) 173
Tabela 6.15 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (3ª réplica) 174
Tabela 6.16 – Dados médios da separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo em função do tempo de vibração 174
Tabela 6.17 – Características do carvão ativado utilizado na purificação da solução de ácido cítrico 175
Tabela 6.18 – Teor de pigmento removido (%) em função da massa de carvão ativo 176
Tabela 6.19 – Dimensões características e massas dos cristais obtidos no estudo da cinética de crescimento com a solução tratada proveniente do limão Tahiti .. 179
Tabela 6.20 – Dados de concentração da solução de ácido cítrico nos experimentos de cristalização 180
Tabela 6.21 – Fator de forma volumétrico e superficial dos cristais usando limão Tahiti 182
Tabela 6.22 – Taxa de crescimento (G) da solução obtida com limão 182
Tabela 6.23 – Desvios relativos entre as taxas calculadas 184
Tabela 6.24 – Dados da curva de calibração 185
Tabela 6.25 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico P.A 187
Tabela 6.26 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico comercial 188
Tabela 6.27 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico proveniente do suco de limão Tahiti 189
Tabela 6.28 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico após recuperação e sem tratamento com carvão ativo 190
Tabela 6.29 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico tratada com carvão ativo 192
Tabela 6.30 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico obtida com cristais do processo de cristalização em leito vibrado 193
Tabela 6.31 – Concentrações de ácido cítrico nas soluções estudadas 193
Tabela 6.32 – Cálculos de pureza utilizando a massa dos picos e as áreas cromatográficas 194
Tabela B.1 – Dados para a temperatura de 5,0ºC (ida) 225

Tabela B.2 – Dados para a temperatura de 10,0°C (ida) 225
Tabela B.3 – Dados para a temperatura de 15,0ºC (ida) 226
Tabela B.4 – Dados para a temperatura de 20,0ºC (ida) 226
Tabela B.5 – Dados para a temperatura de 25,0ºC (ida) 227
Tabela B.6 – Dados para a temperatura de 30,0ºC (ida) 227
Tabela B.7 – Dados para a temperatura de 35,0ºC (ida) 228
Tabela B.8 – Dados para a temperatura de 40,0ºC (ida) 228
Tabela B.9 – Dados para a temperatura de 45,0ºC (ida) 229
Tabela B.10 – Dados para a temperatura de 50,0ºC (ida) 229
Tabela B.11 – Dados para a temperatura de 55,0ºC (ida) 230
Tabela B.12 – Dados para a temperatura de 60,0ºC (ida) 230
Tabela B.13 – Dados para a temperatura de 65,0ºC (ida) 231
Tabela B.14 – Dados para a temperatura de 70,0ºC (ida) 231
Tabela B.15 – Dados para a temperatura de 75,0ºC (ida) 232
Tabela B.16 – Dados para a temperatura de 80,0ºC (ida) 232
Tabela B.17 – Dados para a temperatura de 85,0ºC (ida) 233
Tabela B.18 – Dados para a temperatura de 90,0ºC (ida). 233
Tabela B.19 – Dados para a temperatura de 90,0ºC (volta) 234
Tabela B.20 – Dados para a temperatura de 85,0ºC (volta) 234
Tabela B.21 – Dados para a temperatura de 80,0ºC (volta) 235
Tabela B.22 – Dados para a temperatura de 75,0ºC (volta) 235
Tabela B.23 – Dados para a temperatura de 70,0ºC (volta) 236
Tabela B.24 – Dados para a temperatura de 65,0ºC (volta) 236
Tabela B.25 – Dados para a temperatura de 60,0ºC (volta) 237
Tabela B.26 – Dados para a temperatura de 55,0ºC (volta) 237
Tabela B.27 – Dados para a temperatura de 50,0ºC (volta) 238
Tabela B.28 – Dados para a temperatura de 45,0ºC (volta) 238
Tabela B.29 – Dados para a temperatura de 40,0ºC (volta) 239
Tabela B.30 – Dados para a temperatura de 35,0ºC (volta) 239
Tabela B.31 – Dados para a temperatura de 30,0ºC (volta) 240
Tabela B.32 – Dados para a temperatura de 25,0ºC (volta) 240
Tabela B.33 – Dados para a temperatura de 20,0ºC (volta) 241
Tabela B.34 – Dados para a temperatura de 15,0ºC (volta) 241

Tabela B.35 – Dados para a temperatura de 10,0ºC (volta) 242
Tabela B.36 – Dados para a temperatura de 5,0ºC (volta) 242
Tabela B.37 – Médias dos dados para as equações de calibração 243
Tabela C.1 – Massa cristais para $\Gamma = 0,059$; $S = 1,07$ e $N = 1000$ 247
Tabela C.2 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,353$; $S = 1,07$ e $N = 1000$ 247
Tabela C.3 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 0,5$ h 248
Tabela C.4 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 1,0$ h 248
Tabela C.5 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 1,5$ h 249
Tabela C.6 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 2,0$ h 249
Tabela C.7 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 2,5$ h 250
Tabela C.8 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 3,0$ h 250
Tabela C.9 – Massa dos cristais para $\Gamma = 1,116$; $S = 1,07$ e $N = 1000$ 251
Tabela C.10 – Massa dos cristais para $\Gamma = 1,933$; $S = 1,07$ e $N = 1000$ 251
Tabela C.11 – Massa dos cristais do experimento (1) do PCC 251
Tabela C.12 – Massa dos cristais do experimento (2) do PCC 252
Tabela C.13 – Massa dos cristais do experimento (3) do PCC 252
Tabela C.14 – Massa dos cristais do experimento (4) do PCC 252
Tabela C.15 – Massa dos cristais do experimento (5) do PCC 252
Tabela C.16 – Massa dos cristais do experimento (6) do PCC 252
Tabela C.17 – Massa dos cristais do experimento (7) do PCC 253
Tabela C.18 – Massa dos cristais do experimento (8) do PCC 253
Tabela C.19 – Massa dos cristais do experimento (9) do PCC 253
Tabela C.20 – Massa dos cristais do experimento (10) do PCC 253
Tabela C.21 – Massa dos cristais do experimento (11) do PCC 253
Tabela C.22 – Massa dos cristais do experimento (12) do PCC 254
Tabela C.23 – Massa dos cristais do experimento (13) do PCC 254
Tabela C.24 – Massa dos cristais do experimento (14) do PCC 254
Tabela C.25 – Massa dos cristais do experimento (15) do PCC 254
Tabela C.26 – Massa dos cristais do experimento (16) do PCC 254
Tabela C.27 – Massa dos cristais do experimento (17) do PPC 255
Tabela C.28 – Massa dos cristais do 1º experimento da cinética de crescimento 255
Tabela C.29 – Massa dos cristais do 2º experimento da cinética de crescimento 255

Tabela C.30 – Massa dos cristais da cinética de crescimento
para $\Gamma = 0{,}177; S = 1{,}07$ e $N = 145$ 256
Tabela C.31 – Massa dos cristais variando a população de sementes
para: $0{,}177; S = 1{,}05$ 256
Tabela C.32 – Massa dos cristais da cinética de crescimento com ácido cítrico do limão 257
Tabela D.1 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0{,}059; S = 1{,}07$ e $N = 1000$ 259
Tabela D.2 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0{,}353; S = 1{,}07$ e $N = 1000$ 260
Tabela D.3 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 0{,}5$ h 260
Tabela D.4 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 1{,}0$ h 261
Tabela D.5 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 1{,}5$ h 261
Tabela D.6 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 2{,}0$ h 262
Tabela D.7 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 2{,}5$ h 262
Tabela D.8 – Dimensões médias dos cristais para
$\Gamma = 0{,}651; S = 1{,}07; N = 1000$ e $t_c = 3{,}0$ h 263
Tabela D.9 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 1{,}116; S = 1{,}07$ e $N = 1000$ 263
Tabela D.10 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 1{,}933; S = 1{,}07$ e $N = 1000$ 264
Tabela D.11 – Dimensões dos cristais do experimento (1) do PCC 264
Tabela D.12 – Dimensões dos cristais do experimento (2) do PCC 265
Tabela D.13 – Dimensões dos cristais do experimento (3) do PCC 265
Tabela D.14 – Dimensões dos cristais do experimento (4) do PCC 266
Tabela D.15 – Dimensões dos cristais do experimento (5) do PCC 267
Tabela D.16 – Dimensões dos cristais do experimento (6) do PCC 267
Tabela D.17 – Dimensões dos cristais do experimento (7) do PCC 268
Tabela D.18 – Dimensões dos cristais do experimento (8) do PCC 268
Tabela D.19 – Dimensões dos cristais do experimento (9) do PCC 269

Tabela D.20 – Dimensões dos cristais do experimento (10) do PCC 269
Tabela D.21 – Dimensões dos cristais do experimento (11) do PCC 270
Tabela D.22 – Dimensões dos cristais do experimento (12) do PCC 270
Tabela D.23 – Dimensões dos cristais do experimento (13) do PCC 271
Tabela D.24 – Dimensões dos cristais do experimento (14) do PCC 271
Tabela D.25 – Dimensões dos cristais do experimento (15) do PCC 272
Tabela D.26 – Dimensões dos cristais do experimento (16) do PCC 272
Tabela D.27 – Dimensões dos cristais do experimento (17) do PCC 273
Tabela D.28 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 0,5$ h 273
Tabela D.29 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 1,0$ h 273
Tabela D.30 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 1,5$ h 274
Tabela D.31 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 2,0$ h 274
Tabela D.32 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 0,5$ h 274
Tabela D.33 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 1,0$ h 275
Tabela D.34 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 1,5$ h 275
Tabela D.35 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 2,0$ h 276
Tabela D.36 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento
para $S = 1,07; t_c = 0,5$ h 276
Tabela D.37 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento
para $S = 1,07; t_c = 1,0$ h 277
Tabela D.38 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento
para $S = 1,07; t_c = 1,5$ h 277
Tabela D.39 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento
para $S = 1,07; t_c = 2,0$ h 278
Tabela D.40 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 100$ 278
Tabela D.41 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 300$ 279
Tabela D.42 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 500$ 279
Tabela D.43 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 700$ 280
Tabela D.44 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 900$ 280
Tabela D.45 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 0,5$ h 281
Tabela D.46 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 1,0$ h 281

Tabela D.47 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 1,5$ h 282

Tabela D.48 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 2,0$ h 282

Tabela E.1 – Valores de temperatura do banho e do cristalizador em função do tempo 283

Tabela F.1 – Força total exercida pelas massas sobre a mola e a elongação da mola..... 285

Tabela G.1 – Dados de extração da 1ª caixa de limão Tahiti 287

Tabela G.2 – Dados de extração da 2ª caixa de limão Tahiti 288

Tabela G.3 – Dados de extração da 3ª caixa de limão Tahiti 288

Tabela G.4 – Dados de extração da 4ª caixa de limão Tahiti 289

Tabela G.5 – Dados de extração da 5ª caixa de limão Tahiti 289

Tabela G.6 – Dados de extração da 6ª caixa de limão Tahiti 290

Tabela G.7 – Dados de extração da 7ª caixa de limão Tahiti 290

Tabela G.8 – Dados de extração da 8ª caixa de limão Tahiti 291

Tabela G.9 – Dados de extração da 9ª caixa de limão Tahiti 291

Tabela G.10 – Dados de extração da 10ª caixa de limão Tahiti 292

Tabela G.11 – Dados da produção de citrato de cálcio da 1ª caixa de limão Tahiti..... 292

Tabela G.12 – Dados da produção de citrato de cálcio da 2ª caixa de limão Tahiti..... 293

Tabela G.13 – Dados da produção de citrato de cálcio da 3ª caixa de limão Tahiti..... 293

Tabela G.14 – Dados da produção de citrato de cálcio da 4ª caixa de limão Tahiti..... 294

Tabela G.15 – Dados da produção de citrato de cálcio da 5ª caixa de limão Tahiti..... 294

Tabela G.16 – Dados da produção de citrato de cálcio da 6ª caixa de limão Tahiti..... 295

Tabela G.17 – Dados da produção de citrato de cálcio da 7ª caixa de limão Tahiti..... 295

Tabela G.18 – Dados da produção de citrato de cálcio da 8ª caixa de limão Tahiti..... 296

Tabela G.19 – Dados da produção de citrato de cálcio da 9ª caixa de limão Tahiti..... 296

Tabela G.20 – Dados da produção de citrato de cálcio da 10ª caixa de limão Tahiti..... 297

NOMENCLATURA

a_s: Área superficial (m^2)

A: Amplitude vibracional (m)

c: Concentração mássica ($kg.m^{-3}$)

C: Concentração (kg ácido cítrico/100 kg de água)

$\overline{C}$: Concentração média da solução (kg ácido cítrico/100 kg de água)

C_L: Solubilidade de cristais muito pequenos de tamanho L (kg soluto/100 kg de solvente)

C^*: Concentração de saturação ou solubilidade (kg ácido cítrico/100 kg de água)

$D.R._1$: Desvio relativo (%) entre as taxas do acido cítrico comercial e do limão obtidas através da Eq. (3.19)

$D.R._2$: Desvio relativo (%) entre as taxas do acido cítrico comercial e do limão derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização

f: Frequência de oscilação (Hz)

g: Ordem da cinética de crescimento

g: Aceleração da gravidade (9,807 $m.s^{-2}$).

G: Taxa de crescimento ($m.s^{-1}$)

$G_{dL/dt,comercial}$: Taxa de crescimento derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização para o ácido comercial ($m.s^{-1}$)

$G_{dL/dt,limão}$: Taxa de crescimento derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização para o limão ($m.s^{-1}$)

$G_{Mullin,comercial}$: Taxa de crescimento obtida pela Eq. (3.19) para o ácido comercial ($m.s^{-1}$)

$G_{Mullin,limão}$: Taxa de crescimento obtida pela Eq. (3.19) para o limão ($m.s^{-1}$)

k_B: Constante de Boltzmann ($1{,}3805\times10^{-23}$ $J\cdot K^{-1}$)

k': Constante da taxa de nucleação cristalina

k'_{hom}: Constante da taxa de nucleação homogênea

K_G: Coeficiente de transferência de massa ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

L: Tamanho do cristal (m)

L_o: Tamanho da semente (m)

L_1: Menor dimensão linear do cristal (m)

L_2: Dimensão intermediária do cristal (m)

L_3 : Maior dimensão linear do cristal (m)

L_c : Dimensão característica (m)

$\overline{L}_c$: Dimensão característica média (m)

L_{co} : Dimensão característica da semente (m)

L^x : Tamanho do núcleo crítico (m)

m_c: Massa do cristal (kg)

$\overline{m}_c$: Massa média dos cristais (kg)

m_{co}: Massa da semente ou massa inicial do cristal (kg)

m_{cf} : Massa final do cristal (kg)

$m_{C_6H_8O_7,a}$: Massa de ácido cítrico na amostra (g)

$m_{C_6H_8O_7,t}$: Massa de ácido cítrico total presente no suco a ser reagido (g)

m_{NaOH} : Massa de NaOH (g)

M : Massa molecular ($kg.kmol^{-1}$)

$M_{m_{C_6H_8O_7}}$: Massa molar do ácido cítrico (192,13 $g.mol^{-1}$)

Mol_{NaOH} : Quantidade em mol de NaOH

M_{NaOH} : Massa molar do NaOH (40 $g.mol^{-1}$)

MSMPR: Mixed Suspension, Mixed Product Removal – Suspensão Misturada com Remoção de Produto Misturado

n : Quantidade da espécie química (mol)

n : Expoente cinético da nucleação ou ordem da nucleação

N_A : Número de Avogadro ($6{,}023\times10^{23}$ mol^{-1})

N_c : Número de cristais obtidos na amostra quarteada

$N_{c,\overline{m}_c}$: Número de cristais obtidos na amostra quarteada para quantificar massa

$N_{c,\overline{L}_c}$: Número de cristais obtidos na amostra quarteada para quantificar dimensão característica

N_N : Número de núcleos gerados em um intervalo de tempo unitário, em uma quantidade de solução que contém uma quantidade unitária de solvente

N_{NaOH} : Normalidade da solução de hidróxido de sódio (N)

$N_{N\,hom}$: Taxa de nucleação homogênea (número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume)

N^x: Número de partículas que formam o núcleo crítico

PCC: Planejamento Composto Central

p_{NaOH} : Pureza do NaOH (97%)

R : Constante dos gases (8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

S: Supersaturação relativa

$\overline{S}$: Supersaturação média durante a realização do experimento (kg ácido/100 kg de H_2O)

t: Tempo (s)

$\overline{t}$: Tempo médio de permanência da solução no cristalizador (s)

t_c: Tempo de cristalização (h)

T : Temperatura do sistema (ºC)

$\dot{T}$: Taxa de resfriamento ($ºC.min^{-1}$)

T_f: Temperatura final (ºC)

T_o: *T*emperatura inicial ou de saturação (ºC)

T_{op}: Temperatura de operação (ºC)

T_r : Temperatura da reação (ºC)

T_{sat} : Temperatura de saturação (ºC)

T_t : Temperatura no instante t (ºC)

u_{mf} : Velocidade inicial de fluidização ($m \cdot s^{-1}$)

u_{mvf} : Velocidade incipiente de vibro-fluidização ($m \cdot s^{-1}$)

v : Velocidade do excêntrico (rpm)

V : Volume molecular

V : Volume de solução (m^3)

V_a : Volume de suco amostrado para o teste de titulação (mL)

V_{NaOH} : Volume de NaOH consumido na titulação (mL)

$V_{sç}$: Volume de solução desejada (L)

$V_{sç,t}$: Volume total de suco que reagirá com $Ca(OH)_2$

w_k : Combinação linear das variáveis x_i

x_1 : Representa o número adimensional de vibração no PCC

x_2 : Representa a supersaturação no PCC

x_3 : Representa a semeadura no PCC

X_{bs} : Umidade em base seca

X_{bu} : Umidade em base úmida

y : Resposta do PCC (relação massa de cristais por massa de sementes)

LETRAS GREGAS

α : Fator de forma de volume

α : Ponto axial do PCC

β : Fator de forma de superfície

ΔC : Supersaturação (kg ácido cítrico/kg de água)

ΔG^x : Variação da energia livre de Gibbs na nucleação

$\Delta\mu$: Representa a variação do potencial químico que acompanha a transferência de uma partícula do líquido à fase sólida,

ΔP : Perda de pressão

δ: Desvio padrão de dimensão

ε_{ijk} : Erro experimental

η : Rendimento de reação

η_{NaOH} : Molaridade da solução de NaOH (mol.L-^{1})

$\Phi(\Theta)$: Representa a diminuição da energia livre de Gibbs devido à fase sólida estranha

Γ : Número adimensional de vibração

λ_i : Representa as constantes ou as raízes de uma matriz

μ : Média dos resultados

μ : Molalidade (mol de $C_6H_8O_7$/kg de solvente)

ρ_c : Densidade do cristal de ácido cítrico (1665 kg.m^{-3})

σ_{sl} Energia específica de superfície na interface cristal-líquido

σ: Desvio padrão de massa do cristal

τ : Período de vibração (s)

ν : Número de íons dissociados de uma molécula

ν : Frequência angular de vibração (rpm)

ω : Aceleração vibracional ou Frequência angular de vibração ($1.s^{-1}$)

RESUMO

Dados de cristalização do ácido cítrico são de extrema importância para aplicações na indústria química, de alimentos e farmacêutica. O projeto de equipamentos, geralmente, requer a utilização de dados experimentais confiáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de cristalização do ácido cítrico comercial e proveniente do suco de limão Tahiti, em leito vibrado, a 55,0ºC.

Os efeitos da vibração aplicada na cristalização do ácido cítrico utilizando-se um cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica e com um sistema de vibração constituído por quatro discos perfurados, contendo perfurações de 0,005 m, foram estudados usando a condição experimental de supersaturação da literatura, na qual não ocorreu nucleação do sistema. A cinética de crescimento dos cristais também foi estudada usando a melhor condição operacional de intensidade de vibração e supersaturação. As massas e as dimensões características das sementes e dos cristais de ácido cítrico foram quantificadas e apresentaram resultados bem próximos ao da literatura.

Em uma segunda parte do trabalho, o processo de cristalização do ácido cítrico foi estudado em um cristalizador com um formato tronco-cônico, construído em aço inoxidável e encamisado, com um sistema de vibração constituído por dois discos perfurados. As variáveis independentes: número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes, foram estudadas através de um planejamento composto central (PCC) usando ácido cítrico comercial. Nos ensaios preliminares com o ácido cítrico comercial, determinou-se o ponto de máxima produção de ácido através de uma otimização dos resultados experimentais. A cinética de crescimento dos cristais foi estudada usando a condição otimizada de intensidade de vibração, supersaturação e número de sementes. Verificou-se neste estudo, o comportamento da variável resposta (a relação massa de cristais por massa de sementes), a dimensão característica e a massa dos cristais em função do tempo de cristalização. Para um tempo de cristalização de 2 h a massa dos cristais aumentou 157,1% e a dimensão característica aumentou aproximadamente de 42,3%.

O ácido cítrico presente no suco do limão Tahiti foi extraído, centrifugado e filtrado, a seguir, realizou-se a etapa de precipitação do citrato de cálcio à 60,0ºC em um reator de vidro borossilicato. O citrato foi seco a 75,0ºC por um período de 48 h e, então, realizou-se a reconstituição do ácido cítrico com ácido sulfúrico diluído. A solução de ácido cítrico obtida foi purificada com carvão ativo e concentrada até saturação. A etapa de cristalização ocorreu nas condições otimizadas de número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes. Os dados da cinética de crescimento usando o ácido cítrico do limão Tahiti mostraram que em 2 h de cristalização, a dimensão característica dos cristais aumentou 49,5%, enquanto que a massa aumentou cerca de 242,9% em relação às sementes. Os desvios relativos das taxas de crescimento foram calculados comparando os dados de cristalização do ácido cítrico comercial com o ácido do limão. Análises cromatográficas foram realizadas para quantificar a pureza do ácido cítrico em diferentes etapas do processo, ou seja, em solução de ácido cítrico preparada com suco de limão após centrifugação e filtração, na solução obtida após a recuperação do ácido cítrico e sem tratamento com carvão ativo, na solução purificada e em uma solução utilizando os cristais obtidos no processo de cristalização em leito vibrado.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido cítrico; Cristalização, Limão Tahiti; Leito vibrado.

ABSTRACT

Crystallization data of citric acid are extremely important for applications in chemical, food processing and pharmaceutical industries. The equipment design usually requires the use of a reliable experimental data. The aim of this work was to study the crystallization process of the commercial citric acid and proceeding from Tahiti lime juice, in vibrated bed, at 55.0ºC.

The effects of vibration applied to the crystallization of citric acid using a conic-trunk crystallizer followed by a cylindrical part and a vibration system constituted of four perforated disks, containing 0.005 m of perforations, were studied for the experimental condition of supersaturation from literature, which did not occurred nucleation of the system. The growth kinetics of the crystal was also studied in the best operating condition of vibration and supersaturation intensities. The mass and the dimension of the citric acid seeds and crystals were quantified and presented results very close to the literature.

In a second part of the work, the process of crystallization of citric acid was studied in a crystallizer with a truncated conical shape, built in stainless steel and jacketed, with a vibration system consisting of two perforated discs. The independent variables: dimensionless variables number of vibration, supersaturation and population of seeds were studied using a central composite design (CCD) and commercial citric acid. In preliminary tests with the commercial citric acid, it was determined the point of maximum production of acid through an optimization of the experimental results. The growth kinetics of the crystal was studied using the optimized condition of the vibration intensity, supersaturation and number of seeds. It were verified this work, the behavior of the response variable (crystals mass per seeds mass), the characteristic dimension and mass of the crystals as a function of crystallization time. For a crystallization time of about 2 h the relation mass of the crystals per seeds mass increased 157.1% and the characteristic dimension of the crystal increased approximately 42.3%.

The citric acid in the lime juice was extracted, centrifuged and filtered, then it was realized the stage of precipitation of calcium citrate at 60.0ºC in a borosilicate glass reactor. Citrate was dried at 75.0ºC for 48 h and then it was realized the reconstitution of the citric acid with diluted sulfuric acid. The citric acid solution obtained was purified with activated charcoal and concentrated until saturation. The stage of crystallization occurred in the optimized condition of the dimensionless number of vibration, supersaturation and population of seeds. The data of growth kinetics using citric acid from the lime juice showed that in 2 h of crystallization, the characteristic dimension of the crystals grew 49.5%, while the mass increased 242.9% compared to the seeds. Deviations related to the growth rates were calculated by comparing the data of crystallization of the commercial citric acid with the lemon citric acid. Chromatographic analysis were performed to quantify the purity of citric acid at different stages of the process, that is in citric acid solution prepared with lemon juice after centrifugation and filtration, in the solution obtained after the recovery of citric acid and without treatment with activated charcoal in a purified solution and in a solution using the crystals obtained in the crystallization process in the vibrated bed.

KEYWORDS: Citric acid; Crystallization, Tahiti Lime; Vibrated bed.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A operação unitária de cristalização é um dos métodos para produzir material particulado com elevada pureza. Esta necessidade proporciona um desenvolvimento contínuo das indústrias de processos químicos que visa obter produtos de alta qualidade para atender a demanda do mercado interno e externo.

A cristalização é utilizada há séculos na indústria sendo que, na década de 20, a primeira definição da cristalização como uma operação unitária foi apresenta por WALKER *et al.* (1923). Anos depois, RANDOLPH e LARSON (1971) apresentaram a equação do balanço populacional visando estudar e analisar o processo de cristalização e também o projeto de cristalizadores. Depois disso, a cristalização tornou-se reconhecida na ciência de engenharia química como uma área de estudo bastante ampla e complexa. Muitos pesquisadores surgiram expondo os fundamentos da cristalização industrial como NÝVLT *et al.* (1985), NÝVLT *et al.* (2001), MULLIN (2001), MERSMANN (2001) e, atualmente, encontra-se uma vasta literatura internacional relacionada à produção de compostos que são comercializados na forma cristalina, como: ácido cítrico, sacarose, nitrato de prata, sulfato de cobre, acetato de sódio e outras substâncias.

Os equipamentos nos quais se efetua a cristalização são denominados cristalizadores, sendo que estes podem ser do tipo batelada ou contínuo, agitado ou não-agitado, controlado ou não-controlado, classificado ou não-classificado e com circulação de licor ou magma. Os cristalizadores com agitação são utilizados para melhorar o processo de transferência de calor e massa, podendo estes equipamentos serem do tipo agitado ou vibrado. Este segundo é utilizado para promover uma agitação suave e contínua (influência vibracional, sem a ação de agitadores rotativos imersos no leito ou de pás de rotores de bombas centrífugas) de um magma, formado por cristais dispersos em uma solução saturada. Os cristalizadores batelada, são de forma geral, bastante utilizados na indústria química, principalmente, em empresas onde se produz as substâncias químicas denominadas de química fina, ou seja, produtos de alto valor comercial.

As etapas básicas que envolvem qualquer processo de cristalização são: obtenção da solução supersaturada, formação de cristais ou núcleos (nucleação) e, consequentemente,

crescimento dos cristais. Todas essas etapas podem ocorrer simultaneamente no cristalizador batelada. A solução supersaturada pode ser obtida por resfriamento, evaporação, adição de um precipitante ou por reação química. Na cristalização em batelada, a supersaturação é gerada por qualquer um desses métodos ou por uma combinação deles, em série ou em paralelo.

No projeto e operação dos cristalizadores, o controle da distribuição de tamanho dos cristais (DTC) é um fator importante devido às especificações de produção e comercialização do tamanho dos cristais. Os principais fenômenos físicos que afetam a DTC na cristalização da solução são: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento dos cristais. Segundo a literatura até a década de 60, a nucleação ocorria na operação de mistura de suspensões em cristalizadores devido a vários mecanismos. Acreditava-se que a nucleação por contato seria a principal fonte de nucleação, ocorrendo quando uma semente colidia com outra, com o agitador ou com as paredes do vaso de cristalização. A partir da década de 70, pesquisas revelaram que níveis de supersaturação, energia de contato, área de contato, frequência de contato e níveis de impureza são fontes para nucleação do sistema.

Um produto de bastante aplicação que tem como etapa final a cristalização, para a obtenção de uma substância química de alta qualidade, é o ácido cítrico, cuja produção atual no Brasil é em torno de 59.000 toneladas por ano (ABIQUIM, 2008), sendo que no país apenas duas empresas fabricam esse produto: a Cargill (Uberlândia – MG) e a Tate & Lyle (São Paulo – SP).

Na indústria química, o ácido cítrico é fabricado em larga escala usando o fungo *Aspergillus niger* na etapa de fermentação. O processo de separação desse ácido do caldo fermentado se dá usando duas técnicas: na primeira, utiliza-se o hidróxido de cálcio para precipitar o citrato de cálcio e, a seguir, realiza-se a recuperação do ácido cítrico com ácido sulfúrico diluído. Na segunda técnica, são eliminadas as etapas de precipitação e recuperação desse ácido, sendo utilizado um solvente orgânico para extrair o ácido cítrico do caldo fermentado, como no processo utilizado pela empresa Cargill (BESSA, 2001).

Este ácido é encontrado em várias frutas cítricas, tais como: limões, tangerinas, laranjas, groselhas, framboesas, morangos e em maçãs (KIRK & OTHMER, 1979). No limão Tahiti a concentração de ácido cítrico pode chegar até a 70 $g.L^{-1}$ de suco (MORAIS, 2007), sendo uma fonte natural de obtenção para a produção desse ácido na forma cristalina.

O projeto de equipamentos industriais, geralmente, requer a utilização de dados experimentais confiáveis. Logo, o **objetivo geral** deste trabalho foi estudar a melhor condição operacional do processo de cristalização do ácido cítrico comercial em leito vibrado. Na

condição operacional ótima, obtida pela otimização dos resultados da variável resposta (massa de cristais/massa de sementes) em função das variáveis independentes (intensidade de vibração, supersaturação e população de sementes) do planejamento de experimentos, estudou-se a cinética de crescimento dos cristais. No estudo de crescimento dos cristais em duplicata foram mensuradas as massas e as dimensões características dos cristais em função do tempo de cristalização, sendo possível, desta forma, determinar as taxas de crescimento, o coeficiente de transferência de massa global e a ordem da cinética de crescimento.

Este trabalho teve como **objetivo específico** estudar a cristalização do ácido cítrico obtido usando o suco de limão Tahiti na condição operacional otimizada, sendo quantificado dados de extração, centrifugação, rendimentos das reações de precipitação e recuperação (restituição). Além disso, a descoloração (purificação) da solução de ácido cítrico obtida foi pesquisada usando carvão ativo e análises de cromatografia líquida foram feitas para determinar a composição de ácido cítrico em diferentes etapas do desenvolvimento desta pesquisa, tais como: no suco de limão, na solução antes e após clarificação com carvão ativo e dos cristais obtidos na cristalização.

Um cronograma de trabalho foi elaborado, visando otimizar o trabalho experimental, bem como economizar tempo e reagentes para a efetivação do trabalho. A sequência de trabalho foi planejada em oito etapas:

1) Construção e montagem da unidade experimental;

2) Determinação experimental das curvas de calibração dos termopares;

3) Teste da unidade focando no estudo da transferência de quantidade de movimento com água e com o cristalizador usado por BESSA (2001);

4) Ensaios de cinética de crescimento com ácido cítrico comercial usando as condições otimizadas de BESSA (2001) com 1000 sementes;

5) Estudo de um Planejamento Composto Central (PCC) das variáveis: número adimensional de vibração (Γ), supersaturação (S) e número de sementes (*N*) com o cristalizador tronco-cônico usando ácido cítrico comercial para determinar a melhor condição operacional;

6) Ensaios em duplicata da cinética de crescimento na condição operacional otimizada;

7) Estudo da extração, purificação e cristalização em leito vibrado do ácido cítrico proveniente do limão ‘Tahiti’.

8) Análises de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) de soluções de ácido cítrico preparadas com suco de limão centrifugado e filtrado, com a solução aquosa de ácido cítrico

antes e após a descoloração com carvão ativo e com os cristais obtidos na etapa de cristalização.

No Capítulo 2, denominado "Aspectos Relevantes da Produção e do Consumo de Ácido Cítrico" foram apresentados, alguns aspectos químicos do composto orgânico denominado ácido cítrico, assim como, dados de solubilidade desse ácido em água. Dados de aplicação industrial, produção anual e consumo deste ácido foram reportados neste capítulo. Uma descrição detalhada do processo de fabricação em larga escala usando o fungo *Aspergillus niger* foi reportada no Capítulo 2. As informações científicas do fruto lima ácida 'Tahiti' foram descritas, bem como, aspectos sobre produtividade, rendimentos e preços dos frutos gerados nas lavouras existentes no Brasil. A descrição do processo de purificação do ácido cítrico a partir do suco de limão 'Tahiti' foi efetuada na última seção deste capítulo.

No Capítulo 3, denominado "Fundamentos da Cristalização" foram apresentados, os conceitos gerais que envolvem a operação unitária de cristalização e também os métodos de cristalização utilizados por vários pesquisadores. A supersaturação de sistemas cristalinos foi tratada neste capítulo, além disso, descreveram-se as estruturas e os sistemas cristalinos existentes na literatura. Os conceitos de nucleação, bem como, a definição e equações que regem a ciência da nucleação foram mostrados nos itens sobre nucleação primária, nucleação homogênea, nucleação heterogênea e nucleação secundária. A taxa de crescimento dos cristais foi discutida mais adiante, assim como, as principais equações usadas para quantificar a mesma. A distribuição de tamanho dos cristais e a modelagem matemática de cristalizadores batelada foram reportadas. Uma revisão da literatura sobre a cristalização de diversos ácidos foi apresentada neste capítulo, sendo que, o último item do mesmo, descreve os principais cristalizadores utilizados nas indústrias químicas.

A "Vibração Aplicada à Cristalização de Ácido Cítrico" foi reportada no Capítulo 4. Neste capítulo falou-se sobre: os fundamentos da vibração, enfatizando o equacionamento para o movimento harmônico; os instrumentos mais utilizados para promover a vibração em equipamentos; uma revisão sobre a utilização da vibração para aperfeiçoar processos relacionados à Engenharia Química e de Alimentos e a determinação experimental da amplitude vibracional imposta ao agitador de discos perfurados do cristalizador, enfatizando os equipamentos e a metodologia empregados nas medidas e as equações do cálculo da frequência angular de vibração.

No Capítulo 5 descreveram-se os dois cristalizadores usados no desenvolvimento deste trabalho. O primeiro cristalizador foi constituído de uma parte cilíndrica seguida de uma

parte tronco-cônica e o segundo cristalizador tinha um formato tronco-cônico. Os ensaios preliminares foram realizados com água no primeiro cristalizador. Os resultados dos ensaios com água foram apresentados através de fotos. Neste capítulo foram reportados as metodologias e os resultados obtidos usando ácido cítrico comercial no primeiro cristalizador com uma quantidade de 1000 sementes, além disso, foram relatados o tipo de sementes utilizadas e o processo de cura.

A metodologia de preparação das soluções saturadas foi mencionada no Capítulo 5, além disso, foi descrita a técnica do quarteamento e a forma de quantificar a dimensão característica e a massa dos cristais. Neste Capítulo foram apresentados os dados obtidos no Planejamento Composto Central (PCC) usando o segundo cristalizador. Neste item, foram reportados os dados obtidos para descobrir a condição operacional otimizada e também o estudo da cinética de crescimento em duplicata para a condição operacional ótima. Um experimento onde se trabalhou com a condição otimizada de Γ e N foi apresentado, porém, com uma supersaturação maior. No último item do Capítulo 5, estudou-se o efeito da população das sementes mantendo o Γ e o S da condição operacional otimizada.

No Capítulo 6 foram apresentadas as metodologias e os resultados e discussão dos experimentos usando a limeira ácida 'Tahiti'. Os ensaios de obtenção do citrato de cálcio e da recuperação do ácido cítrico foram realizados em batelada. Um estudo de descoloração da solução de ácido cítrico com carvão ativo em pó conforme reportado em MARISON (1988) e HARRISON *et al.* (2003). A metodologia de descoloração usada foi a de FERNANDES (2007). Ao obter $2{,}6\times10^{-4}$ m^3 de solução saturada à 58,8ºC, iniciou-se o estudo da cinética de crescimento do ácido cítrico usando a condição operacional otimizada de vibração, supersaturação e população de sementes mencionadas no Capítulo 5. Além disso, neste capítulo foram apresentadas as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) realizadas em parceria com o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) das soluções de ácido cítrico usadas no desenvolvimento deste trabalho.

A conclusão desta tese foi descrita no Capítulo 7.

No Apêndice A foram apresentados os cristalizadores utilizados com as respectivas dimensões no Sistema Internacional (S.I.).

Os dados de calibração dos termopares usados nos experimentos deste trabalho foram inseridos no Apêndice B.

A massa dos cristais quantificados, utilizado os dois cristalizadores foram reportadas no Apêndice C.

No Apêndice D, foram inseridas as dimensões lineares e característica dos cristais quantificados em cada experimento desta tese de doutorado.

A taxa de resfriamento da solução de ácido cítrico no cristalizador foi determinada conforme metodologia descrita no Apêndice E.

No Apêndice F foi apresentado o procedimento experimental de determinação da constante elástica da mola, presente no dispositivo de vibração do cristalizador.

CAPÍTULO 2

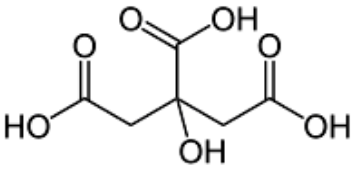
ASPECTOS RELEVANTES DA PRODUÇÃO E DO CONSUMO DE ÁCIDO CÍTRICO

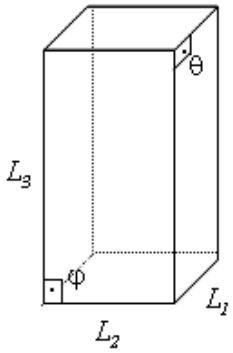
Neste capítulo foram abordados alguns aspectos químicos do composto orgânico denominado ácido cítrico (Seção 2.1), assim como, dados de solubilidade do mesmo em água (Seção 2.2). Dados de aplicação industrial, produção anual e consumo deste ácido foram descritos na Seção 2.3. Uma descrição detalhada do processo de fabricação em larga escala usando o fungo *Aspergillus niger* foi reportada na Seção 2.4. As informações científicas do fruto lima ácida Tahiti foram descritas na Seção 2.5, bem como, aspectos sobre produtividade, rendimentos e preços dos frutos gerados nas lavouras existentes no Brasil. A descrição do processo de purificação do ácido cítrico a partir do suco de limão Tahiti foi efetuada na última seção.

2.1 – Aspectos Químicos do Ácido Cítrico

O ácido cítrico ou ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanotricarboxílico ($C_6H_8O_7$) é um constituinte natural e um metabólito comum de plantas e animais. Sua massa molecular é de 192,13 $kg.kmol^{-1}$ e a densidade é igual a 1665 $kg.m^{-3}$.

Este ácido é encontrado em várias frutas cítricas, tais como: limões (4,0-8,0%), tangerinas (0,9-1,2%), laranjas (0,6-1,0%), groselhas pretas (1,5-3,0%), groselhas vermelhas (0,7-1,3%), framboesas (1,0-1,3%), morangos (0,6-0,8%) e em maçãs na concentração de 0,008% (KIRK & OTHMER, 1979). No limão Tahiti a concentração de ácido cítrico pode chegar a 70 $g.L^{-1}$ de suco (MORAIS, 2007). Cristaliza-se nas formas anidra e monohidratada, sendo que a anidra forma cristais translúcidos e incolores. A temperatura de transição da forma monohidratada para a forma anidra é 36,6°C. Os cristais de ácido cítrico anidro são classificados, de acordo com os sete sistemas cristalográficos, como ortorrômbico, onde dimensões L_1, L_2 e L_3 são diferentes e os ângulos φ e θ são de 90°. A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural, bem como a forma ortorrômbica de um cristal de ácido cítrico anidro (BESSA, 2001).





(a) (b)

Figura 2.1 – (a) Fórmula estrutural (WIKIPEDIA, 2008) e (b) Sistema cristalográfico do ácido cítrico (BESSA, 2001).

O ácido cítrico é comercializado na forma anidra, tipo granulado ou fino-granulado, possui sabor ácido, é inodoro e com composição apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Especificação do ácido cítrico comercial (THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA, 2001).

Material	Quantidade
Metais pesados (Pb)	Máximo de 10 ppm
Oxalato	Máximo de 350 ppm
Sulfato	Máximo de 150 ppm
Água (% em peso)	Máximo de 0,5
Pureza (% em peso)	Máximo de 99,5

2.2 – Solubilidade

O ácido cítrico é solúvel em água. Na temperatura de 25ºC, a solubilidade é igual a 62,5 kg de produto anidro por 100 kg de solução saturada. É 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. O ácido cítrico é insolúvel em clorofórmio, benzeno, dissulfito de carbono, tetracloreto de carbono e tolueno (KIRK & OTHMER, 1979).

DALMAN (1937) quantificaram a solubilidade do ácido cítrico em água utilizando a seguinte técnica: as solubilidades foram determinadas analisando-se soluções saturadas obtidas pela agitação do ácido em água em tubos de vidros. As soluções foram agitadas por um período de 6 horas. As soluções com temperatura menor que 50ºC foram agitadas em períodos que variaram de 8 a 10 horas. As alíquotas amostradas foram analisadas através de titulação com solução padrão de hidróxido de sódio e foi usada fenolftaleína como indicador.

A solubilidade do ácido cítrico em água foi quantificada por NÝVLT (1971) e está reportada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – 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
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

A Figura 2.2 compara os dados de DALMAN (1937) de solubilidade do ácido cítrico anidro em água com os dados de NÝVLT (1971). Em temperaturas de 0 a 40,0ºC os dados de solubilidade são bem próximos, a partir de 40,0ºC os desvios relativos aumentam chegando a 1,15% para a temperatura de 100,0ºC. Os dados de NÝVLT (1971) foram utilizados em trabalhos anteriores de cristalização de ácido cítrico, como em BESSA (2001) e MORAIS (2007), e também neste trabalho, para determinar os valores de supersaturação (Capítulo 5) a serem usados no processo de cristalização do ácido cítrico usando o cristalizador tronco-cônico de leito vibrado.

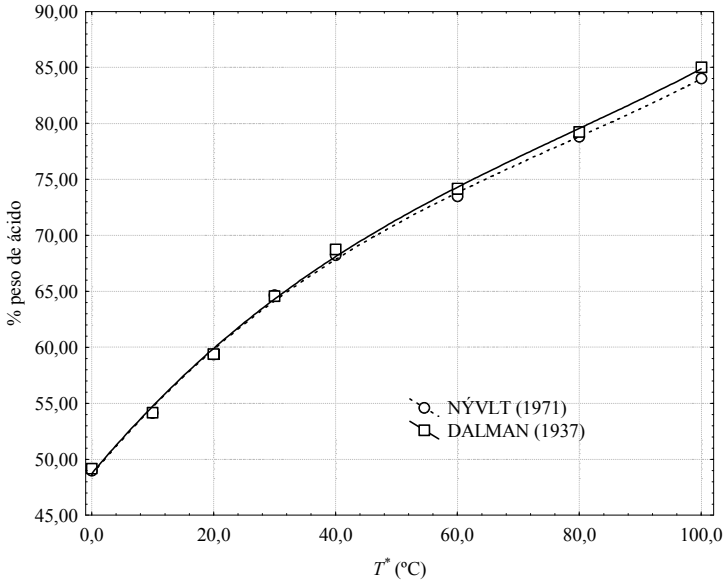


Figura 2.2 – Solubilidade do ácido cítrico em água.

A Tabela 2.3 reporta os dados de solubilidade de LAGUERIE *et al.* (1976) do ácido cítrico monohidratado em água utilizando dois métodos: no primeiro, a concentração da solução foi determinada por gravimetria; no segundo método, a concentração foi determinada titulando uma porção da solução com hidróxido de sódio usando fenolftaleína como indicador.

Tabela 2.3 – Solubilidade do ácido cítrico monohidratado em água (LAGUERIE *et al.*, 1976).

Método 1		Método 2	
T^* (ºC)	C^* (kg ácido/100 kg de água)	T^* (ºC)	C^* (kg ácido/100 kg de água)
17,2	172,0	17,2	170,5
20,2	183,5	19,8	183,0
22,5	195,0	22,9	196,5
25,1	208,0	25,3	208,5
27,0	220,0	27,6	221,0
28,6	227,0	30,7	239,5
30,5	240,0	33,7	261,0
31,8	247,5		
34,4	271,5		
35,4	283,5		

A Figura 2.3 apresenta os dados de solubilidade do ácido cítrico monohidratado em água usando dois métodos experimentais, juntamente, com os dados de outros pesquisadores (LAGUERIE *et al.*, 1976). Os dados experimentais situam-se bem próximos da curva ajustada o que mostra que as duas técnicas experimentais são compatíveis.

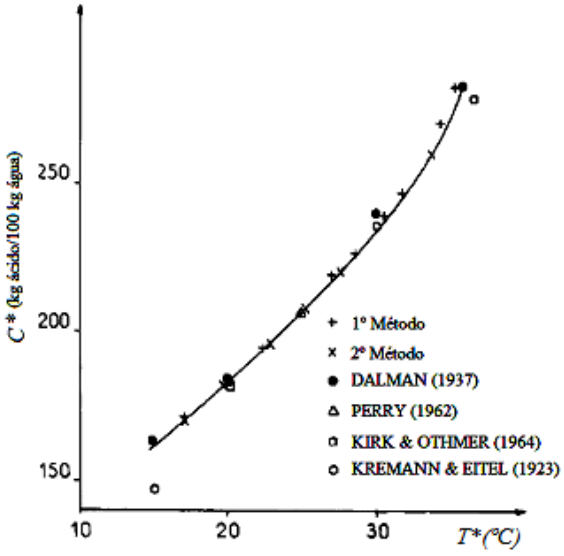


Figura 2.3 – Solubilidade do ácido cítrico monohidratado em água em função da temperatura (adaptado de LAGUERIE *et al.*, 1976).

2.3 – Aplicação Industrial

O ácido cítrico é muito utilizado em indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas (KIRK & OTHMER, 1979; SHULER & KARGI, 2002;

HARRISON *et al.*, 2003). As indústrias de alimentos e bebidas utilizam em torno de 60% da produção anual de ácido cítrico. Na indústria alimentícia, é usado como acidulante pela sua alta solubilidade, baixa toxicidade e sabor agradável. É utilizado para acentuar o sabor, como modificador e conservante (MARISON, 1988).

As indústrias químicas consomem 30% da produção no tratamento de têxteis, abrandamento de água e também na produção de papel (HARRISON *et al.*, 2003). O restante deste ácido (10%) é usado pelas indústrias farmacêuticas na fabricação de remédios, cremes e na preparação de cosméticos. Neste tipo de indústria, ele é usado como tamponante e acidulante, além de produzir efeito efervescente quando combinado com carbonatos ou bicarbonatos em antiácidos ou cremes dentais.

É utilizado também na preservação de sangue estocado. Além disso, é biodegradável, característica esta que permite sua aplicação na indústria de detergentes, substituindo o fosfato e seqüestrando ou precipitando os íons cálcio e magnésio, aumentando a remoção de sujidades e evitando sua re-deposição. Por sua capacidade de formar quelatos com íons metálicos e pelo baixo pH, o ácido cítrico evita o ranço e a descoloração de alimentos (MARISON, 1988; HARRISON *et al.*, 2003).

A Tabela 2.4 apresenta os tipos de indústrias, áreas e utilidades do ácido cítrico.

Tabela 2.4 – Aplicações do ácido cítrico (MARISON, 1988).

Indústria	Área	Aplicações
Bebidas	Geral	Flavorizante Preservativo Eliminador de ranço Previne deterioração
	Vinhos	Previne turbidez Inibe oxidação
	Bebidas leves	Sabor refrescante
Alimentícia	Confecção	Flavorizante
	Congelados	Antioxidante
	Derivados do leite	Dá cor Regulador de pH Inativa traços de metais Emulsificador
Farmacêutica	Medicamentos	Solvente e flavorizante Efervecente com H_2CO_3
Cosméticos	Cremes	Antioxidante
Outras	Indústrias de Processos Químicos	Tratamento de água Têxtil Detergentes

2.4. – Produção de Ácido Cítrico Usando Fungos

2.4.1 – Introdução

Scheele (1784) isolou o ácido cítrico pela primeira vez na forma cristalina a partir do suco de limão. Muitos anos antes, o alquimista Vicentius Bellovacensis tinha reconhecido que o limão e sucos de lima continham uma substância ácida especial e referiu-a em seu *Speculum Naturale*, escrito por volta de 1200, relatando o uso do suco de limão como um solvente ácido (KIRK & OTHMER, 1979).

Liebig (1838) identificou o ácido cítrico como um ácido hidróxi tribásico, e posteriormente, em 1869 na Inglaterra, o ácido cítrico foi isolado pela primeira vez a partir do citrato de cálcio, que foi obtido reagindo o suco de limão com o hidróxido de cálcio. Em 1880, Grimoux e Adam sintetizaram o ácido cítrico a partir do glicerol (KIRK & OTHMER, 1979).

Wehmer em 1893 reportou pela primeira vez a produção de ácido cítrico através do crescimento de fungos da espécie *Penicillium* em soluções contendo sacarose e sais inorgânicos. Em 1917 Currie estudou a produção do ácido usando o *Aspergillus niger*, o qual cresceu em soluções contendo sacarose a um pH baixo. Em condições de pH alto, o *A. niger* produz ácido oxálico (MARISON, 1988 e KIRK-OTHMER, 1979).

As razões para a seleção do *A. niger* sobre os outros organismos foram (MARISON, 1988):

- ❖ Fácil manipulação;
- ❖ Os materiais usados como substrato possuem baixo valor econômico;
- ❖ Produção com alto rendimento;
- ❖ Processo econômico.

Os microrganismos já utilizados em fermentação para produção do ácido cítrico são indicados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Fungos utilizados na produção de ácido cítrico (MARISON, 1988).

A. niger	*Penicillium janthinellum*
A. awamori	*P. restrictum*
A. fonsecaeus	*Trichodema viride*
A. luchensis	*Mucor piriformis*
A. urentti	*Ustulina vulgaris*
A. saitoi	*Botrytis sp.*
A. usami	*Ascochyta sp.*
A. fumaricus	*Absidia sp.*
A. phoenicius	*Talaromyces sp.*
A. lanosus	*Acremonium sp.*
A. flavus	*Eupenicillium sp.*

2.4.2. – Tipos de Fermentações

Existem três técnicas básicas de fabricação de ácido cítrico usando processo de fermentação (MARISON, 1988):

1. Cultura de superfície ou estacionária de *Penicillum* e *Aspergillus*;
2. Cultura submersa de *Aspergillus niger*;
3. Cultura em estado sólido, cultura contínua e multi-estágios.

1. Cultura de superfície

O meio de cultura estéril que contém açúcar escoa em bandejas de aço inoxidável ou alumínio, organizadas em fileiras, em câmaras de fermentação esterilizadas. A maioria das câmaras possui controle de temperatura, umidade relativa e de escoamento de ar (MARISON, 1988), como mostrado na Figura 2.4.

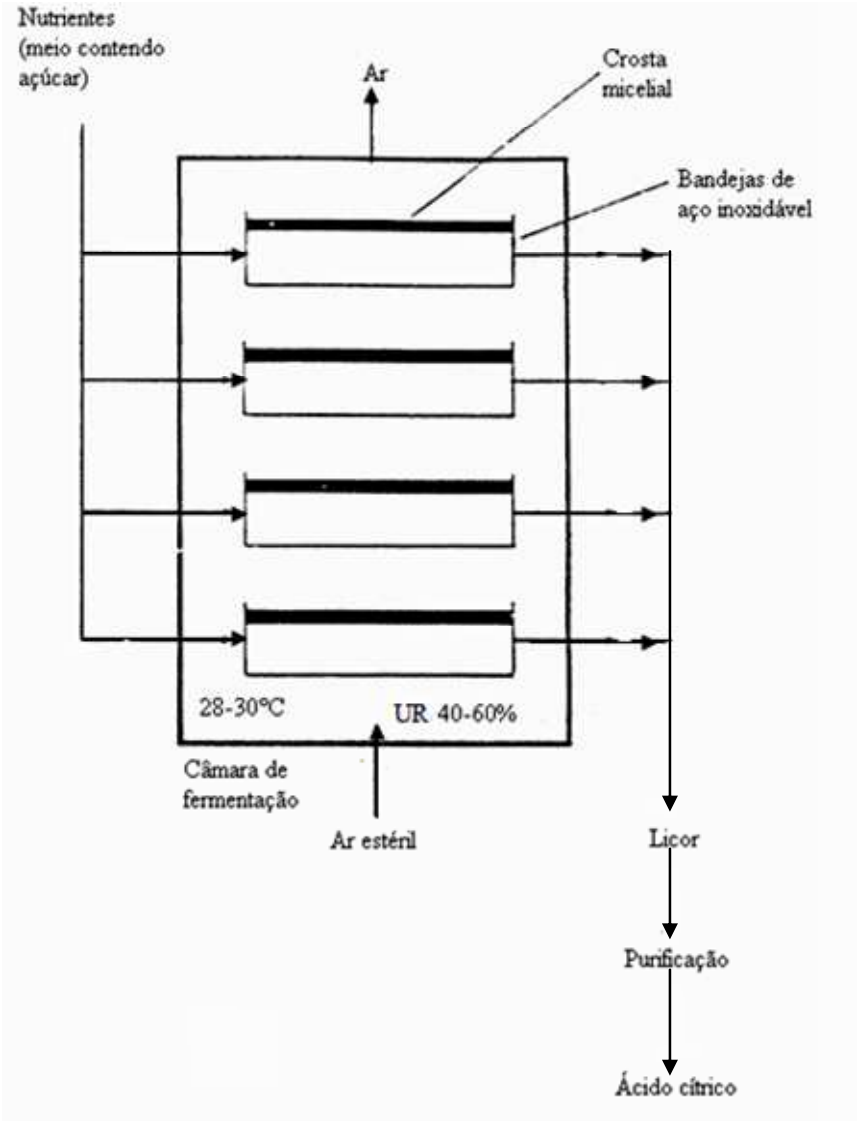


Figura 2.4 – Cultura de superfície de *A. niger* para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988).

O meio é inoculado com esporos de *Aspergillus niger* e mantido a uma temperatura de 28 a 30°C com umidade relativa de 40-60%, por 8 a 12 dias. Os microrganismos crescem na superfície do recipiente e o meio se acidifica. Ao final da fermentação, seguido de acompanhamento rigoroso do pH, o licor é drenado e o ácido cítrico é cristalizado. O micélio pode ser re-utilizado por adição de um meio de cultura novo (MARISON, 1988).

2. Cultura submersa

Este é o principal processo comercial e consiste na inoculação do meio seguido de um controle de agitação e aeração, em grandes fermentadores, comportam-se como reatores de mistura perfeita, conforme a Figura 2.5 (MARISON, 1988).

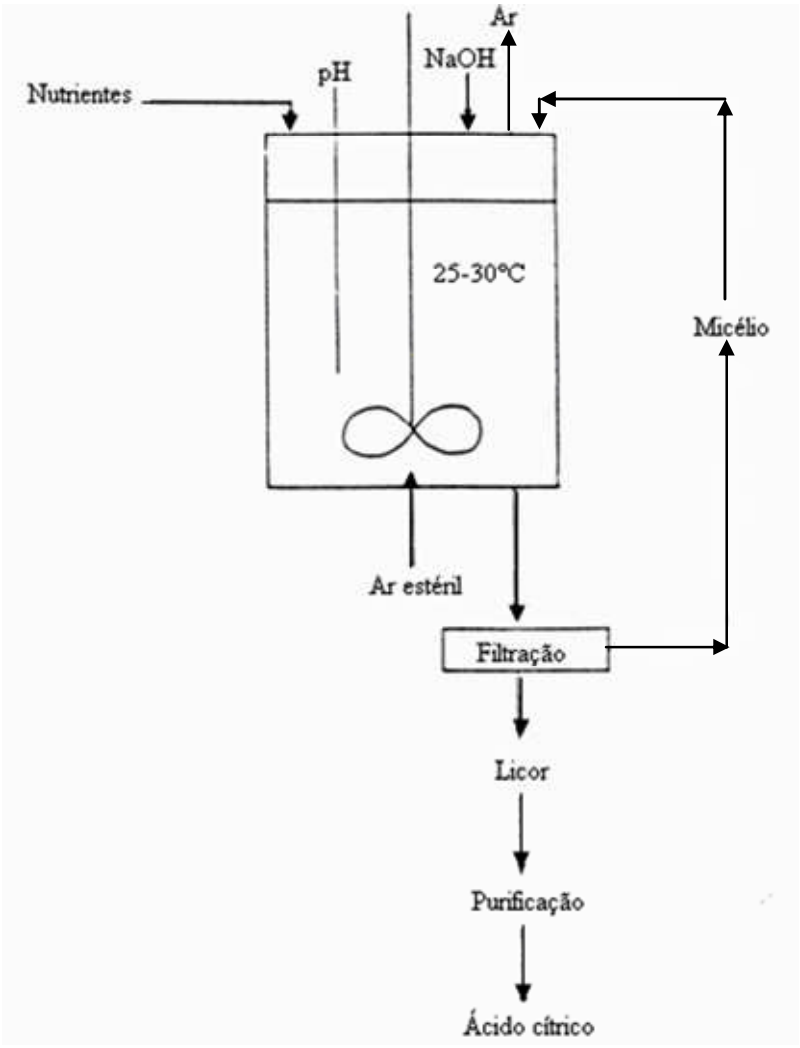


Figura 2.5 – Cultura submersa de *A. niger* para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988).

O período de fermentação, neste caso, varia de 3 a 5 dias à temperatura de 25 a 30°C. Após a fermentação, o licor é drenado e o micélio pode ser re-utilizado.

A modificação deste método envolve um processo de dois estágios, nos quais o meio de crescimento é primeiro inoculado com esporos. Após 3 a 4 dias o micélio é separado e adicionado à matéria prima para fermentação. Após 3 a 4 dias de fermentação, o ácido cítrico é extraído (MARISON, 1988). A Figura 2.6 mostra o desenho esquemático de um processo de cultivo continuo multi-estágio.

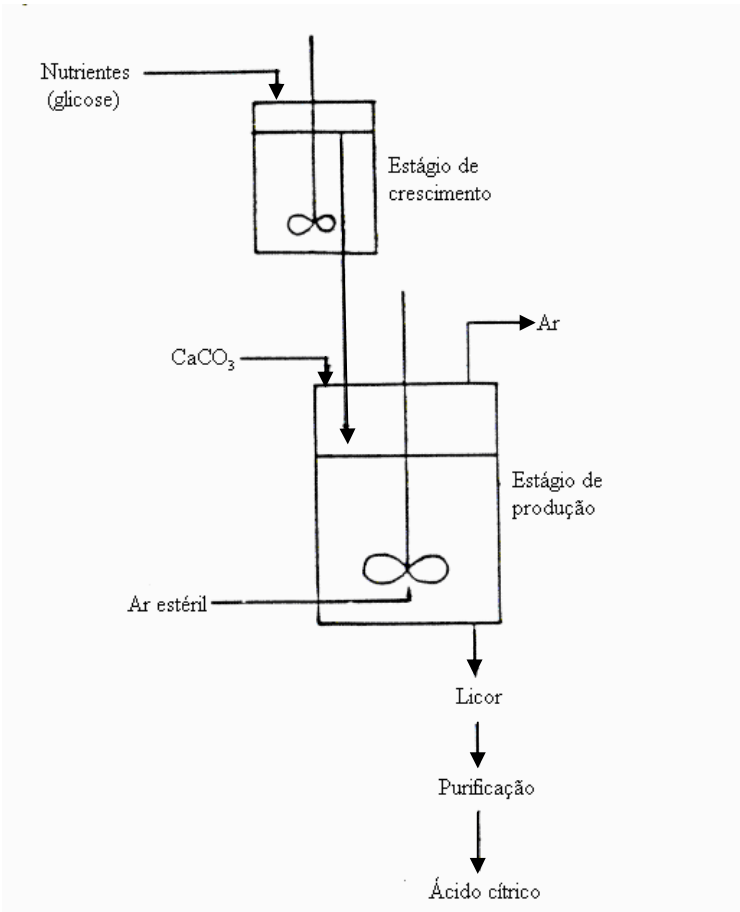


Figura 2.6 – Cultivo contínuo multi-estágio para produção de ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988).

Os processos semi-contínuos são na maior parte métodos de reposição no qual parte do meio é retirada após a fermentação e realimentada com o meio estéril. Os processos de superfície e submerso são mais usados na produção em larga escala e condições apropriadas têm que ser desenvolvidas para cada fungo em particular (MARISON, 1988).

3. Cultura em estado sólido

Este processo não é muito utilizado industrialmente por ter alto custo operacional e ser de difícil execução. Neste processo, o meio de fermentação se localiza no interior dos sítios de materiais sólidos e porosos, tais como bagaço de cana de açúcar, polpa de batata, de

beterraba ou de abacaxi e outros. Uma suspensão do meio de fermentação é adicionada nos poros após esterilização, a seguir, esporos de microrganismos são inoculados no meio. O conjunto é incubado em bandejas à temperatura de 25 a 30°C por um tempo que varia de 6 a 7 dias. O ácido cítrico é então extraído do meio de cultura, concentrado e cristalizado.

2.4.3 – Condições das Culturas

As condições das culturas variam para cada processo, sendo importante determinar o melhor substrato, nos quais os microrganismos crescem de maneira eficaz, com alta produção de ácido. Além disso, culturas de superfície, com altas produções, freqüentemente não produzem sob condições submersas.

Normalmente, a fermentação com *Penicillium* utiliza uma solução de 10 a 12% de glicose com período de incubação de 4 a 6 semanas a 15-20°C. Aproximadamente, 50% da glicose é convertida em ácido cítrico (MARISON, 1988).

A concentração inicial de açúcar é importante na determinação do rendimento do processo de obtenção do ácido cítrico ou de outros compostos formados. A baixas concentrações de açúcar, por exemplo, a percentagem de ácido oxálico formado aumenta e a taxa de produção de ácido cítrico diminui muito. Porém, a altas concentrações, o açúcar residual faz com que o processo não seja econômico, pois o processo de separação é oneroso.

De acordo com MARISON (1988), a produção de ácido cítrico envolve uma etapa de crescimento e outra de produção propriamente dita. Assim, a incorporação de outros componentes, tais como nitrogênio, fósforo e enxofre e outros traços de elementos tem um efeito significativo no rendimento. Substâncias inorgânicas, como o sulfato de amônio, nitrato de amônio, nitrato de sódio e nitrato de potássio, uréia e outros são frequentemente utilizados. A incorporação de nitrogênio possui uma singular importância, pois o sulfato de amônio prolonga o crescimento vegetativo do microrganismo, enquanto o nitrato de amônio reduz este período. A concentrações superiores a 0,25% de NH_4NO_3, há acúmulo de ácido oxálico. Já o KNO_3 e o $NaNO_3$ são mais efetivos que o NH_4NO_3 na produção de ácido cítrico, estimulando o *A. niger*.

Apesar do *A. niger* requerer um certo número de cátions divalentes para seu crescimento e produção do ácido cítrico, (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} e Mg^{2+}), suas concentrações devem ser pequenas e adequadas o bastante para garantir altas taxas de produção do ácido (MARISON, 1988). O cátion magnésio é requerido pela atuação em diversas reações

enzimáticas envolvidas no crescimento do microrganismo e na produção do ácido cítrico. A concentração ótima é de 0,02-0,025%.

O ferro e o zinco afetam a eficiência da fermentação e a concentração ótima varia para cada tipo de fermentação, apesar desta concentração ser muito pequena. A produção de ácido cítrico em culturas submersas de *A. niger* usando melaço de cana de açúcar é iniciada com o Fe^{2+} na concentração inferior a 0,2 ppm. Contudo a presença de Cu^{2+} inibe a ação do ferro, principalmente nas primeiras 5 horas de fermentação, devendo ser controlada (MARISON, 1988). A presença do zinco estimula a fase de crescimento, quando numa concentração de 1 a 2 μM. Já a adição de zinco durante a fermentação inibe a formação de ácido cítrico.

A produção de ácido cítrico é muito sensível à presença de metais ionizados. Deste modo, devem ser cuidadosamente controlados, particularmente quando encontrados na forma de complexos. A eliminação completa destes íons é impossível, sendo necessário pré-tratamentos do meio com agentes químicos ou por troca iônica efetuada através de resinas ou desenvolvimento de fungos capazes de produzir o ácido cítrico na presença destes metais.

Em geral, no início do processo, o pH do meio deve ser ajustado no intervalo de 1,4 a 3,0, com *A. niger* crescendo em melaço, a fim de reduzir a contaminação do produto final com ácido oxálico. A etapa de crescimento do microrganismo requer um pH mais alto que na etapa de fermentação. Assim, após o crescimento, o pH é reduzido lentamente, mas de forma que o microrganismo possa tolerar uma acidez considerável (MARISON, 1988).

A fermentação cítrica é essencialmente aeróbia e requer oxigenação apropriada. O grau de agitação e aeração depende do microrganismo. O oxigênio proveniente da aeração é necessário não apenas para o crescimento do *Aspergillus*, mas também para aumentar a eficiência da excreção do ácido cítrico, consistindo, então, de um mecanismo de transferência de massa. A agitação auxilia na difusão do ácido do micélio para o meio, pois o acúmulo de material no microrganismo poderia inibir a taxa de produção (MARISON, 1988).

Em cultura por superfície e submersa também são utilizados aditivos para estimular a produção de ácido cítrico. O aditivo mais importante é o metanol, o qual, ao ser adicionado ao meio a uma concentração de 4%, antes da inoculação, retarda o crescimento, prolonga o tempo de esporulação e aumenta o rendimento da fermentação. O metanol também aumenta a tolerância do fungo em relação ao Fe^{2+}, Zn^{2+} e Mn^{2+} e aumenta a permeabilidade do micélio, permitindo maior excreção de ácido cítrico.

Nas últimas décadas, tem-se utilizado vários tipos de leveduras na produção de ácido cítrico a partir de carboidratos (beterraba ou melaço de cana) ou n-alcanos. A levedura *Candida sp*. é a mais utilizada. Segundo SHULER & KARGI (2002), com esta levedura pode-se ter rendimentos de 225 $g.L^{-1}$.

2.4.4 – Recuperação de Ácido Oxálico e Ácido Cítrico

Os métodos usados na obtenção do ácido cítrico não se alteraram significativamente durante as décadas de 60, 70 e 80 (MARISON, 1988). O método tradicional envolve a remoção da solução, a seguir, ocorre a etapa de filtração para remover micélios, células e outras impurezas. O ácido oxálico é precipitado por aquecimento em uma faixa de temperatura que varia de 80 a 90°C na presença de pequenas quantidades de cal. Posteriormente, o ácido cítrico é precipitado na forma de citrato de cálcio usando cal hidratada adicionada à solução em um período de uma hora com aumento gradual de temperatura até 95ºC.

O citrato de cálcio precipitado é filtrado, lavado com água e acidificado com ácido sulfúrico, seguido de filtração para a remoção de sulfato de cálcio. Esta solução, contendo ácido cítrico é descolorida utilizando-se carvão vegetal e passa, a seguir, por colunas de resina de troca iônica. Na próxima etapa, ocorre a concentração sob vácuo e a transferência desta solução para cristalizadores operando em baixa temperatura onde o ácido cítrico cristaliza na forma monohidratada, como mostrado na Figura 2.7.

Apesar de este ser o método mais comumente usado em produção em larga escala, outro procedimento envolvendo extração por solvente foi recentemente desenvolvido. Neste método, o ácido cítrico é separado do meio fermentado utilizando uma extração binária, com tridodecilamina ou triisononilamina e água, insolúvel a ésteres, cetonas ou álcoois (MARISON, 1988). A fábrica da Cargill localizada em Uberlândia – MG utiliza a extração por solventes para fazer a separação do ácido cítrico do meio fermentado (BESSA, 2001). A seguir, sais de ácido cítrico são separados da mistura do extrato com hidróxido de amônio, NH_4OH, carbonatos ou bicarbonatos. O ácido isocítrico, o qual é também produzido, deve ser primeiramente separado através de precipitação com hidróxido de cálcio (MARISON, 1988).

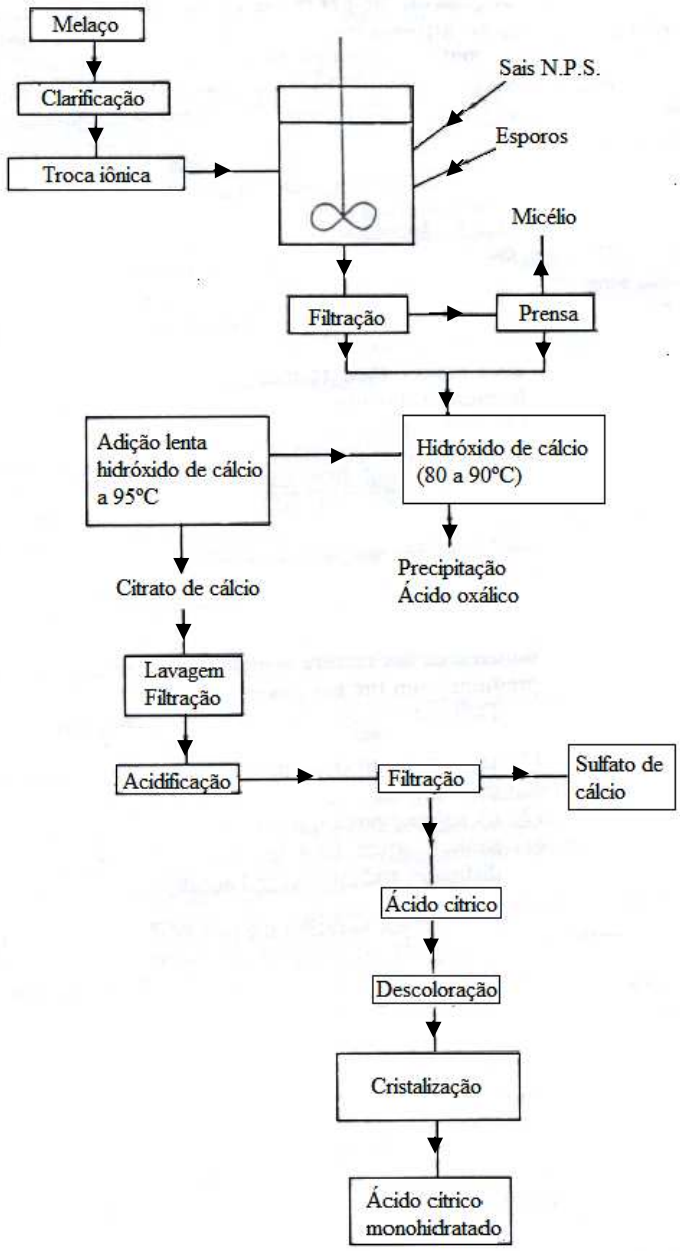


Figura 2.7 – Fluxograma para o crescimento do *A. niger*, extração e purificação do ácido cítrico (adaptado de MARISON, 1988).

2.4.5 – Bioquímica da Fermentação Cítrica

O ácido cítrico é um produto da assimilação oxidativa do açúcar via ácido pirúvico e ciclo de Krebs. Na fermentação, duas enzimas são importantes: aconitase e isocitrato dehidrogenase. A atividade dessas enzimas diminui vagarosamente durante o período de produção do ácido, enquanto a atividade da síntese de citrato aumenta. Bioquimicamente, a formação do ácido cítrico pode ser descrita como um excesso de produção de metabólitos

devido a uma atividade enzimática insuficiente, refletindo tanto as características genéticas do microrganismo como deficiências no meio de fermentação. A Figura 2.8 apresenta o ciclo de Krebs.

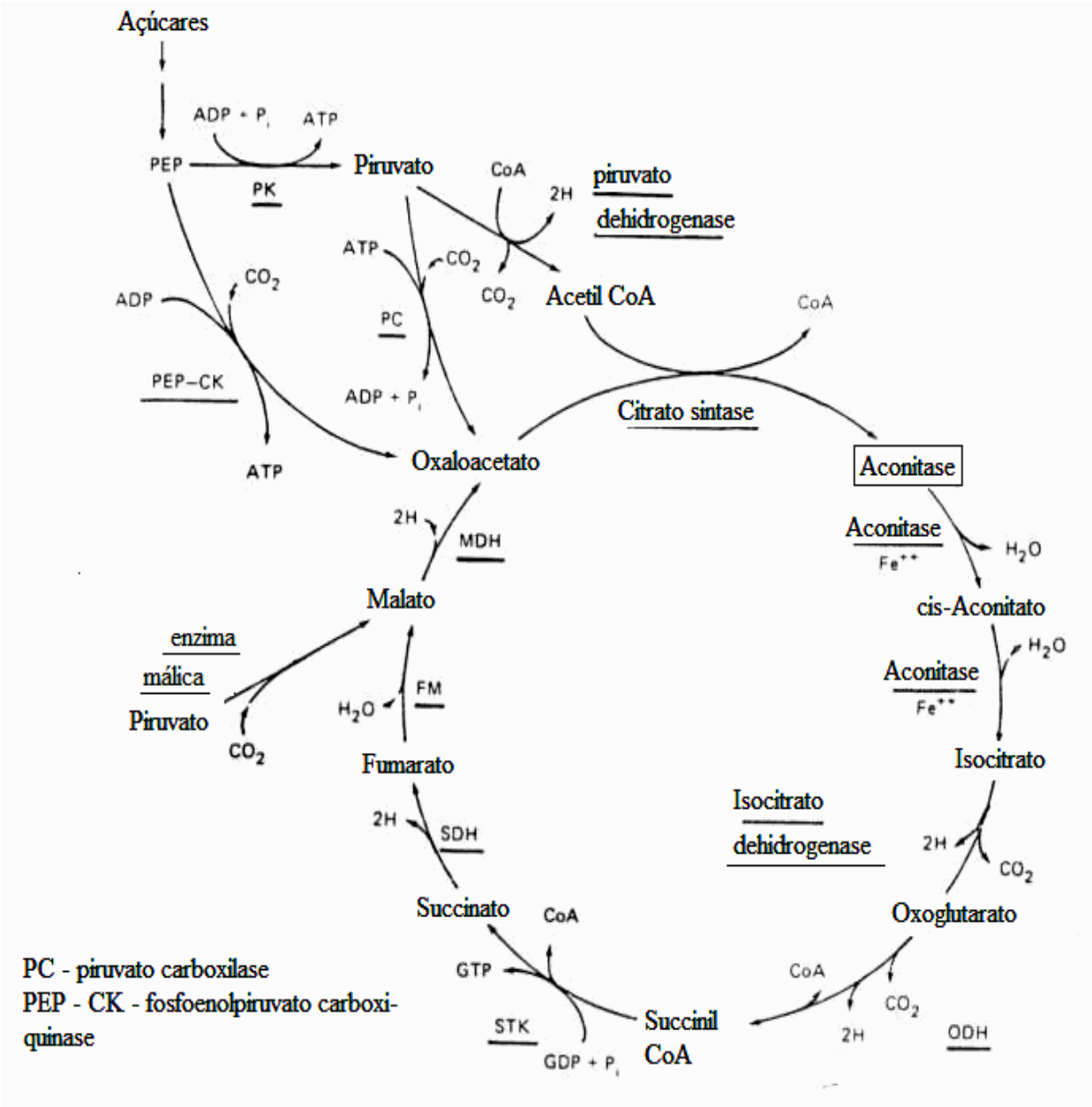


Figura 2.8 – Ciclo de Krebs (adaptado de MARISON, 1988; BESSA, 2001 e SHULER & KARGI, 2002).

O ácido cítrico seria formado devido a uma deficiência nutricional que causaria a quebra do ciclo de Krebs, na etapa de formação de citrato de cálcio. O rendimento em ácido cítrico varia entre 60 a 90% (MARISON, 1988).

A síntese do ácido cítrico envolve a condensação de uma unidade de acetil com oxaloacetato. Torna-se necessário gerar aceptores suficientes (oxaloacetato) para que a fermentação ocorra, o que envolve quatro mecanismos:

1. Carboxilação direta do piruvato catalisado pela enzima málica. Esta reação produz malato, que é rapidamente oxidado a oxaloacetato;
2. Carboxilação do piruvato catalisada por piruvato carboxilase;

$$\text{piruvato} + CO_2 + H_2O + \text{ATP} \rightarrow \text{oxaloacetato} + \text{ADP} + \text{P}$$

3. Carboxilação do fosfoenol piruvato (PEP) , catalisado por PEP carboxiquinase;

$$\text{PEP} + \text{ADP} + CO_2 \rightarrow \text{oxaloacetato} + \text{ATP}$$

4. A rota do glioxilato, envolvendo as enzimas isocitrato-liase e síntese de malato.

Após os mecanismos citados, a acetil CoA é transformada em CoA e inicia-se o Ciclo de Krebs, formando o citrato.

2.4.6 – Produção em Larga Escala

Em 1923, iniciou-se a produção de ácido cítrico pelo método da fermentação com cultura submersa. A produção usando fermentadores tipo tanque agitado se deu por volta dos anos 1930, e desde então, este é o método mais utilizado para a produção em larga escala (KIRK & OTHMER, 1979; HARRISON *et al.*, 2003).

Vários ácidos orgânicos podem ser produzidos por fermentação. Dentre esses, destaca-se o ácido cítrico cuja produção anual é de aproximadamente 400.000 toneladas por ano. Este ácido é encontrado comercialmente na forma monohidratada e anidra (HARRISON *et al.*, 2003).

O Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM (2008), apresenta alguns dados de produção desse ácido no Brasil durante os últimos cinco anos. A Tabela 2.6 mostra dados de produção e vendas declaradas em toneladas por ano no país.

Tabela 2.6 – Produção e vendas declaradas em toneladas por ano (ABIQUIM, 2008).

Ano	Produção	Vendas internas	Vendas externas
2003	51.201,0	35.246,1	16.648,9
2004	56.212,0	37.911,9	18.534,1
2005	59.004,0	39.042,6	19.873,4
2006	n.d.	n.d.	n.d.
2007	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: não declarado

A Tabela 2.7 apresenta alguns valores de importação e exportação em toneladas por ano.

Tabela 2.7 – Importação e exportação em toneladas por ano e US$-fob (ABIQUIM, 2008).

Ano	t	Importação US$ 1.000 fob	t	Exportação US$ 1.000 fob
2003	461,9	411,1	16.650,4	13.417,8
2004	633,7	413,1	18.534,1	16.866,5
2005	5.971,3	4.954,4	19.874,4	18.605,9
2006	7.789,7	5.893,8	19.873,3	18.078,7
2007	5.931,0	47.219,9	22.824,2	21.302,1

Fonte: Sistema Alice (base: maio/2008)

Segundo a ABIQUIM (2007), as duas empresas que fabricam o ácido cítrico no Brasil são a Cargill com capacidade instalada em 2006 de 24.000 toneladas por ano e a Tate & Lyle com capacidade instalada também em 2006 de 33.660 toneladas por ano. Esses dados mostram que a fábrica da Cargill localizada em Uberlândia produz 41,62% do ácido produzido no Brasil e de 6-10% do ácido cítrico produzido no mundo.

A Figura 2.9 apresenta uma planta industrial de produção de ácido cítrico. Esta unidade produz 10.000 toneladas de cristais de ácido cítrico por ano, segundo HARRISON *et al.* (2003).

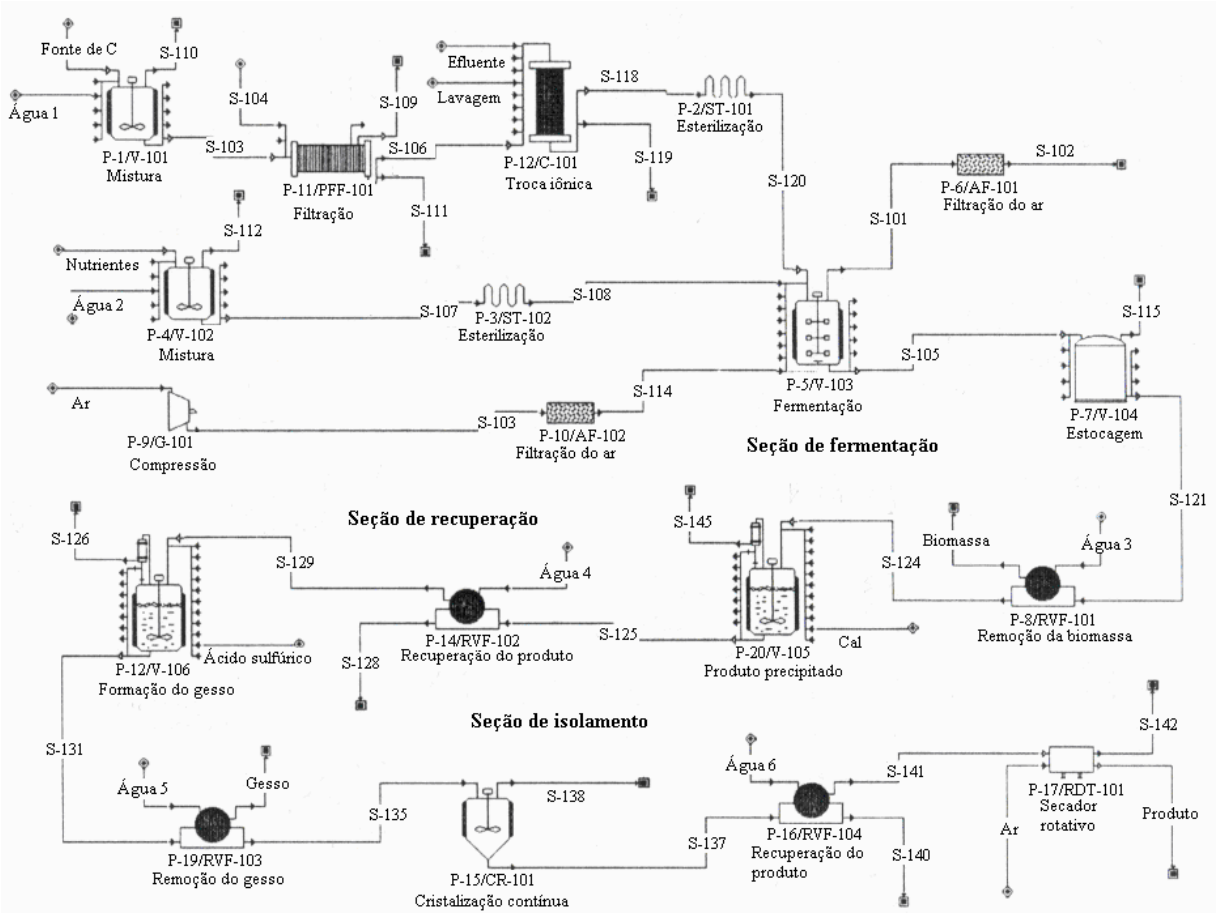


Figura 2.9 – Fluxograma do processo de fabricação de ácido cítrico via *Aspergillus niger* (adaptado de HARRISON *et al.*, 2003).

O processo inicia-se com a entrada do melaço (fonte de carbono da fermentação) em um tanque agitado encamisado com volume útil de 80 m^3. Uma outra corrente contendo água é alimentada neste tanque (V-101) obtendo-se uma mistura contendo 50% de açúcares fermentáveis. O material particulado suspenso é removido em um filtro prensa (PFF-101) cuja área de filtração é de 80 m^2. Íons metálicos, particularmente ferro, são removidos por uma coluna cromatográfica de troca iônica (C-101) cujo volume é de 2,1 m^3. A solução contendo material cru purificado é então esterilizada usando calor. A capacidade deste esterilizador é de 18 $m^3.h^{-1}$(ST-101). Em outra etapa do processo, uma corrente de nutrientes contendo amônio, potássio, fósforo, magnésio, cobre e zinco é dissolvida em água em um tanque de mistura encamisado, a seguir, esta mistura segue para um esterilizador (ST-102).

O ciclo de fermentação é de 7 dias, e a produção é realizada usando 7 fermentadores que operam em modo escalonado. Um ciclo de fermentação é iniciado diariamente enquanto outro é completado. Cada fermentador tem um volume útil de 260 m^3 e produz em torno de 207,4 m^3 de caldo. Cada fermentador da produção (V-103) é precedido por dois pequenos fermentadores de semeadura, os quais não são apresentados no fluxograma.

Uma cultura pura do fungo *Aspergillus niger* é usada para inocular o fermentador menor. Quando o crescimento ótimo do micélio é alcançado, o conteúdo deste fermentador é transferido para outro fermentador, o qual é aproximadamente dez vezes maior. De forma similar, este fermentador inocula o fermentador da produção com aproximadamente 10% do volume do caldo com micélio. Ar é fornecido por um compressor (G-101) a uma taxa que aumenta gradualmente de 0,15 VVM (volume de ar por volume de líquido por minuto) para 1,0 VVM. Água de resfriamento remove o calor produzido pelo processo exotérmico (2990 kcal por kg de ácido cítrico formado) e mantém a temperatura a 28°C.

O caldo fermentado é descarregado dentro de um tanque de armazenamento (V-104), cujo volume útil é de 300 m^3. Este tanque atua como um tanque de equalização entre a seção batelada e a seção contínua do processo de fabricação do ácido cítrico.

A etapa de purificação começa com a remoção da biomassa usando um filtro rotativo a vácuo (RVF-101). A solução clarificada proveniente da filtração é transferida para um vaso de reação agitado (V-105). A seguir, adiciona-se lentamente, aproximadamente, 1 parte de cal hidratada, $Ca(OH)_2$, para cada 2 partes de solução. O citrato de cálcio formado é separado por um segundo filtro rotativo a vácuo (RVF-102) obtendo-se, então, o filtrado livre de citrato. A torta de citrato de cálcio é enviada para outro vaso de reação agitado (V-106), onde ele é

acidificado com ácido sulfúrico diluído para formar um precipitado de sulfato de cálcio (gesso).

Um terceiro filtro (RVF-103) remove o gesso e produz uma solução impura de ácido cítrico. Um bom controle de pH e temperatura nas etapas de precipitação é importante para maximizar a produção de ácido cítrico. A solução resultante é concentrada e cristalizada usando um evaporador/cristalizador contínuo (CR-101).

Os cristais formados são separados por filtração (RVF-104) e secos em um secador rotativo (RDR-101). Quando se deseja um produto final de alta pureza, realiza-se um tratamento com carvão ativo antes do processo de cristalização para remoção da coloração escura.

2.5 – Produção de Ácido Cítrico Usando Limões Tahiti

2.5.1 – Lima Ácida Tahiti

Conhecida em nosso meio como "limão tahiti", na verdade não é um limão verdadeiro como o Siciliano, o Eureka, o Feminello, o Lisbona, o Verna, entre outros, que pertencem à espécie *Citrus limon* Burn, e sim uma lima, da espécie *Citrus latifólia*, pertencente a um grupo de citros chamado 'limas ácidas'. É de origem duvidosa. O nome Tahiti, originou-se do fato de ter sido trazida da ilha do Tahiti para o estado da Califórnia, EUA, entre 1850 e 1880. 'Persian Lime', é outro nome pelo qual é chamada, provavelmente, devido à sua introdução da Pérsia, na região do Mediterrâneo (HODGSON, 1967). Segundo MONSELISE (1986), são originárias das áreas tropicais da Ásia Oriental.

Na Califórnia, o Tahiti tem sido cultivado desde o século passado, contudo a sua exploração comercial não se expandiu de modo acentuado devido à pequena adaptação ao clima. Na Flórida (EUA), os plantios foram gradativamente se estabelecendo no Sul da península, onde as geadas raramente ocorrem (COELHO, 1993).

As referências ao Tahiti na América do Sul são anteriores às épocas citadas, visto que como "lima da Pérsia" foi introduzida na Austrália, a partir do Brasil, no ano de 1824, juntamente com as cultivares 'Seleta' e 'Bahia' (BOWMAN, 1956; HODGSON, 1967).

2.5.2 – Botânica e Fenologia

A limeira ácida Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) é uma planta de tamanho médio a grande, vigorosa, expansiva, curvada e quase sem espinhos.

A folhagem é verde densa, com folhas de tamanho médio, lanceoladas e com pecíolos alados. As folhas novas e rebentos, em geral, têm coloração purpúrea. As flores, normalmente com 5 pétalas, são de tamanho médio e não apresentam pólen viável. A floração

ocorre durante quase todo ano, principalmente nos meses de setembro a outubro. Os frutos apresentam tamanho médio; são ovais, oblongos ou levemente elípticos com a base usualmente arredondada, embora algumas vezes esta se apresente ligeiramente delgada e enrugada; ápice redondo; superfície aureolar elevada num pequeno monte. As sementes são raras ou ausentes. A casca é, em geral, fina, com superfície lisa e cor amarelo pálido na maturação. Os frutos amadurecem cerca de 120 dias após a florada, apresentam aproximadamente 10 segmentos, com eixo pequeno e usualmente sólido; polpa de cor pálida, amarelo-esverdeada, tenra, suculenta e muito ácida (COELHO, 1993).

O suco apresenta cerca de 50% do peso do fruto, com teores médios de Brix 9%, acidez 6%, a relação sólidos solúveis totais (SST)/acidez de 1,5 e o teor de ácido ascórbico (vitamina C) varia entre 20 e 40 mg/100 mL (HODGSON, 1967; PASSOS *et al.*, 1977; FIGUEIREDO, 1986 e MARCONDES, 1992).

A Tabela 2.8 apresenta informações nutricionais e dietéticas de 100 gramas de suco de limão Tahiti.

Tabela 2.8 – Valor nutritivo de 100 g de limão Tahiti (BRAZILIAN FRUIT, 2008).

Nutriente	Unidades	Valor por 100 gramas de porção comestível
Macro nutrientes		
Água	g	88,26
Energia	kcal	30
Energia	kJ	126
Proteína	g	0,7
Lipídeos (total)	g	0,2
Carboidratos por diferença	g	10,54
Fibra dietética (total)	g	2,8
Cinzas	g	0,3
Minerais		
Cálcio, Ca	mg	33
Ferro, Fe	mg	0,6
Magnésio, Mg	mg	6
Fósforo, P	mg	18
Potássio, K	mg	102
Sódio, Na	mg	2
Zinco, Zn	mg	0,11
Cobre, Cu	mg	0,06
Selênio, Se	mcg	0,4
Vitaminas		
Vitamina C, ácido ascórbico	mg	29,1
Tiamina (B-1)	mg	0,03
Niacina	mg	0,2
Ácido Pantotênico (B-5)	mg	0,21
Vitamina (B-6)	mg	0,04
Folato (B-9)	mcg	8,2
Vitamina A, IU	IU	10
Vitamina A, RE	mcg_RE	1
Vitamina E	mcg_ATE	0,24
USDA Nutrient Database for Standard Reference. Release 13 (november 1999)		

Estudos sobre a esterilidade feminina da limeira Tahiti evidenciaram diferenças em relação a outras cultivares cítricas sem sementes. Neste caso, a presença de 27 cromossomos demonstra a natureza triplóide, característica que, juntamente com a ausência de pólen viável, pode ser responsável pela falta de sementes (COELHO, 1993).

O conhecimento da fenologia da lima ácida Tahiti nas condições tropicais é de suma importância, visando à otimização no manejo da cultura e o estabelecimento das condições necessárias para o aumento da produtividade.

Em geral, sob temperaturas constantes entre 12 e 13ºC a maioria das espécies do gênero *Citrus* apresenta paralisação no crescimento. Por outro lado, a taxa de crescimento alcança um máximo entre 25 a 31ºC. Assim, associando-se à predominância de temperaturas elevadas com a tendência da limeira Tahiti em apresentar crescimento e floradas freqüentes, verificam-se nos trópicos fluxos de crescimento/flotação contínuos, interrompidos apenas pela ocorrência de períodos de déficit hídrico. As sucessivas brotações dão origem a várias floradas que, por sua vez, implicam em diversas colheitas ao longo do ano (COELHO, 1993).

No Estado da Bahia, a análise da produção mensal de Tahiti, efetuada durante três anos, demonstrou que as colheitas alcançaram níveis de oferta mais elevados no período de janeiro a junho, correspondendo à média de 61,23% do total colhido por ano. O trimestre correspondente aos meses de janeiro, fevereiro e março representou 39,18% da produção, atingindo um pico em março com 17,55%. Por outro lado, o trimestre com menor oferta correspondeu aos meses de outubro, novembro e dezembro, com uma produção de 15,12%, sendo outubro o mês de menor colheita, com 1,93% do total, conforme apresentado na Figura 2.10.

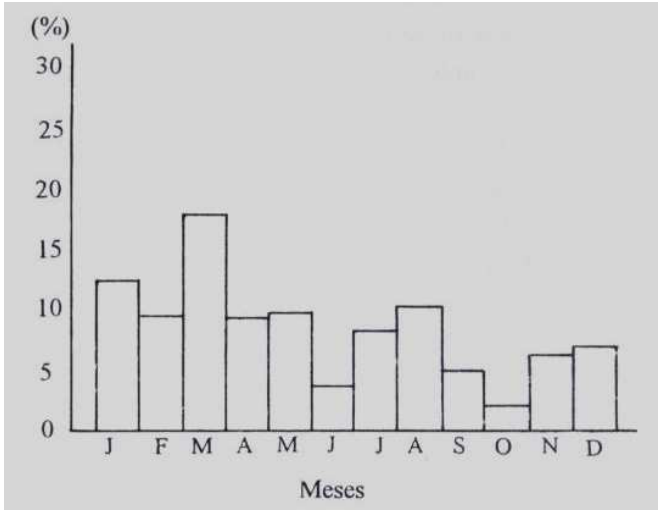


Figura 2.10 – Distribuição da safra da lima ácida Tahiti – Conceição de Feira/BA (COELHO, 1993).

2.5.3 – Produtividade e Rendimento

A limeira ácida Tahiti é uma das espécies de citros de maior precocidade, apresentando, em geral, já a partir do terceiro ano uma produção significativa. Na Região do Recôncavo Baiano, a produtividade de um pomar com 4 anos de idade é, em média, 300 frutos por planta ou equivalente a 107 mil frutos por hectare. Aos 11 anos a produtividade alcança 1.128 frutos por planta (113 kg) ou 403 mil frutos por hectare (COELHO, 1993).

A título de comparação, vale destacar que, na Flórida, plantios experimentais apresentam um rendimento na proporção de 9,1 a 13,6 kg por planta no terceiro ano após o plantio; 27,2 a 40,9 kg no quarto ano; 59,0 a 81,7 kg no quinto ano e 90,8 a 113,5 kg por planta no sexto ano. Após este período, a produção por planta dependerá das distâncias de plantio. Plantas com 12 a 15 anos de idade produzem 317,8 kg de frutos por ano, mas o normal por árvore é de 204,3 a 249,7 kg. Pomares com populações de 370 a 494 plantas por hectare desenvolvem-se em forma de cercas vivas e não produzem muitos frutos por planta, em decorrência da competição por nutrientes e luminosidade. Sob tais condições, a produtividade alcança, na Flórida, cerca de 113,5 a 158,9 kg por planta/ano.

Ainda na Flórida, admite-se que pomares bem cuidados poderão produzir na faixa de 30.828 a 36.993 kg/ha ou, excepcionalmente, 43.159 kg/ha, embora a média seja apenas 24.662 kg/ha (COELHO, 1993).

Em São Paulo, dados obtidos em pomares comerciais, indicam dados de produção, conforme apresentado na Tabela 2.9:

Tabela 2.9 – Produção por planta em função da idade da planta (COELHO, 1993).

Idade da planta	(Produção kg/planta)
3 anos	8 a 15
4 anos	23 a 37
5 anos	64 a 86
6 anos	68 a 141
7 anos	98 a 177

A Tabela 2.10 apresenta dados de rendimento médio da produção (kg/hectare) de limão no Brasil para uma área total média de 36.972 hectares de lavoura (IBGE, 2008).

Tabela 2.10 – Produção de limão no Brasil (IBGE, 2008).

Ano	kg/hectare
2007	-
2006	22.022
2005	20.501
2004	20.299
2003	19.260

No Brasil, com a ocorrência do cancro cítrico, a produção de limão galego foi substituída por pomares de Tahiti. Segundo o Instituto de Economia Agrícola (IEA), em 2004, a região Noroeste produziu 521,6 mil toneladas de limão Tahiti. A partir do final da década de 90, os produtores de limão Tahiti encontraram um novo nicho na exportação para países da Europa. Em 1998, o Brasil exportava 8,5 mil toneladas de limão Tahiti e, em 2004, esse volume atingiu 39 mil toneladas. O Brasil participa com apenas 3% do mercado mundial de limão, que é de 1,5 milhões de toneladas (SOUZA, 2005).

Os preços do Tahiti nem sempre são compensadores, devido à oferta concentrada no período da safra. Tal fato incentiva a procura de alternativas capazes de alterar a época de floração, forçando o amadurecimento na entressafra (CAETANO *et al.*, 1981; MARCONDES, 1992).

A safra de limão ocorre no primeiro semestre do ano com uma abundante oferta de fruta e, conseqüentemente, preços reduzidos. No segundo semestre, ocorre justamente o contrário e uma caixa comercializada a R$ 1 na safra pode ser vendida, no pico da entressafra, em setembro, entre R$ 40 e R$ 80. Geralmente, os produtores que contam com sistema de irrigação e que conseguem produzir na entressafra obtém um preço médio pela fruta que remunera o trabalho do ano inteiro e permite investimentos. Quem não produz durante a seca, corre o risco de registrar ganhos mínimos ou prejuízo (SOUZA, 2005).

DONADIO (1999) apontou a limeira ácida Tahiti como uma das espécies cítricas brasileiras mais apropriadas para exportação, com possibilidade de suprir 3 a 4 meses a falta de limões espanhóis, porém, BOTEON (1999) alertou para as exigências em qualidade das frutas, tanto para o mercado externo como para o interno.

2.5.4 – Processo de Extração e Cristalização

POORE (1923) estudou o efeito da diálise na cristalização do ácido cítrico a partir do suco de limão. Este pesquisador determinou os colóides no suco de limão fresco e também no tipo fermentado clarificado. Pôde-se verificar que a pequena quantidade de colóides presentes no suco do limão não afeta a cristalização, mas as cinzas e outros constituintes não-ácidos impedem a cristalização do suco fermentado concentrado. Na presença de cinzas ou de outras impurezas, são obtidos cristais de ácido cítrico na forma de agulha e de folhinha. Na concentração necessária para a cristalização, o licor mãe era muito viscoso de modo que os cristais não foram separados.

A reação do citrato de cálcio com solução aquosa de ácido sulfúrico foi estudada por ANDERSON *et al.* (1998). Eles utilizaram citrato extremamente fino e pesquisaram esta reação nas temperaturas de 10, 15, 20 e 25ºC. Nos experimentos realizados, esses pesquisadores, verificaram altas conversões (95%) para reações realizadas a 25ºC e com uma solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de 0,08% (m/m).

PAVLOV & DMITREVSKII (2003) investigaram a influência das condições de cristalização na produção do ácido cítrico nas propriedades de formação do sulfato de cálcio. As condições de equilíbrio envolvendo cristais hidratados de sulfato de cálcio na solução de ácido cítrico foram calculadas. A influência exercida por uma quantidade em excesso de ácido sulfúrico na estabilidade dos cristais hidratados de sulfato de cálcio nas soluções de ácido cítrico foram consideradas. A possibilidade de alcançar um tipo semi-hidratado de ácido cítrico a partir do citrato de cálcio foi estudada. Segundo esses pesquisadores, o ácido cítrico desacelera o processo de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio.

De acordo com MORAIS (2007), o processo de separação e purificação do ácido cítrico proveniente do limão Tahiti ocorre conforme a Figura 2.11.

A etapa de extração consiste em fazer a extração do suco do limão Tahiti e a filtração do mesmo. No processo de filtração, segundo MORAIS (2007), o suco foi colocado em repouso por um período de 3 dias para decantação de todo o material sólido em suspensão. Após eliminação de sólidos, realizou-se a filtração a vácuo.

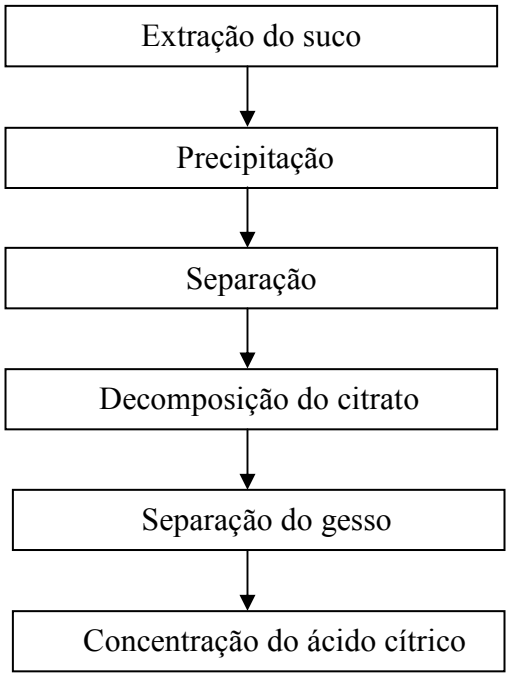


Figura 2.11 – Fluxograma da separação do ácido cítrico do limão (adaptado de MORAIS, 2007).

O suco filtrado é aquecido à temperatura de 60ºC, conforme reportado em BESSA (2001), e em um reator de 2 litros. A seguir, realiza-se a precipitação do citrato de cálcio usando $Ca(OH)_2$, como apresentado na reação a seguir:

$$2C_3H_5(COOH)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 1[C_3H_5O(COO)_3]_2Ca_3 \downarrow + 6H_2O$$

O citrato de cálcio é separado por filtração a vácuo e seco à temperatura de 55,0ºC. Na etapa seguinte, realiza-se a reconstituição do ácido cítrico com ácido sulfúrico em água em excesso, de acordo com a equação química apresentada a seguir:

$$1[C_3H_5O(COO)_3]_2Ca_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2C_3H_5O(COOH)_3 + 3CaSO_4.2H_2O \downarrow$$

Para efetuar a separação do gesso da solução contendo ácido cítrico, MORAIS (2007) realizou uma filtração a vácuo. Após isto, ocorreu a etapa de evaporação à temperatura de 69ºC e cristalização à 55,0ºC. A Figura 2.12 mostra o aparato usado por MORAIS (2007).



Figura 2.12 – Sistema de cristalização de MORAIS (2007). (1) – Banho termostatizado, (2) – Cristalizador e (3) – Agitador magnético.

MORAIS (2007), trabalhou com uma supersaturação de 1,2545 (T_{sat}/T_{op}) e com um volume de 1,5 x 10^{-4} m^3 de solução. Este pesquisador estudou a cinética de crescimento dos

cristais para uma população de cristais igual a 5 (sementes). A Tabela 2.9 mostra os resultados obtidos por MORAIS (2007).

Tabela 2.11 – Cinética de crescimento usando 5 sementes (MORAIS, 2007).

Experimento	Tempo (h)	$m_{cristais}$ x 10^6 (kg)	L_c x 10^3 (m)
0	0	1,345	1,159
1	0,5	1,840	1,316
2	1,0	2,020	1,494
3	1,5	2,320	1,577
4	2,0	2,530	1,614
5	2,5	2,720	1,637

2.5.5 – Purificação do Ácido Cítrico com Carvão Ativado

De acordo com MARISON (1988) e HARRISON *et al.* (2003) a etapa de descoloração da solução de ácido cítrico precede a cristalização. Segundo esses autores, o carvão ativo é utilizado pela indústria química para remoção de pigmentos de cor.

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na atualidade (PERUZZO, 2003). A denominação carvão ativado ou carvão ativo é dada a vários materiais carbonosos com grande capacidade de adsorção. Podem ser preparados em laboratório, de modo a apresentar grau, porosidade e área superficial expressivos, a partir da combustão de um grande número de materiais como, por exemplo, madeiras (material mais utilizado atualmente), ossos, carvão betuminoso, cascas de coco, cereais (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

De acordo com DIAS (1998), qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado. Algumas pesquisas mostram que estão sendo investigados com agente precursor, caroços e cascas de olivas, de cerejas, damasco e pêssego. Em torno de 1/3 da produção de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta razão maior nos Estados Unidos da América e na Europa.

Apesar de muitos materiais possuírem propriedades adsorptivas, o carvão ativado é o mais importante pelo fato de ser aplicável a usos diversificados, o que lhe confere facilidade e flexibilidade de manuseio, acompanhadas de eficiência praticamente universal e baixo custo, sendo que suas propriedades adsorptivas são conhecidas e estudadas muito antes do termo carvão ativado ser aplicado (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007). O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada

principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros. A Figura 2.13 apresenta a estrutura do carvão ativado.

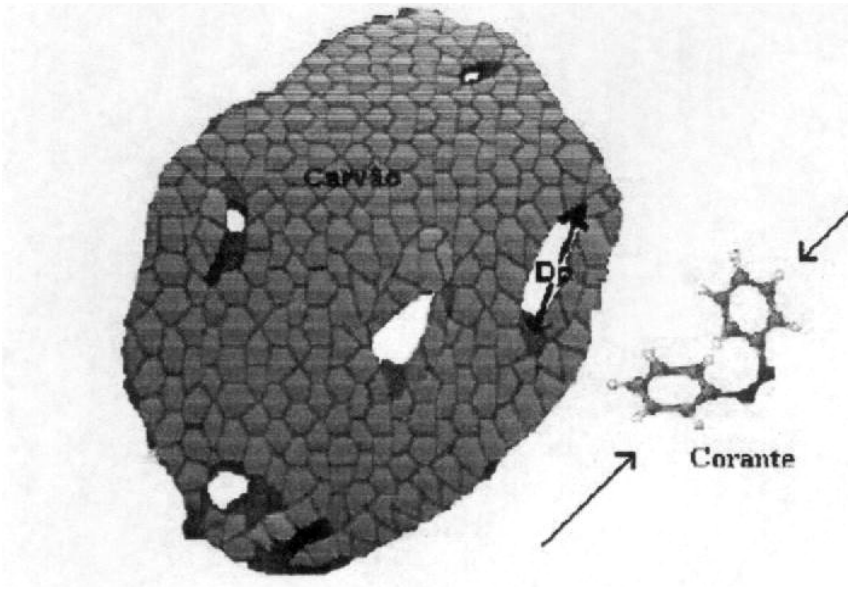


Figura 2.13 – Estrutura do carvão ativado (PERRUZO, 2003).

Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descolorização, desintoxicação e separação. Entre as aplicações industriais do carvão ativado, podem-se citar: proteção de instrumentos científicos, purificação de ar e água, remoção de enxofre de gás de síntese (nos processos de destilação de petróleo) e remoção de vapores tóxicos (PERUZZO, 2003 e FERNANDES, 2007).

A eficiência do adsorvente depende de sua área de superfície acessível, presença de centros ativos superficiais, além do volume dos poros. Os carvões ativos apresentam áreas de 800 a 1500 $m^2.g^{-1}$, o que se consegue às custas de uma estrutura porosa bem desenvolvida, que na verdade são lacunas existentes no esqueleto estrutural, que possuem tamanho uniforme apropriado para a adsorção de determinadas moléculas ou íons. Esta estrutura porosa é a característica mais importante do carvão ativado e é influenciada pelo tamanho inicial do material carbonoso, pelo tipo de matéria-prima e pelas condições de manufatura e ativação (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

A estrutura porosa total de um carvão ativado é formada por poros de vários tamanhos, apesar de que por questões práticas, são classificados em três grupos, conforme seus tamanhos como mostrada na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro (GREGG & SING 1981).

Classificação	Diâmetro (μm)
Microporo	$\phi < 0{,}002$
Mesoporo	$0{,}002 \leq \phi < 0{,}05$
Macroporo	$\phi \geq 0{,}05$

Estes grupos podem ser representados conforme Figura 2.14 (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

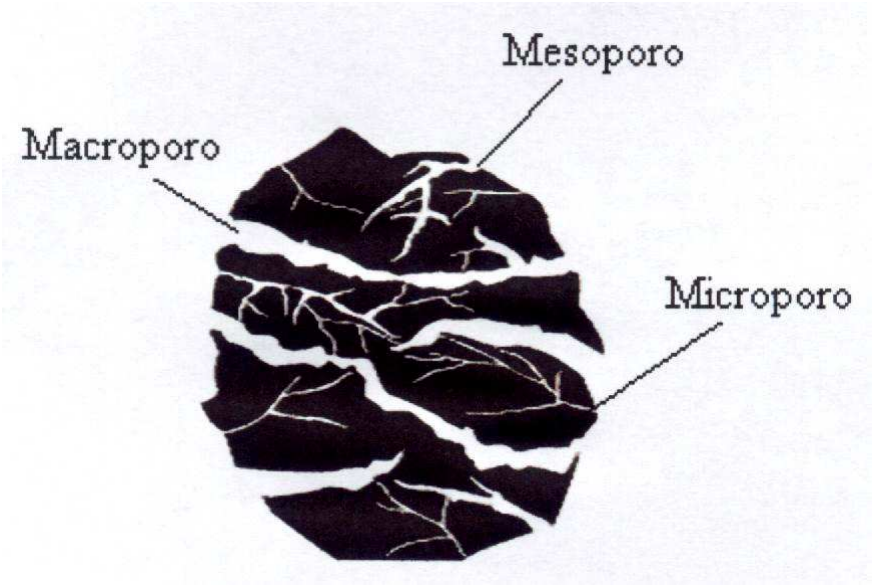


Figura 2.14 – Porosidade do carvão ativado (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

A base desta classificação por diâmetros de poros é que cada grupo corresponde a um comportamento característico na adsorção, que se manifesta na isoterma correspondente, podendo ser dos tipos que estão apresentados na Figura 2.15.

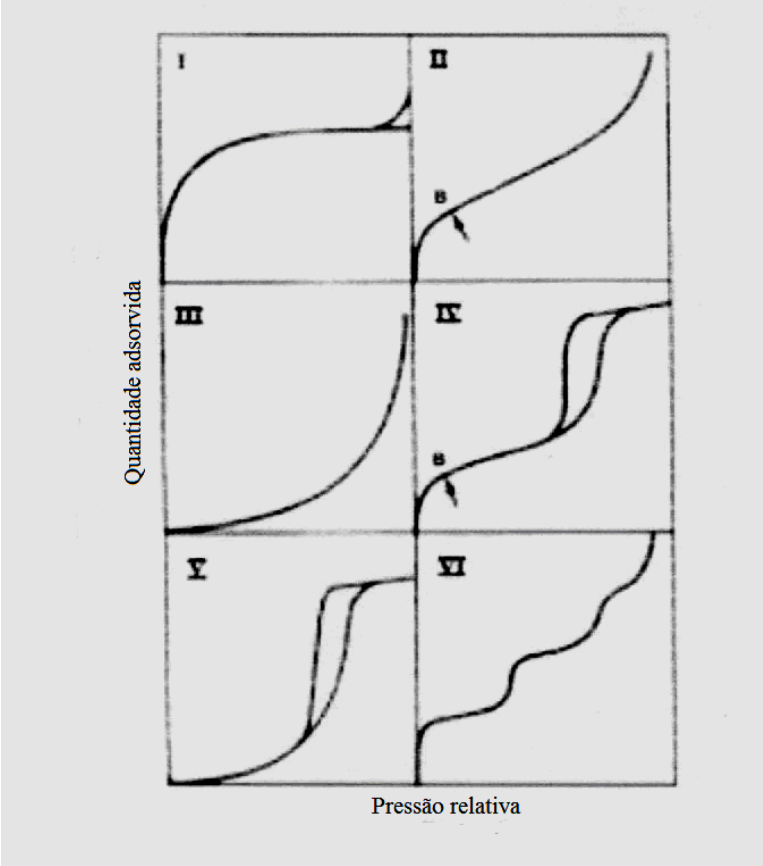


Figura 2.15 – Tipos de isotermas (GREGG & SING, 1981).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto posteriormente (TEIXEIRA *et al.*, 2001 e FERNANDES, 2007).

A Figura 2.15 apresenta os seis tipos de isotermas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma

classificação dos poros em função de seu diâmetro, como mostrado na Tabela 2.12, já que este é seu principal parâmetro dimensional (FERNANDES, 2007).

Na Figura 2.15 pode-se observar o fenômeno da histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (GREGG & SING, 1981 e FERNANDES, 2007).

Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 0,002 μm. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa (DIAS, 1998).

A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa. Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso pode ser visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada (TEIXEIRA *et al.*, 2001 e FERNANDES, 2007)

Os macroporos de um carvão ativado agem como transportadores aos poros, capacitando as moléculas do adsorbato a acessarem os poros menores situados no interior da partícula do carvão. Os microporos constituem a maior parte da superfície interna e, conseqüentemente, o processo de adsorção acontece dentro deles, sendo que 90% da área superficial total de um carvão ativado corresponde aos microporos (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

O carvão ativado é um material de estruturas cristalinas semelhantes às do grafite, porém em dimensões reduzidas. A ordenação do carbono na unidade microcristalina é semelhante a do grafite puro com camadas quase que paralelas, de anéis hexagonais regulares

de aproximadamente 0,335 nm de distância. A distância C-C em cada camada é em torno de 0,142 nm (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

O carvão ativado tem unidades grafíticas, que sofrem variação de orientação e curvatura. A dimensão destas unidades varia, mas há em geral, cerca de 3 ou 4 camadas de grafite com espaços de intercamadas entre 0,344 a 0,365 nm. O comprimento microcristalino é da ordem de 10 nm. Em termos de orientação, essas unidades estão arranjadas com fortes ligações cruzadas e estão esquematizadas na Figura 2.16. Essa região é desordenada e composta de uma rede de hexágonos de carbono (DIAS, 1998 e FERNANDES, 2007).

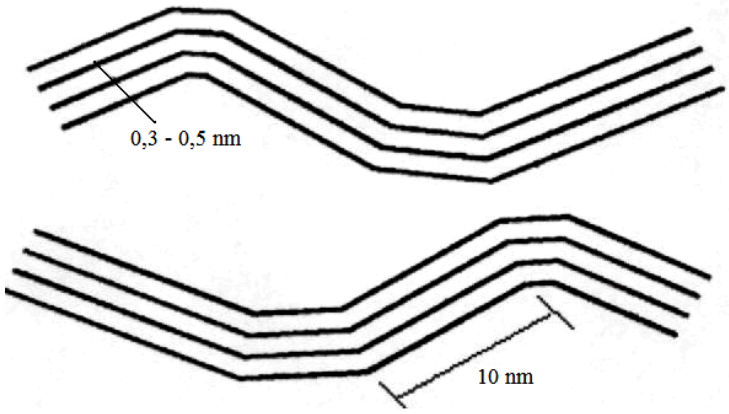


Figura 2.16 – Representação de uma unidade microcristalina de um carvão ativado (FERNANDES, 2007).

No Capítulo 3 foram apresentados os principais conceitos do processo de cristalização, como: força motriz da cristalização, definição de supersaturação, nucleação e equações que regem os estudos de transferência de massa e calor. Reportaram-se os trabalhos mais relevantes da literatura na área de cristalização envolvendo ácidos, além disso, falou-se dos principais cristalizadores utilizados pela indústria química e de alimentos.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS DA CRISTALIZAÇÃO

Neste capítulo foram apresentados os conceitos gerais que envolvem a operação unitária de cristalização. No Item 3.1 foram mencionados os métodos de cristalização utilizados por vários pesquisadores. A supersaturação de sistemas cristalinos foi tratada no Item 3.2. No Item 3.3, descreveram-se as estruturas e os sistemas cristalinos existentes na literatura. Os conceitos de nucleação (Item 3.4), bem como, a definição e equações que regem a ciência da nucleação foram mostrados nos Itens: 3.4.1 – nucleação primária, 3.4.1.1 – nucleação homogênea, 3.4.1.2 – nucleação heterogênea e 3.4.2 – nucleação secundária. A taxa de crescimento dos cristais foi discutida no item 3.5, assim como as principais equações usadas para quantificar à mesma. Os itens 3.6 e 3.7 trataram da distribuição de tamanho dos cristais e da modelagem matemática de cristalizadores batelada, respectivamente. A cristalização de diversos ácidos foi mencionada no Item 3.8. O último item deste capítulo descreveu os principais cristalizadores utilizados nas indústrias químicas.

Nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos, diversas substâncias são comercializadas na forma cristalina, como: acetato de sódio, ácido salicílico, ácido cítrico, sacarose e outros produtos. Esses compostos são fabricados em sistemas que operam em batelada, de forma semicontínua ou contínua. Nos processos de cristalização contínuos, busca-se a obtenção de partículas uniformes em forma, teor de umidade e pureza.

A distribuição de tamanho de cristais e a pureza são os principais índices de qualidade dos cristais (TADAYON *et al.*, 2002). Muitos fatores afetam essas propriedades, como a fluidodinâmica da suspensão de cristais e a existência de impurezas (NÝVLT *et al.*, 2001).

Produtos com pureza alta (como 99,9%) podem ser produzidos por cristalização, sendo considerada uma etapa de polimento (acabamento) de um processo de purificação (HARRISON e*t al*., 2003).

3.1 – Métodos de Cristalização

A cristalização é uma operação unitária muito importante que envolve a separação de uma fase sólida a partir de um sistema em fase líquida. Essa operação é realizada em, aproximadamente, 70% dos sólidos produzidos pelas indústrias de processos químicos e farmacêuticos (HASH e OKORAFOR, 2008). O produto gerado deve ser adequado nos requisitos de pureza, composição, granulometria e propriedades de armazenamento ou para uma utilização subsequente. A cristalização pode ser aplicada com diferentes finalidades, como: separação de um produto de uma solução remanescente, purificação de um produto e também na produção de cristais com propriedades especificadas (NÝVLT *et al.*, 2001).

Em processos de cristalização, as variáveis relevantes para a qualidade do produto são: intensidade de agitação ou vibração, temperatura de operação e supersaturação, além da população de sementes no caso de cristalização em batelada com semeadura (BESSA, 2001 e MORAIS, 2007). Etapas de lavagem após filtração ou centrifugação também são importantes no aumento de rendimento da produção (PEREIRA, 1997). A Tabela 3.1 mostra os possíveis modos de realizar a operação de cristalização na indústria.

Tabela 3.1 – Possíveis modos de cristalização (TAVARE, 1991 e NÝVLT *et al.*, 2001).

Processos	Modo de operação
Contínuo	- Regime permanente - Evaporação e resfriamento simultâneos
Semicontínuo	- Remoção do produto por bateladas: alimentação contínua com descarga ao obter o tamanho desejado do cristal
Bateladas (com ou sem sementes)	- Resfriamento natural - Resfriamento programado - Evaporação de solvente

A cristalização contínua geralmente é realizada para uma produção superior a 50 $kg.h^{-1}$. A cristalização por bateladas pode ser projetada para qualquer escala. A cristalização batelada é mais adequada para casos onde o crescimento dos cristais é mais lento (NÝVLT *et al.*, 2001).

Em processos contínuos de cristalização, conseguem-se custos de operação mais baixos, menores demandas de operadores, classificação uniforme do produto, etapas de filtração e lavagem dos cristais mais efetivas e menores requisitos de área física (MULLIN, 2001).

Como desvantagens dos cristalizadores que operam de forma contínua, pode-se citar: formação de incrustações em superfícies de troca de calor e na superfície livre do meio de cristalização. Os cristalizadores não operam continuamente por um período ilimitado: o tempo de funcionamento entre as limpezas normalmente está entre 200 e 2.000 h (NÝVLT *et al.*, 2001).

Os cristalizadores batelada são mais simples, os operadores não precisam ser muito especializados e os custos de manutenção são mais baixos (NÝVLT *et al.*, 2001). Entretanto, a qualidade do produto não é facilmente reprodutível, existe maior demanda na mão-de-obra e maior necessidade de área física.

3.2 – Supersaturação de Soluções

O número de colisões de unidades elementares, como íons e moléculas, com superfícies dos cristais depende do número de unidades por unidade de volume da fase fluida (MERSMANN, 2001), conforme mostra a Equação (3.1).

$$\frac{\text{nº de unidades}}{\text{volume da fase fluida}} = \frac{nN_A}{V} = CN_A \tag{3.1}$$

onde n é a quantidade da espécie química (mol), C é a concentração molar (mol.L^{-1} ou kmol.m^{-3}) e N_A é o número de Avogadro. Logo, por razões de praticidade, a concentração mássica c é frequentemente usada, como apresentado na Equação (3.2).

$$c = CM\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\cdot\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\right] ou \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} = \frac{\text{g}}{\text{L}}\right] \tag{3.2}$$

onde: M é a massa molecular da espécie química em estudo.

Se uma fase fluida tem mais unidades que $(C^* \cdot N_A)$, esta solução está supersaturada. Os processos de cristalização ocorrem somente em situações de supersaturação, e a taxa de cristalização é função do grau de supersaturação. De acordo com MERSMANN (2001), a supersaturação é definida usualmente conforme apresentado na Equação (3.3):

$$\Delta C = C - C^* \tag{3.3}$$

Ou, como supersaturação relativa (*S*), como mostra a Equação (3.4):

$$S = \frac{C}{C^*} \tag{3.4}$$

sendo que: C é a concentração da solução no sistema na condição de supersaturação e C^* é a concentração da solução na condição de saturação à temperatura do sistema, em kg de ácido cítrico anidro/100 kg de água.

A Tabela 3.2 apresenta algumas formas de se correlacionar a variável supersaturação para substâncias ionizáveis nos processos de cristalização existentes nas indústrias químicas.

Tabela 3.2 – Definições de supersaturação (MERSMANN, 2001).

	$A_xB_y \rightleftharpoons xA^{z+} + yB^{z-}$
Produto de solubilidade	
com atividade	$K_a = (a_A^*)^x (a_B^*)^y = (\gamma_A y_A^*)^x (\gamma_B y_B^*)^y$
com concentração	$K_c = (C_A^*)^x (C_B^*)^y$
Solubilidade para eletrólitos binários	$C^* = \left(\frac{K_c}{x^x y^y} \right)^{1/(x+y)}$
Supersaturação	$S_a = \left(\frac{(a_A)^x (a_B)^y}{K_a} \right)^{1/(x+y)}$
	$S = \left(\frac{(C_A)^x (C_B)^y}{K_c} \right)^{1/(x+y)}$
	$S = \frac{C}{C^*} = \frac{\sqrt{C_A C_B}}{\sqrt{K_c}}$

A supersaturação, segundo NÝVLT *et al.* (2001), é a variável mais importante em um processo de cristalização. Alguns pesquisadores, como BESSA (2001) e Morais (2007), definem a condição de supersaturação como sendo a relação entre a temperatura de saturação pela temperatura de operação (T_{sat}/T_{op}).

3.3 – Estruturas e Sistemas Cristalinos

Um cristal é uma configuração muito organizada de átomos, ou de moléculas ou de íons dispostos em redes espaciais tridimensionais (FOUST *et al.*, 1982; MERSMANN, 2001).

Os cristais diferem dos sólidos amorfos por terem uma estrutura altamente organizada resultante de forças de atração. A rede cristalina de um cristal ideal é formada de células elementares cujos cantos ou superfícies planas e centros espaciais tem componentes organizadas para formar estruturas que são completamente regulares. A célula elementar determina um sistema de coordenadas com eixos x, y e z e ângulos α, β e γ. Os cristais de diferentes substâncias variam suas dimensões a, b e c e a amplitude dos ângulos (MERSMANN, 2001), conforme apresentado na Figura 3.1.

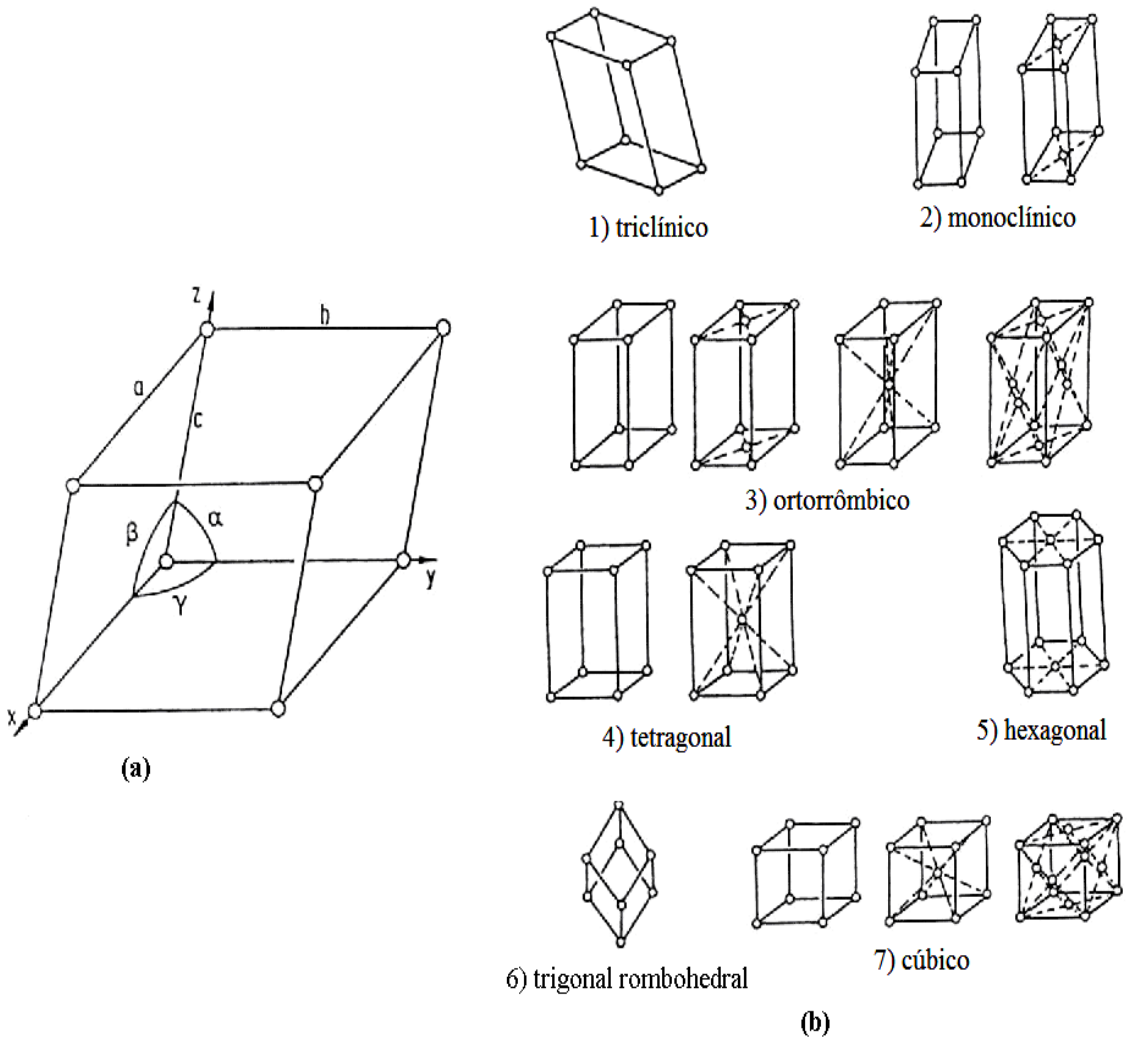


Figura 3.1 – (a) Célula elementar e (b) Sistemas cristalinos (MERSMANN, 2001).

Na Tabela 3.3 são apresentados os sete sistemas cristalinos juntamente com suas dimensões relativas e seus ângulos.

Tabela 3.3 – Sistema cristalinos (MERSMANN, 2001).

Sistema cristalino	Dimensão relativa	Ângulos do eixo
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^o ; \gamma = 120^o$
Trigonal rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$

Quando um cristal cresce sem o impedimento de outros cristais ou de outros sólidos, a sua forma poliédrica pode manter-se fixa. É o que se chama um cristal invariante. Num destes cristais, uma única dimensão pode ser usada para caracterizar o volume, a área superficial total, ou outros parâmetros, como a área superficial por unidade de volume. Mais freqüentemente, porém, mesmo num ambiente sem obstáculos, a existência de potenciais não-homogêneos provoca o crescimento mais rápido do cristal numa dimensão do que em outra, o que causa elongações e distorções (FOUST *et al.*, 1982).

Nos processos industriais de cristalização, o crescimento de cristais sem o impedimento de outros sólidos é uma exceção rara. Os cristais se aglomeram, as impurezas são ocluídas nas superfícies de crescimento. A nucleação ocorre não só na solução, mas também sobre as superfícies cristalinas, e os cristais são fragmentados pelos rotores das bombas e pela agitação (FOUST *et al.*, 1982). O resultado líquido é o de que todos estes fatores concorrem para a formação do hábito do cristal. Este hábito tem grande importância para os operadores da cristalização, pois afeta a pureza do produto, a sua aparência, a tendência a formar torrões ou a pulverizar-se e influencia a aceitação dos consumidores.

O hábito dos cristais é fortemente afetado pelo grau de supersaturação, pela intensidade da agitação, pela densidade de população e pelas dimensões dos cristais nas vizinhanças durante o processo e pela pureza da solução. Então, a seleção e o projeto detalhado do cristalizador são importantes não apenas pela economia e operacionalidade, mas também pela sua influência sobre o hábito cristalino, sobre a distribuição de dimensões do cristal e sobre a colocação mercantil do produto (FOUST *et al.*, 1982).

3.4 – Nucleação

Cristais são gerados quando núcleos são formados e então crescem. O processo cinético de nucleação e crescimento dos cristais requer um meio supersaturado

(MERSMANN, 2001; MULLIN, 2001). Para o desenvolvimento dos cristais na solução, deve existir um número de corpos sólidos minúsculos, embriões, núcleos ou sementes que funcionará como precursor da cristalização. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida artificialmente por agitação, choque mecânico, fricção e pressões extremas aplicadas em soluções e materiais fundidos (MULLIN, 2001).

A nucleação pode ser dividida em dois diferentes tipos (NÝVLT *et al.*, 2001; JONES, 2002):

1) Nucleação primária: nucleação sem material cristalino. Esta nucleação pode ocorrer de dois modos:

- Nucleação homogênea (nucleação espontânea de uma solução supersaturada límpida);
- Nucleação heterogênea (induzida por partículas estranhas).

2) Nucleação secundária: induzida pela presença de cristais na solução. Este tipo de nucleação pode ser originado por:

- Contato (com outros cristais ou partes do cristalizador);
- Cisalhamento (devido ao escoamento do fluido);
- Fratura (causada por impacto da partícula);
- Atrito (impacto da partícula ou escoamento do fluido);
- Quebra (ruptura da partícula).

Os dois tipos de nucleação (primária e secundária) são ilustrados na Figura 3.2, juntamente com os mecanismos geradores das mesmas.

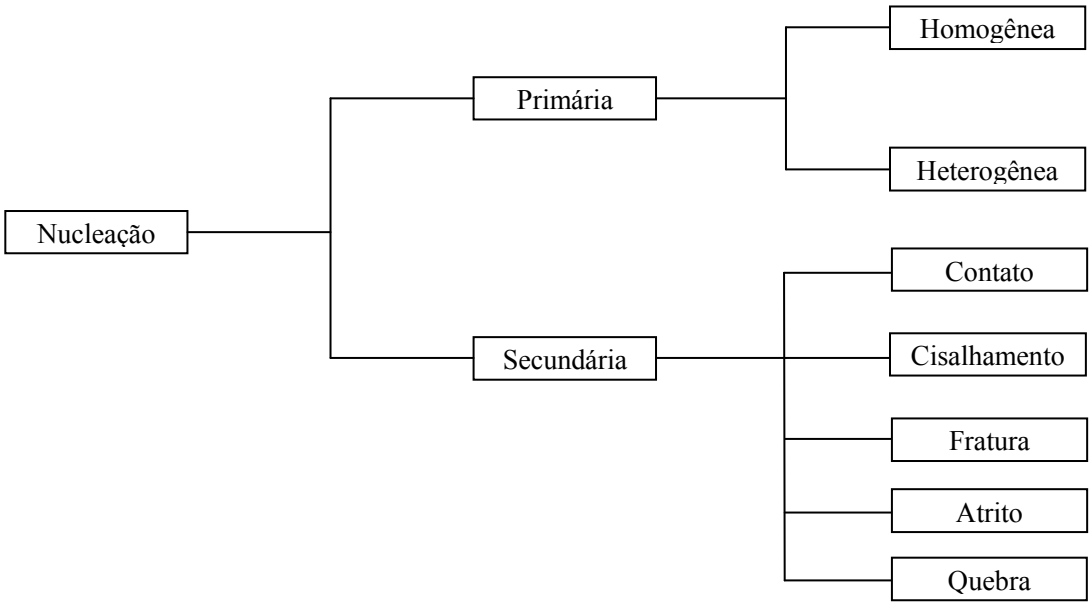


Figura 3.2 – Modos e mecanismos de nucleação (adaptado de MERSMANN, 2001 e JONES, 2002).

A Figura 3.3 ilustra a influência da supersaturação nos vários tipos de nucleação em um diagrama da 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 & ROSSEAU, 1987). O seguimento $\overline{CD}$ representa uma evaporação isotérmica (MORAIS, 2007).

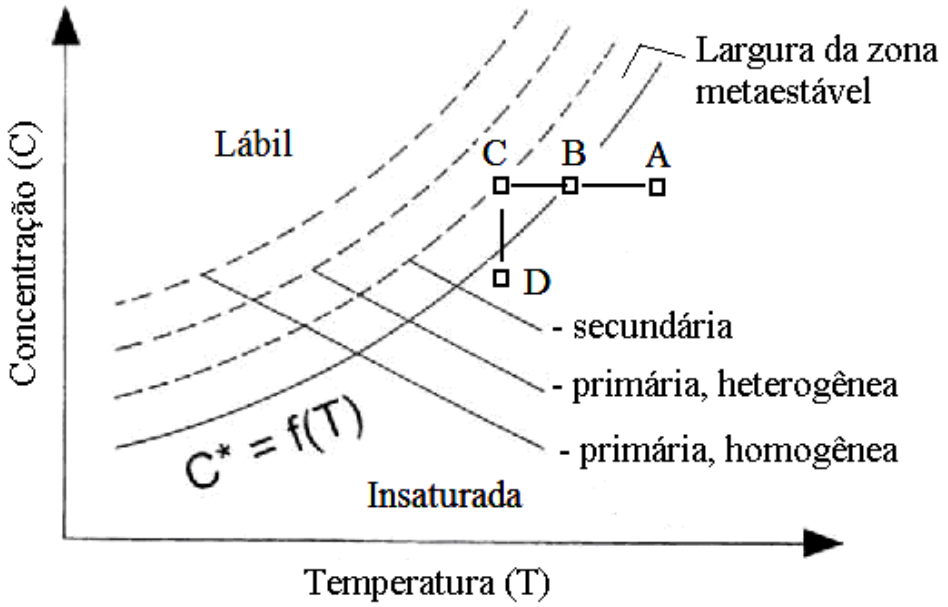


Figura 3.3 – Supersaturação metaestável em função da temperatura para vários tipos de nucleação (adaptado de MERSMANN, 2001 e GIULIETTI *et al.*, 2001).

Em cristalizadores industriais e semicomerciais, frequentemente tem se observado a geração de cristais pequenos na solução, mesmo em baixas supersaturações (MERSMANN, 2001).

3.4.1 – Nucleação Primária

Nucleação primária é a forma clássica de nucleação. Ocorre principalmente quando se têm sistemas com níveis altos de supersaturação e, conseqüentemente, é a que prevalece na precipitação, e em soluções muito puras. Este modo de nucleação é dividido em: *homogênea*, a qual ocorre de forma espontânea a partir de uma solução límpida e *heterogênea*, que ocorre na presença de partículas em suspensão (pó, colóides) ou em superfícies sólidas como as paredes do cristalizador (NÝVLT *et al.*, 2001; JONES, 2002).

3.4.1.1 – Nucleação Homogênea

O processo de nucleação homogênea é determinado pela formação de núcleos estáveis em uma solução com uma certa supersaturação (NÝVLT *et al.*, 2001; JONES, 2002). A solubilidade de partículas muito pequenas depende de seu tamanho L (NÝVLT *et al.*, 2001), conforme a Equação (3.5).

$$\ln \frac{C_L}{C^*} = \frac{4\nu\sigma_{sl}M}{RT\rho_c L} \tag{3.5}$$

sendo que: C_L e C^* representam a solubilidade de cristais muito pequenos de tamanho L e de cristais muito grandes, respectivamente; σ_{sl} é a energia específica de superfície na interface cristal-líquido; ν é o número de íons dissociados de uma molécula; M é a massa molecular; R é a constante dos gases; T é a temperatura do sistema e ρ_c é a densidade do cristal.

De acordo com a teoria clássica da nucleação, minúsculos grupos de partículas denominados *clusters* são formados na solução da seguinte forma (MULLIN, 2001; NÝVLT *et al.*, 2001):

$$A + A \rightleftharpoons A_2$$
$$A_2 + A \rightleftharpoons A_3$$
$$A_{n-1} + A \rightleftharpoons A_n \text{ (}cluster\text{ crítico)}$$

em que A são as unidades elementares de formação dos cristais. Quando os *clusters* atingem um tamanho crítico L, as forças atrativas prevalecem sobre a ação de partículas próximas, presentes na solução, e o núcleo permanece estável e continua a crescer, transformando-se em um cristal. A taxa de nucleação pode ser escrita pela Equação (3.6).

$$N_N = k' \exp\left(\frac{-\Delta G^x}{k_B T}\right) \tag{3.6}$$

onde: N_N é o número de núcleos gerados em um intervalo de tempo unitário, em uma quantidade de solução que contém uma quantidade unitária de solvente, k' é a constante da

taxa de nucleação cristalina, k_B é a constante de Boltzmann, ΔG^x é a variação da energia livre de Gibbs na nucleação e T é a temperatura do sistema.

A variação da energia livre de Gibbs que acompanha a formação de uma nova partícula de tamanho L pode ser descrita pela Equação (3.7):

$$\Delta G = -\frac{\alpha L^3 \Delta\mu}{V} + \beta L^2 \sigma_{sl} \tag{3.7}$$

em que $\Delta\mu$ representa a variação do potencial químico que acompanha a transferência de uma partícula do líquido à fase sólida, V é o volume molecular e α e β são, respectivamente, os fatores de forma de volume e de superfície. O primeiro termo do lado direito da equação representa a variação da energia livre de Gibbs com a formação volumétrica da partícula; o segundo termo corresponde à formação da superfície da fase sólida. A dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho do *cluster* passa por um máximo, conforme apresentado na Figura 3.4, que corresponde ao tamanho do núcleo crítico L^x.

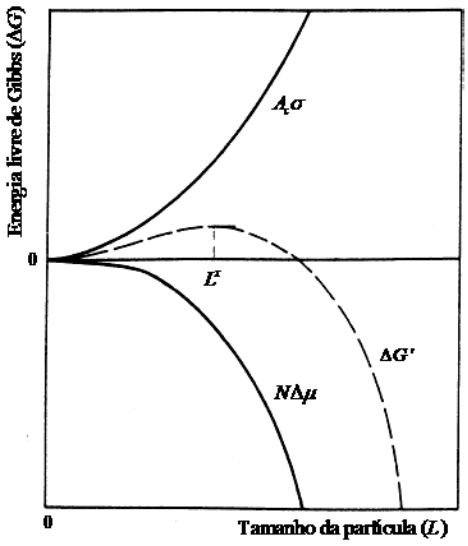


Figura 3.4 – Dependência da energia livre de Gibbs com o tamanho da partícula (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

Da condição $\partial\Delta G / \partial L = 0$, obtém-se a variação da energia livre de Gibbs da formação do núcleo crítico e pode-se obter a relação final para a taxa de nucleação, conforme apresentado na Equação (3.8):

$$N_{N\,hom} = k'_{hom} \exp\left[-\frac{4\beta^3 \sigma_{sl}^3 V^2}{27\alpha^2 (k_B T)^3 \nu^2 \ln^2(S)} \right] \tag{3.8}$$

onde: $N_{N\,hom}$ é a taxa de nucleação homogênea, k'_{hom} é a constante da taxa de nucleação homogênea, α e β são, respectivamente, os fatores de forma de volume e de superfície, σ_{sl} é a energia específica de superfície na interface cristal-líquido, V é o volume molecular, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, ν é o número de íons dissociados de uma molécula e S é a supersaturação.

De acordo com a Equação (3.7) de Becker-Doring, um rápido aumento da taxa de nucleação pode ser esperado se a supersaturação exceder um certo limite. A linearização de dados de nucleação pode ser realizada plotando-se $\log N_N$ contra $1/\log^2(S)$ (NÝVLT *et al.*, 2001).

Outra relação muito utilizada para correlações de dados de nucleação, que pode ser derivada da equação de Becker-Doring, é a chamada *lei das potências*, apresentada pela Equação (3.9):

$$N_N = k' \Delta C^n \tag{3.9}$$

sendo: N_N a taxa de nucleação, k' constante da taxa de nucleação, ΔC supersaturação e n expoente cinético da nucleação.

De acordo com essa relação, a linearização de dados de nucleação pode ser feita plotando-se $\log N_N$ contra S. A inclinação da reta resultante é igual à ordem da nucleação (n), que está conectada ao número de partículas que formam o núcleo crítico (N^x), o qual é mostrado pela Equação (3.10):

$$N^x = \frac{nC^*}{\Delta \bar{C}} \tag{3.10}$$

onde: $\Delta \bar{C}$ é a supersaturação média durante a realização da nucleação e C^* é a concentração de saturação ou solubilidade.

3.4.1.2 – Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea é induzida por núcleos estranhos ou superfícies em contato com a solução e que torna significativos a baixos níveis de supersaturação (JONES, 2002). Entretanto, é difícil distinguir entre nucleação homogênea e heterogênea. Em analogia com a nucleação homogênea, a nucleação heterogênea pode ser descrita conforme a Equação (3.11):

$$N_{N\,het} = k_{het}^{'} \exp\left[-\frac{4\beta^3 \sigma_{sl}^3 \nu^2 \Phi(\Theta)}{27\alpha^2 (kT)^3 \nu^2 \ln^2(S)} \right] \tag{3.11}$$

onde: $N_{N\,het}$ é a taxa de nucleação heterogênea, $k_{het}^{'}$ é a constante da taxa de nucleação heterogênea, α e β são, respectivamente, os fatores de forma de volume e de superfície, σ_{sl} é a energia específica de superfície na interface cristal-líquido, V é o volume molecular, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, ν é o número de íons dissociados de uma molécula, S é a supersaturação e $\Phi(\Theta)$ representa a diminuição da energia livre de Gibbs devido à fase sólida estranha.

Infelizmente, ambos os parâmetros da nucleação primária ($k_{hom}^{'}$ e $k_{het}^{'}$) não podem ser preditos *a priori*. Na prática, a taxa de nucleação deve ser medida e correlacionada empiricamente para cada sistema (JONES, 2002).

3.4.2 – Nucleação Secundária

Uma análise da importância dos modelos clássicos de nucleação para a descrição da cinética da nucleação em cristalizadores industriais pode levar às seguintes conclusões: uma supersaturação muito elevada é necessária para romper a barreira energética da nucleação homogênea, supersaturação esta jamais utilizada em cristalizadores industriais, pelo menos para substâncias solúveis (NÝVLT *et al.*, 2001).

A nucleação heterogênea requer supersaturações menores, mas ainda muito elevadas para garantir um crescimento cristalino regular. O atrito e a quebra de cristais, devido a colisões com o agitador e as paredes do cristalizador, podem ser considerados fontes de formação de novos cristais. Esses efeitos existem em suspensões densas, mas certamente não são a fonte principal de formação de novos cristais. O efeito incontestável da superfície

cristalina na nucleação serve como uma explicação satisfatória para o fato de a nucleação ocorrer em cristalizadores industriais, sendo observado mesmo em supersaturações baixas, permitindo, simultaneamente, o crescimento regular dos cristais (NÝVLT *et al.*, 2001).

Diversos mecanismos de nucleação secundária são conhecidos e, provavelmente, atuam simultaneamente. Esses mecanismos podem ser subdivididos em três classes, conforme NÝVLT *et al.* (1985) e NÝVLT *et al.* (2001):

1) Nucleação secundária aparente;
2) Nucleação na camada intermediária;
3) Nucleação por contato.

Apesar de não existir uma delimitação clara dessas classes, as concepções dos modelos que as descrevem são muito diferentes, necessitando, por isso, ser tratadas separadamente.

1) Nucleação secundária aparente

Nesse tipo de nucleação, os núcleos (sementes) são introduzidos na solução, isto é, a nucleação inicial ocorre ao submergir um pequeno cristal na solução supersaturada (NÝVLT *et al.*, 1985). Na superfície desse cristal há microcristais, aderidos por forças eletrostáticas ou capilares, geradas pelo atrito dos cristais, pela secagem de licor-mãe etc.; após submersão do cristal na solução, eles começam a se soltar da superfície aderida, servindo de núcleos de crescimento. Esse tipo de nucleação secundária pode ocorrer na cristalização em batelada semeada.

A desintegração de policristais também pode contribuir para a formação de novos núcleos cristalinos. Em particular, cristais que cresceram irregularmente em altas supersaturações podem formar agregados policristalinos e estes, por sua vez, podem, em soluções agitadas, se desintegrar em pequenos pedaços, também gerando novos núcleos de crescimento. Nessas condições, esse mecanismo de nucleação não é muito importante, é mais provável ocorrer a nucleação por colisões (NÝVLT *et al.*, 2001).

2) Nucleação por contato

Na nucleação por contato, os núcleos são gerados na fase sólida por macroatrito ou por microabrasão. O macroatrito pode ocorrer em suspensões com forte turbulência, levando à

criação de frações cristalinas de tamanhos comparáveis aos já presentes (KHAMBATY & LARSON, 1978). A microabrasão produz cristais finos, comparáveis em tamanho aos núcleos críticos, ocorrentes na superfície ou nos vértices dos cristais-mãe, que crescem gradativamente (NÝVLT *et al.*, 1985).

Em supersaturações elevadas, podem-se formar dendritos na superfície do cristal, devido a forças hidrodinâmicas ou dissolução da parte basal do dendrito (na qual a supersaturação é menor) que pode se soltar, conforme Figura 3.5. Como no caso precedente, esse mecanismo parece não ser muito importante.

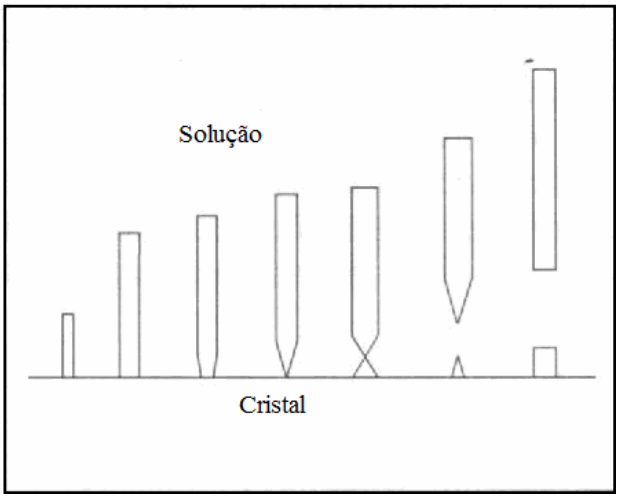


Figura 3.5 – Geração de dendritos (NÝVLT *et al.*, 2001).

Com relação ao mecanismo de cisalhamento do fluido, a solução escoando sobre o cristal pode criar uma tensão de cisalhamento capaz de soltar blocos de partículas ou mesmo microcristais comparáveis ao núcleo crítico. Forças hidrodinâmicas atuando perpendicularmente à superfície do cristal, cujos gradientes diminuem com a distância de aproximação de dois cristais próximos, são eficientes e um contato direto das partículas não é necessário para a geração dos núcleos. A velocidade de nucleação aumenta fortemente com a supersaturação, o que pode ser explicado pelo efeito de Ostwald-Freundlich (efeito do tamanho da partícula em sua solubilidade).

O caso da nucleação por contato baseia-se no fato de que a superfície do cristal não é completamente lisa e contém inúmeras imperfeições (chamadas “montes e vales” microscópicos), de diversos tamanhos, que vão do núcleo crítico aos visíveis a olho nu. O impacto de um outro corpo sólido nessa superfície atua em uma área superficial muito menor

do que no caso de uma face lisa; tais forças podem quebrar esses pequenos montes e os microcristais poderão agir como núcleos cristalinos.

3) Nucleação na camada intermediária

Nesse tipo de nucleação, núcleos são gerados na camada líquida aderida à superfície do cristal. Os mecanismos de nucleação na interface cristal-solução podem ser subdivididos nos seguintes grupos (NÝVLT *et al.*, 2001):

- Nucleação vegetativa: baseia-se no modelo que explica que, próximo à superfície do cristal, formam-se *clusters* ou blocos, mais ou menos orientados, que podem ser facilmente removidos para a solução, gerando novos núcleos cristalinos;
- Força apresentada pela superfície do cristal: causa mudança na estrutura da solução aderida, por exemplo, a estrutura das moléculas da água pode mudar levando a uma diminuição da solubilidade do soluto e a uma supersaturação local maior nas vizinhanças do cristal, o que explica o efeito da fase sólida na nucleação. Os modelos que descrevem esse modo de nucleação secundária estão em analogia como os de nucleação heterogênea;
- Mecanismo do gradiente de impureza: pode ser efetivo em casos no qual um aditivo solúvel é incorporado ao retículo cristalino. Concentrações relativas de tais substâncias próximas à superfície do cristal são menores que aquelas no seio da solução e se o aditivo retarda a nucleação, as condições próximas à superfície do cristal favorecerão o surgimento de novos núcleos cristalinos.

Esses contatos ocorrem em cristalizadores industriais de forma desordenada, em suspensões cristalinas e, basicamente, de três diferentes formas: contato entre cristal-agitador, contato entre cristal-paredes do cristalizador e contato cristal-cristal. Pelo fato de os cristais em movimento colidirem com outros corpos sólidos, esse tipo de nucleação é freqüentemente chamado de nucleação de colisão. É difícil distinguir a nucleação de colisão em suspensões do cisalhamento do fluido nos *clusters* da camada intermediária.

Uma dependência significativa da supersaturação é causada pelo pequeno tamanho das partículas desprendidas; princípio da sobrevivência (permanência) tem aqui um importante papel, se estabelece que permanecem somente aquelas partículas que são maiores que as correspondentes ao núcleo crítico em uma dada supersaturação. A taxa ou a velocidade

de nucleação secundária é proporcional à energia dissipada em uma quantidade unitária de suspensão. A frequência e a energia das colisões dependem da intensidade de agitação, sendo, então, possível explicar semiquantitativamente o efeito das condições hidrodinâmicas na nucleação por colisões.

A Figura 3.6 apresenta a estrutura geral dos modelos aplicados na cristalização. O balanço de população de cristais se relaciona com as cinéticas de quebra, aglomeração, nucleação e crescimento dos cristais. O balanço fornece dados de distribuição de tamanho dos cristais, ou seja, de distribuição de área e massa (DAVID *et al.*, 1991b).

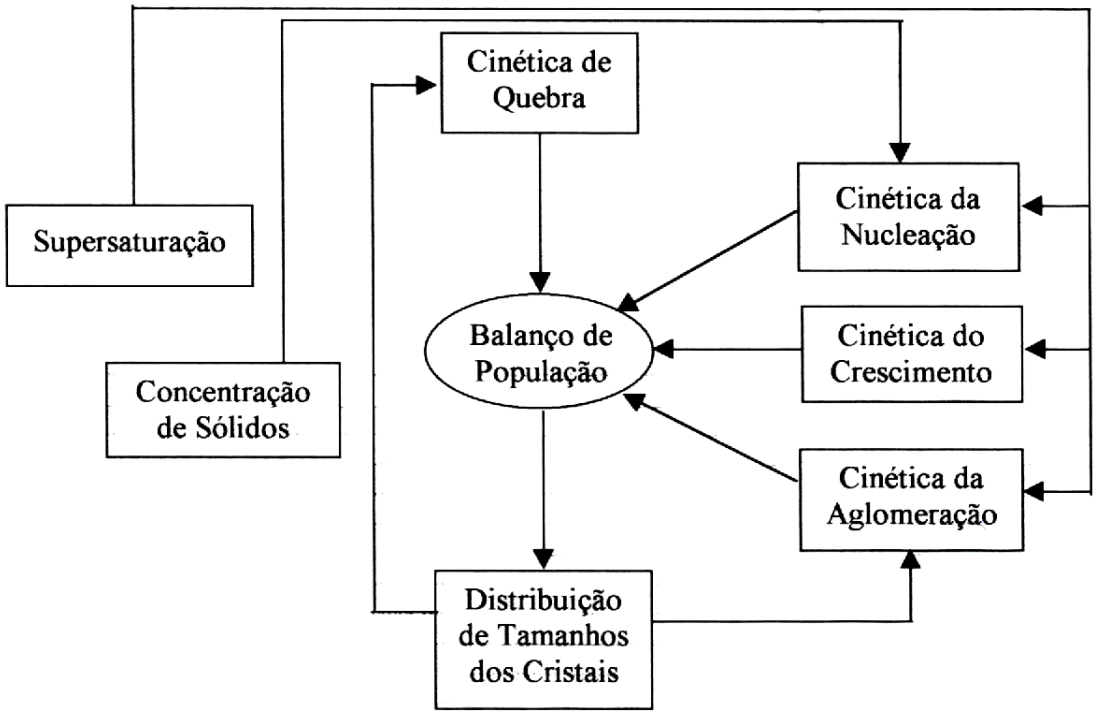


Figura 3.6 – Relação entre as cinéticas de aglomeração, nucleação, crescimento, quebra e o balanço de população (BESSA, 2001).

Há outras maneiras de se obter os valores de dimensão característica, área superficial e massa dos cristais (BESSA, 2001). Segundo NÝVLT *et al.* (2001), existem diversas possibilidades para se calcular a taxa de nucleação:

1) Se as partículas são geradas por colisões dos cristais com paredes ou agitador, então a taxa de nucleação depende do número de cristais, isto é, do momento de ordem zero μ_0 da distribuição de tamanhos:

$$\mu_0 = \int_0^\infty n(L)dL = N_c \tag{3.12}$$

sendo que: $n(L)$ é a densidade populacional dos cristais e N_c o número de cristais.

2) Quando se considera o desprendimento de um *cluster* do cristal, então, o local mais exposto do cristal são suas bordas e, portanto, os comprimentos das arestas do cristal devem ser decisivos, sendo eles dependentes do momento de primeira ordem da distribuição de tamanhos (μ_1):

$$\mu_1 = \int_0^\infty n(L)LdL = L_c \tag{3.13}$$

onde: L é o tamanho do cristal e L_c a dimensão característica do cristal.

Podendo-se esperar uma proporcionalidade com o tamanho médio dos cristais, ou seja, $L_m \approx m_c^{1/3}$.

3) O microatrito ou o cisalhamento do fluido depende do número de imperfeições da superfície do cristal ou do número de *clusters* na camada de absorção, isto é, em ambos os casos da superfície do cristal ou do momento de segunda ordem da distribuição de tamanhos (μ_2):

$$\mu_2 = \int_0^\infty n(L)L^2dL = a_s / \beta \tag{3.14}$$

sendo que: a_s é a área superficial do cristal e β é o fator de forma de área superficial.

4) A energia de impacto depende da massa dos cristais ou da concentração mássica da suspensão, isto é, do momento de terceira ordem da distribuição de tamanhos (μ_3):

$$\mu_3 = \int_0^\infty n(L)L^3dL = m_c / \alpha\rho_c \tag{3.15}$$

onde: m_c é a massa do cristal, α o fator de forma volumétrico e ρ_c a densidade do cristal.

O momento (μ_3) é o mais freqüentemente utilizado.

Alguns autores consideram que a velocidade de nucleação deve ser proporcional ao momento de quarta ordem da distribuição de tamanhos, pois somente os cristais maiores contribuem com suas colisões para a nucleação, enquanto que os cristais menores tendem a seguir as linhas de corrente do escoamento da solução, não interagindo entre si. Em um cristalizador contínuo não semeado é impossível distinguir o efeito dos momentos individuais da distribuição de tamanhos, isto é, que a velocidade de nucleação secundária pode ser expressa por uma potência de qualquer dos momentos da distribuição de tamanhos, de forma satisfatória (NÝVLT *et al.*, 2001).

O efeito da supersaturação na nucleação secundária pode ser explicado de diversas maneiras (NÝVLT *et al.*, 2001):

- As microrrugosidades das sementes aumentam com a supersaturação, aumentando a probabilidade de os *clusters* se soltarem em uma colisão.
- O número de núcleos que permanecem em altas supersaturações aumenta, pois o tamanho crítico do núcleo é, aproximadamente, inversamente proporcional a S.
- A camada adjacente à superfície dos cristais torna-se mais espessa a supersaturações mais elevadas e contém um maior número de *clusters* que são em média, maiores, de forma que a probabilidade de um *cluster* poder permanecer também aumenta.

A velocidade de nucleação secundária é significativamente afetada pela intensidade de agitação, expressa, por exemplo, pela velocidade de rotação do agitador. Devido a um aumento da intensidade de agitação, as interações mútuas entre os cristais tornam-se mais freqüentes, também sendo válido para os contatos cristal-agitador e cristal-paredes do cristalizador. Em diversos casos, encontrou-se uma dependência entre a velocidade de rotação do agitador e a velocidade de nucleação secundária, com expoentes de 2 a 4 (NÝVLT *et al.*, 2001).

Como o estado atual do conhecimento da nucleação secundária não conduz a uma descrição quantitativa do processo e as equações, mesmo as elaboradas com base em concepções de modelos teóricos, requerem o conhecimento de parâmetros empíricos ajustáveis e os dados experimentais são usualmente tratados por uma equação empírica da lei das potências, conforme mostrado pela Equação (3.16):

$$N_N = k' \Delta C^n \mu_i^c \tag{3.16}$$

A constante da taxa k' depende das condições hidrodinâmicas (velocidade de rotação, tipo, tamanho e material do agitador, velocidade tangencial do agitador, número de Reynolds e da energia dissipada), da concentração de impurezas, da temperatura e de outros parâmetros. Devido ao fato de a supersaturação ser normalmente pequena e à dificuldade em medi-la, em geral, utiliza-se em seu lugar a taxa de crescimento cristalino G. Assim, a cinética de nucleação pode ser escrita como apresentado pela Equação (3.17):

$$N_N = k' \varepsilon^h G^i m_c^c \tag{3.17}$$

Os valores dos expoentes individuais variam da seguinte forma: $0 \le h \le 1,3$; $0,5 \le i \le 3$ e $0 \le c \le 2$ (NÝVLT *et al.*, 2001).

A taxa de nucleação secundária pode ser avaliada a partir de experimentos-modelo de cristalização, utilizando o chamado cristalizador MSMPR (Mixed Suspension, Mixed Product Removal – Suspensão Misturada com Remoção de Produto Misturado).

A semeadura de soluções supersaturadas deve ser mencionada em conexão com a nucleação secundária. Dados de literatura relacionados com esse tema são bastante escassos. É necessário, por exemplo, verificar a eficiência das sementes, a relação entre a atividade dos materiais das sementes individuais e seus parâmetros estruturais. A semeadura contínua pode contribuir significativamente para a viabilização de importantes processos industriais (cristalização contínua do açúcar). É necessário estudar a dependência do número de cristais do produto com o número de cristais de sementes. Embora esse problema seja trivial do ponto de vista da teoria, podem ser encontrados desvios significativos da teoria em cristalizadores industriais, devido à nucleação secundária, dissolução ou recristalização das sementes em condições não-homogêneas de temperatura no cristalizador (NÝVLT *et al.*, 2001).

A relação teórica é reportada pela Equação (3.18):

$$\frac{m_c}{m_{co}} = \left(\frac{L}{L_o} \right)^3 \tag{3.18}$$

É válida para cristais monodispersos, em que: m_c é a massa do cristal, m_{co} a massa da semente, L o tamanho do cristal e L_o o tamanho da semente, e pode ser aplicada somente como uma primeira aproximação para cálculos em engenharia química.

3.5 – Taxa de Crescimento de Cristais

De acordo com JONES (2002), o crescimento de cristais é um processo de difusão e de integração de substâncias no qual ocorre a modificação das superfícies dos sólidos. A Figura 3.7 ilustra este processo.

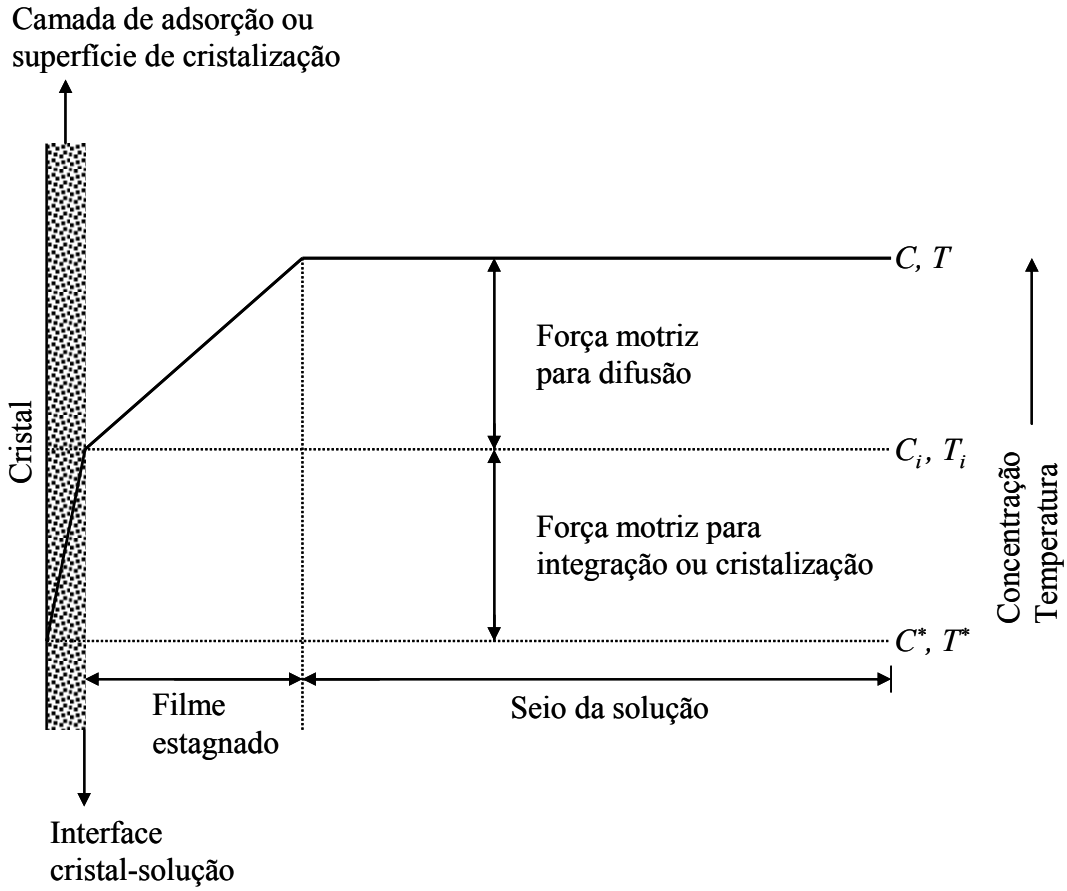


Figura 3.7 – Perfis de concentração e de temperatura para crescimento dos cristais em uma solução supersaturada (adaptado de JONES, 2002 e MULLIN, 2001).

No processo apresentado na Figura 3.7, moléculas ou íons do soluto alcançam as faces de crescimento do cristal por difusão através da fase líquida. Na superfície do cristal, as moléculas da espécie química integram-se na rede cristalina. É importante ressaltar que as etapas de difusão e integração ocorrerão somente em condições de supersaturação. Durante a cristalização, verifica-se pela Figura 3.7, que este processo, geralmente, é exotérmico, isto é, ocorre liberação de calor à medida que o soluto presente na solução é adsorvido na superfície de cristalização.

A taxa de crescimento de um cristal varia de uma substância química para outra, ou seja, depende das faces cristalográficas de um determinado cristal. Variações ocorrem na forma dos cristais quando as faces individuais crescem a taxas diferentes modificando o hábito do cristal (MULLIN, 2001).

O crescimento dos cristais a partir de uma solução envolve dois processos, conforme reportado em JONES (2002):

1) Transporte de massa da solução para a superfície do cristal por difusão, convecção, ou pela combinação de ambos os mecanismos;
2) Incorporação do soluto na rede cristalina através da integração na superfície.

Os métodos existentes para determinação da taxa de crescimento dos cristais se dividem em: diretos e indiretos (NÝVLT *et al.*, 2001).

1. Medidas diretas da velocidade de crescimento de cristais: a esse grupo pertencem os métodos experimentais com base na observação e nas medidas diretas realizadas em microscópio ótico. Geralmente, utiliza-se um único cristal. Os métodos mais utilizados são os seguintes:
   a) medida do tamanho do cristal, sob microscópio, no início e no final do experimento;
   b) medida utilizando microscópio de percurso (catetômetro), que permite o monitoramento direto da medida do tamanho do cristal;
   c) medida direta com o uso de micrômetro.

Há outros métodos, nos quais a velocidade linear de crescimento não é medida diretamente, mas calculada a partir da medida direta da massa ou do volume dos cristais. Os mais importantes são os seguintes:

   d) determinação da massa de um cristal. A massa do cristal pode ser quantificada antes e depois do experimento ou continuamente;
   e) método do leito fluidizado, no qual o aumento da massa de um grande número de cristais, obtido pelo escoamento de uma solução supersaturada entre eles em um leito fluidizado, é medido no início e no final do experimento.

2. Métodos indiretos: utilizam a medida de outros dados experimentais. Estes podem ser, por exemplo, a distribuição de tamanho dos cristais obtidos:

   a) em cristalizadores agitados em batelada, seguindo o aumento da massa dos cristais na suspensão;

b) em cristalizadores contínuos tipo MSMPR;

c) medida da taxa de dessupersaturação em um sistema isotérmico isolado.

Os métodos de medida do aumento da massa dos cristais em soluções agitadas ou em escoamento são particularmente importantes pelo fato de sua disposição geométrica aproximar-se daquela dos cristalizadores industriais. Entretanto, a taxa linear de crescimento dos cristais é obtida indiretamente, a partir da taxa de crescimento mássica ou volumétrica. Tendo em vista que cada face dos cristais contribui de forma diferente para o aumento da massa e que os cristais podem crescer com diferentes velocidades, essa medida representa, de certa forma, um valor médio da velocidade linear de crescimento.

A Equação (3.19) permite calcular a taxa de crescimento de cristais (G) em leito fluidizado (MULLIN, 2001; NÝVLT *et al.*, 2001).

$$G = \frac{m_{cf}^{1/3} - m_{co}^{1/3}}{(\alpha \rho_c N)^{1/3} t_c} \tag{3.19}$$

onde: m_{cf} e m_{co} representa as massas final e inicial dos cristais, respectivamente, α é o fator de forma volumétrico, ρ_c é a densidade da espécie química, N é o número de cristais e t_c o tempo de cristalização.

A taxa de crescimento dos cristais pode ser relacionada com o coeficiente de transferência de massa (K_G) pela Equação (3.20).

$$G = \frac{\beta}{3\alpha\rho_c} K_G \Delta C^g \tag{3.20}$$

onde: β é o fator de forma superficial, g é a ordem da cinética de crescimento (inclinação da curva log G em função de log ΔC).

As Equações (3.21) e (3.22) mostram como são calculados os fatores de forma volumétrico e superficial.

$$\alpha = \frac{m_c}{\rho_c L_c^3} \tag{3.21}$$

$$\beta = \frac{a_s}{L_c^2} \tag{3.22}$$

onde: a_s é a área superficial do cristal calculada pela Equação (3.23).

$$a_s = 2(L_1L_2 + L_1L_3 + L_2L_3) \tag{3.23}$$

sendo que: L_1, L_2 e L_3 são as três dimensões lineares dos cristais com forma ortorrômbica (BESSA, 2001).

A ordem da cinética de crescimento g e a constante da taxa de crescimento K_G são determinadas a partir de uma série de medidas realizadas para diferentes supersaturações pela Equação (3.24) como mostrado em NÝVLT *et al.* (2001).

$$\log G = \log\left(\frac{\beta K_G}{3\alpha\rho_c}\right) + g \log \Delta C \tag{3.24}$$

De acordo com JONES (2002), uma outra forma de calcular a taxa de crescimento dos cristais (G) é por meio da taxa de variação da dimensão característica como apresentado na Equação (3.25).

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{3.25}$$

A taxa de crescimento, segundo MERSMANN & KIND (1989) e RAWLINGS *et al.* (1993), depende da hidrodinâmica do cristalizador, da temperatura de operação, presença de sólidos suspensos (soluto não dissolvido) ou impurezas dissolvidas na solução, da velocidade relativa entre os cristais e a solução e da viscosidade da solução.

Os modelos que representam a taxa de crescimento devem ser consistentes com o balanço de população e devem ser funções contínuas do tamanho do cristal. Os modelos utilizam uma dimensão característica linear (L_c) que melhor caracterize o estado de subdivisão do cristal. O método mais utilizado relaciona a maior e a menor dimensão linear do cristal, L_1 e L_3, respectivamente (RANDOLPH & LARSON, 1988) como apresentado na Equação (3.26).

$$L_c = (L_1 \times L_3)^{1/2} \tag{3.26}$$

Uma segunda maneira de se calcular L_c seria utilizando as três dimensões lineares do cristal, L_1, L_2 e L_3, sendo L_2 a dimensão intermediária como mostra a Equação (3.27).

$$L_c = (L_1 \times L_2 \times L_3)^{1/3} \tag{3.27}$$

3.6 – Distribuição de Tamanhos de Cristais em Cristalizadores Bateladas

A modelagem matemática de cristalizadores de bateladas é mais difícil que a dos contínuos, pois quase todas as grandezas envolvidas (supersaturação, concentração da suspensão, número de cristais, tamanho dos cristais e temperatura) variam com o tempo. Por outro lado, o procedimento experimental é significativamente mais simples, o que tem levado diversos autores a procurar obter dados cinéticos a partir de experimentos em bateladas. Tal procedimento em geral é possível, mas requer o monitoramento contínuo da supersaturação durante o experimento, cuja dificuldade é significativa. O cristalizador batelada pode operar sob supersaturação constante, o que simplifica o tratamento dos dados: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento são, então, independentes do tempo (NÝVLT *et al.*, 2001).

A massa de cristais de uma quantidade unitária de suspensão é dada pela Equação (3.28) como mencionado em NÝVLT *et al.* (2001).

$$m_c = \int_0^{L_{\max}} \alpha \rho_c n(L) L^3 dL = \frac{1}{4} \alpha \rho_c n(L) L_{\max}^4 \tag{3.28}$$

Uma equação similar é válida para a massa de cristais maiores que uma abertura arbitrária de peneira *L*, de forma que é válida para a fração retida de cristais como mostrado na Equação (3.29):

$$100 - M(L) = 100 \left(\frac{L}{L_{\max}} \right)^4 \tag{3.29}$$

Ou pela Equação (3.30):

$$\ln[100 - M(L)] = (4,605 - 4 \ln L_{\max}) + 4 \ln L \tag{3.30}$$

Essa é a equação de uma reta em coordenadas $\ln[100 - M(L)]$ versus $\ln L$. Distintamente do cristalizador contínuo, aqui o produto é caracterizado pelo tamanho máximo dos cristais $L_{\max}$.

RANDOLPH & LARSON (1988) apresentam os vários tipos de função de distribuição: distribuição Normal, Gama, de Rosin-Rammler e de Gaudin-Melloy. Cada material obedece a tipos diferentes de distribuição e estudos devem ser feitos a fim de verificar a tendência do mesmo. Há casos onde o material não obedece a nenhuma destas distribuições. Assim, deve-se realizar um planejamento experimental para obtenção de modelos que melhor se ajustem aos dados experimentais (BESSA, 2001).

3.7 – Modelagem Matemática de Cristalizadores Batelada

Cristalizadores batelada agitados e de resfriamento pertencem aos equipamentos mais freqüentemente utilizados na indústria química. A produção em batelada, ou descontínua, possui diversas vantagens, como equipamentos simples, pouca demanda pela qualidade da mão-de-obra operacional, mas também possui algumas desvantagens, como maior demanda de mão-de-obra operacional e, sobretudo, baixa e irreprodutível qualidade do produto final. Essa baixa qualidade geralmente é dada pelo resfriamento rápido no início da operação, que causa uma quantidade não controlada de núcleos de cristais grande que não pode atingir uma dimensão maior durante o processamento da batelada (NÝVLT *et al.*, 2001).

O produto é, geralmente, fino, causando problemas em sua separação e lavagem; possui grande quantidade de licor-mãe impuro, inclusa e oclusa nos cristais; pode ter secagem difícil; pode apresentar problemas de empedramento na estocagem. Grandes gradientes de temperatura próximos às superfícies de resfriamento no início da operação podem conduzir a incrustações intensas. Visando obter um bom produto, com cristais grandes, é necessário proceder um resfriamento que mantenha a supersaturação dentro da zona metaestável, durante toda a corrida da batelada, ou seja, é necessário minimizar a formação de novos núcleos cristalinos (NÝVLT *et al.*, 2001).

Suponha que um cristalizador preenchido com uma solução saturada seja primeiramente semeado com uma quantidade m_{co} de cristais de tamanho L_{co} e depois resfriado, fornecendo uma massa cristalizada Δm com tamanho desejado L_{cf} segundo a Equação (3.31):

$$m_{co} = \frac{L_{co}^3}{L_{cf}^3 - L_{co}^3} \Delta m \tag{3.31}$$

Isso obviamente significa que, durante a batelada, a supersaturação permanece suficientemente baixa para evitar a formação de novos cristais. Se o processo de cristalização for operado à supersaturação constante, a supersaturação gerada pelo resfriamento deve ser instantaneamente removida pelo crescimento dos cristais, então, a taxa de supersaturação (resfriamento) instantânea deve ser proporcional à área superficial dos cristais presentes como apresentado na Equação (3.32):

$$-\dot{T}\frac{dC^*}{dT} = K_G a_c S^g \tag{3.32}$$

onde: $\dot{T}$ é taxa de resfriamento.

A taxa de crescimento dos cristais é descrita pela Equação (3.33):

$$L_c = L_{co} + G t \tag{3.33}$$

E, como o número de cristais é dado pelo número de sementes, tem-se a Equação (3.34).

$$N = \frac{m_{co}}{\alpha \rho_c L_{co}^3} \tag{3.34}$$

sendo a área superficial dada pela Equação (3.35):

$$a_s = N \beta L^2 = \frac{m_{co} \beta}{\alpha \rho_c L_{co}} \left(1 + \frac{G t}{L_{co}}\right)^2 \tag{3.35}$$

Após a substituição na Equação (3.32), obtém-se a taxa de resfriamento ($\dot{T}$) no instante *t* pela Equação (3.36).

$$-\dot{T} = \frac{3 m_{co}}{dC^*/dT} \frac{G}{L_{co}} \left(1 + \frac{G t}{L_{co}}\right)^2 \tag{3.36}$$

A integração dessa equação fornece a Equação (3.37):

$$T_o - T_t = 3\frac{Gt}{L_{co}}\frac{m_{co}}{dC^*/dT}\left[1+\frac{Gt}{L_{co}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{co}}\right)^2\right] \tag{3.37}$$

onde: T_o é a temperatura inicial ou de saturação e T_t é a temperatura no instante t, e, introduzindo uma equação análoga para T_f no tempo t_c, obtém-se a Equação (3.38):

$$\frac{T_o - T_t}{T_o - T_f} = \frac{t}{t_c}\frac{1+\frac{Gt}{L_{co}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt}{L_{co}}\right)^2}{1+\frac{Gt_c}{L_{co}}+\frac{1}{3}\left(\frac{Gt_c}{L_{co}}\right)^2} \tag{3.38}$$

sendo: T_f a temperatura final e t_c o tempo de batelada.

Ou, de forma simplificada pela Equação (3.39):

$$\frac{T_o - T_t}{T_o - T_f} = \left(\frac{t}{t_c}\right)^3 \tag{3.39}$$

De acordo com essa equação, a taxa ótima de resfriamento no início da batelada, deverá ser bastante baixa e deverá aumentar continuamente com o aumento do tempo. Se uma nucleação simultânea, em uma taxa constante, não puder ser evitada, pode-se obter a taxa de resfriamento pela Equação (3.40):

$$\frac{T_o - T_t}{T_o - T_f} = \left(\frac{t}{t_c}\right)^4 \tag{3.40}$$

Em geral, o resfriamento é conduzido de forma oposta: rápido no início e lento no final da batelada.

A taxa de produção de cristalizadores batelada por resfriamento é, nos casos em que não se está interessado no tamanho do produto ou quando se deseja obter cristais finos, dada pela disponibilidade de troca de calor. Nesses casos, deve-se tentar intensificar a transferência de calor, mas deve-se levar em conta uma série de condições limitantes: a possibilidade de se introduzir uma superfície de troca de calor suficiente no interior do tanque de cristalização;

uma intensidade de agitação aceitável; a temperatura e o consumo de agentes de resfriamento; e as incrustações nas superfícies de resfriamento (NÝVLT *et al.*, 2001).

Alguns resultados de experimentos-modelo e plantas piloto mostraram que a distribuição de tamanhos de cristais (DTC) de cristalizadores em batelada pode ser linearizada em coordenadas z-L de forma similar à que foi apresentada no caso de cristalizadores contínuos tipo MSMPR. Pode-se supor, nesses casos, que as relações válidas para cristalizadores contínuos também podem, como aproximação, ser aplicadas para os cristalizadores em bateladas. Definindo o tamanho médio dos cristais (L_m) para um processo em bateladas como apresentado na Equação (3.41):

$$L_m = G\,t_c \tag{3.41}$$

em que G representa uma taxa efetiva de crescimento na supersaturação que pode variar com o tempo, e comparando com a equação similar para o cristalizador contínuo tipo MSMPR, pode-se notar que é válida a relação formal como mostrado na Equação (3.42):

$$t_c = 3\overline{t} \tag{3.42}$$

sendo: $\overline{t}$ o tempo médio de permanência da solução no cristalizador.
E, após a substituição na Equação (3.42) de projeto válida para o cristalizador contínuo tipo MSMPR, obtém-se a Equação (3.43):

$$L_m^{1+3g/n} = 3B_N m_c^{(1-c)g/n}\left(\frac{t_c}{3}\right)^{1-g/n} \tag{3.43}$$

Essa equação é formalmente idêntica à equação válida para o cristalizador contínuo e permite obter o valor da constante cinética do sistema de cristalização B_N pelo mesmo procedimento. O expoente cinético g/n pode ser calculado a partir de dois experimentos com diferentes tempos de bateladas t_c como mostra a Equação (3.44).

$$\frac{\Delta \log L_m}{\Delta \log t_c} = \frac{1-g/n}{1+3g/n} \tag{3.44}$$

3.8 – Cristalização de Ácidos

MARCHAL *et al.* (1988) estudaram um método simples e eficiente para resolver uma equação de balanço populacional em um cristalizador onde ocorreu aglomeração. Nesse trabalho, foram consideradas as seguintes hipóteses: estado não-estacionário, taxa de crescimento dependente do tamanho, aglomeração ou danos causados por quebra dos cristais. A simulação das equações forneceu rapidamente as concentrações das diferentes espécies químicas e dos sólidos versus o tempo. Neste programa, foi possível obter um histograma, ou seja, a distribuição de tamanho dos cristais em um tempo qualquer onde o número de intervalos e seus limites foram parâmetros escolhidos pelo usuário.

A reação de precipitação do ácido salicílico foi pesquisada por FRANCK *et al.* (1988). A precipitação do ácido salicílico ocorreu a partir do salicilato de sódio e do ácido sulfúrico em um cristalizador batelada conforme apresentado na Figura 3.8.

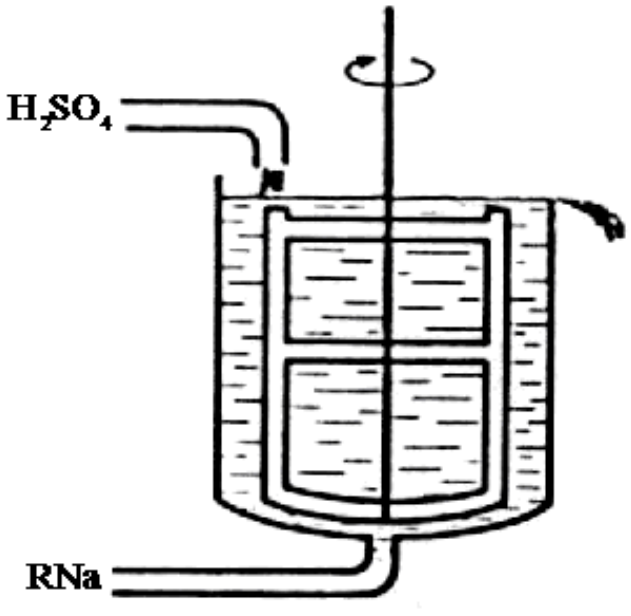


Figura 3.8 – Esquema do precipitador e cristalizador de ácido salicílico (ULLMANN, 1962 apud FRANCK *et al.*, 1988).

No trabalho de FRANCK *et al.* (1988), alimentou-se o salicilato de sódio pelo fundo do equipamento enquanto que o ácido sulfúrico foi alimentado pelo topo. O processo de precipitação e cristalização ocorreu a baixas taxas de escoamento sendo o meio altamente concentrado. A modelagem da cinética de crescimento dos cristais foi realizada em operação batelada e também estudou-se a aplicação do modelo matemático em operação contínua. O cristalizador foi monitorado por condutometria e a análise do tamanho final das partículas foi representada por um modelo de balanço populacional envolvendo: nucleação primária e secundária, crescimento controlado pela reação e difusão, e aglomeração dos cristais. O modelo foi validado na operação contínua usando um reator (MSMPR). Posteriormente, esses pesquisadores realizaram uma extensão do modelo para predizer as principais variáveis do processo de precipitação, tais como: tamanho dos cristais e concentrações de saída em um tanque não-ideal.

DAVID *et al.* (1991a) estudaram uma formulação discreta da taxa de aglomeração dos cristais de ácido adípico em um processo de cristalização com agitação mecânica através de uma expressão onde se trabalhou com a transferência de quantidade de movimento e com algumas considerações fenomenológicas. Esta expressão leva em conta a influência da concentração de partículas, supersaturação, força dissipativa por unidade de massa, tamanho do cristalizador e tamanho dos cristais obtidos através da aglomeração. A formulação foi adaptada de um método de discretização de distribuição de tamanho de cristais, ou seja, dentro de classes granulométricas. Eles mostraram que o tamanho dos cristais influenciam fortemente a taxa de aglomeração. O modelo envolve um parâmetro para a taxa de aglomeração e pode ser facilmente aplicado em outros processos de aglomeração que ocorrem em faixas de alguns mícrons durante a cristalização.

Uma descrição completa sobre a cristalização do ácido adípico a partir de uma solução aquosa incluiu: nucleação, crescimento e aglomeração. O processo de cristalização foi realizado em um cristalizador isotérmico semi-batelada, conforme apresentado na Figura 3.9 (DAVID *et al.*, 1991b).

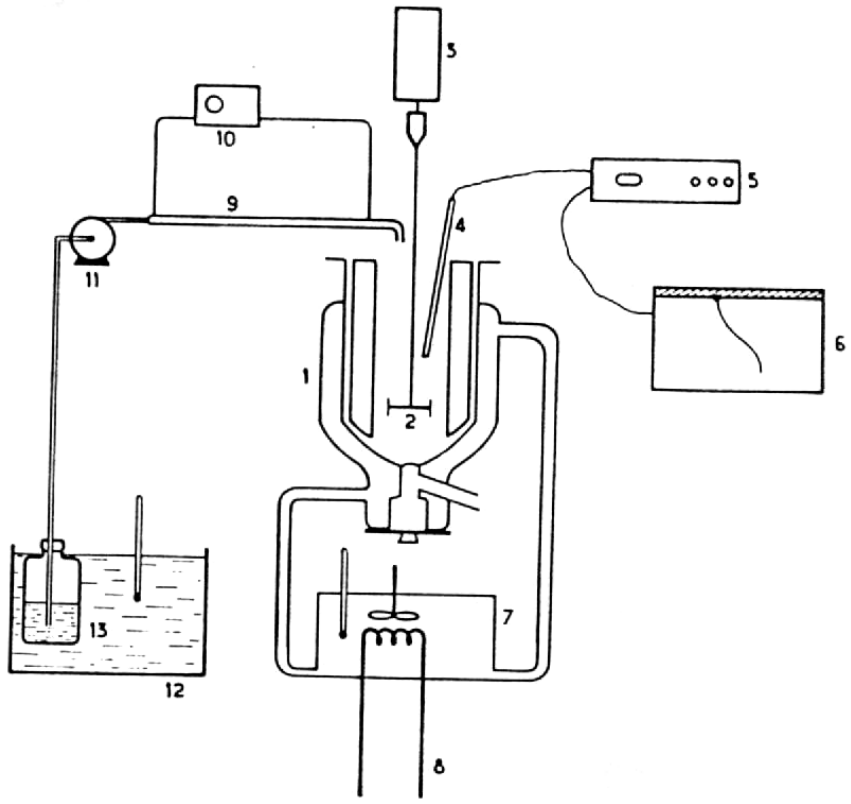


Figura 3.9 – Cristalizador semi-batelada (DAVID *et al.*, 1991b).

O aparato desenvolvido foi constituído dos seguintes acessórios: (1) cristalizador termostatizado; (2) turbina *Rushton* com 6 pás; (3) motor com taquímetro; (4) sonda condutométrica; (5) condutômetro; (6) registrador; (7) tanque aquecido; (8) sistema de resfriamento; (9) tubo de entrada; (10) controlador de temperatura; (11) bomba peristáltica; (12) banho termostatizado e (13) tanque de estocagem (DAVID *et al.*, 1991b).

Na pesquisa alimentou-se uma solução aquecida de ácido adípico no cristalizador e, então, monitorou-se a condutividade da solução. A distribuição do tamanho dos cristais foi obtida através de amostragens realizadas em função do tempo de cristalização. O modelo cinético, apresentado por esses autores, possuía oito parâmetros, sendo que, a otimização foi realizada para quatro parâmetros, simultaneamente. Bons resultados foram apresentados mostrando uma boa concordância entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais. O modelo de DAVID *et al.* (1991b) foi validado e representou de forma eficiente a cristalização do ácido adípico no cristalizador MSMPR.

SHISHIKURA *et al.* (1994) fizeram a separação e purificação de alguns ácidos orgânicos por cristalização através de um gás anti-solvente usando a unidade experimental apresentada na Figura 3.10.

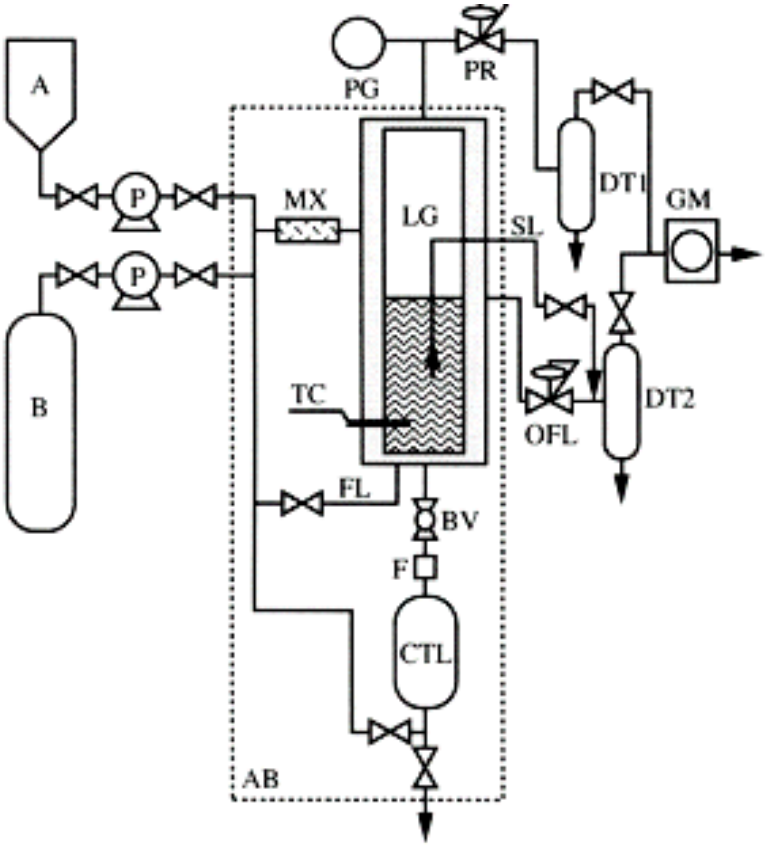


Figura 3.10 – Fluxograma do aparato experimental de SHISHIKURA *et al.* (1994). (A) tanque de alimentação; (B) cilindro de CO_2; (P) bomba; (MX) linha de mistura; (LG) medidor de nível; (TC) termopar; (FL) linha de alimentação de CO_2; (PG) medidor de pressão; (PR) regulador de pressão; (OFL) linha de escoamento superior; (SL) linha de amostragem; (BV) válvula globo; (F) filtro; (CTL) receptor de sobrenadante; (AB) banho de ar; (DT1,2) tanques de gelo seco e (GM) medidor de gás.

As condições de precipitação de ácidos orgânicos foram medidas em tratamentos tipo batelada. Soluções de ácidos orgânicos em acetona com volumes que variaram de $5\times10^{-5}-8\times10^{-5}$ m^3 foram previamente colocadas em um medidor de nível. Dióxido de carbono gasoso foi introduzido pelo fundo do medidor de nível e foi dissolvido na solução de acetona com aumento da pressão a uma taxa de 5×10^{4} kg$\cdot$m^{-2} por minuto. A pressão e a concentração de CO_2 da solução, quando a solução tornou-se turva, foram consideradas como as condições iniciais para deposição. Após sedimentação das partículas, uma pequena quantidade de sobrenadante foi removida do medidor de nível para o tubo resfriado com gelo seco (DT2), a concentração e composição do soluto foram analisadas. A quantidade de soluto depositado e sua composição foram calculadas a partir de variações na concentração e na composição do soluto no sobrenadante.

As partículas depositadas foram recuperadas da seguinte forma: depois de se ter atingido a pressão requerida, as partículas depositadas foram floculadas por um período de 3 min e foram subsequentemente separadas a partir do sobrenadante pela sedimentação que durou de 3-30 min. Logo, o sobrenadante do medidor de nível foi filtrado e transferido para o receptor, onde a pressão foi sincronizada com o do LG ou foi controlada para ligeiramente um pouco abaixo da do LG. As partículas retiradas no filtro foram secas por um fluxo de CO_2 fresco.

Análises de ácido cítrico e outros ácidos orgânicos foram realizadas por meio de HPLC no sistema *Jasco* 800 usando uma coluna C_8 *Intersil*. A fase móvel foi uma solução aquosa 0,1 M de di-hidrogênio-fosfato de amônio ajustado ao pH de 2,1 com ácido fosfórico. A taxa de escoamento foi de $1,67\times10^{-8}\ m^3\cdot s^{-1}$ à temperatura ambiente. A determinação foi efetuada por medidas de absorção UV com um comprimento de onda de 210 nm. A distribuição do tamanho dos cristais foi medida através de microscopia ótica. As condições de deposição dos ácidos orgânicos foram fortemente dependentes da supersaturação do soluto na solução e das solubilidades desses ácidos na acetona (SHISHIKURA *et al.*, 1994).

UEDA *et al.* (1995) estudaram a variação na microestrutura de uma solução aquosa de ácido cítrico sob cristalização. Segundo esses pesquisadores, a micro morfologia variou em função do aumento da razão de supersaturação e da presença de sementes através do escaneamento de um microscópio eletrônico (SEM). Com o aumento da supersaturação, a densidade de partículas com diâmetro de 60 nm aumentou para formar uma rede estrutural. Entretanto, com o aumento de *S*, partículas de aproximadamente 60 nm agregaram vários mícrons em tamanho e, logo, foram rearranjadas em uma estrutura cristalina. Quando um cristal semente foi colocado na solução supersaturada, as partículas de 60 nm juntaram e migraram para a superfície do cristal e foram rearranjadas em uma estrutura regular. A partir desses resultados, concluiu-se que a cristalização do ácido cítrico monohidratado não é um processo do tipo molecular-molecular, mas sim um processo de agregação de grupos do soluto cujo tamanho foi de 60 nm.

BRAVI & MAZZAROTTA (1998a) estudaram a solubilidade e a nucleação primária de ácido cítrico monohidratado (ACM) a partir de soluções aquosas puras e com impurezas selecionadas de KH_2PO_4.$MgSO_4$.$7H_2O$ e $FeSO_4$.$7H_2O$. A faixa metaestável para soluções puras foi maior variando de 6 a 14ºC, e a ordem da nucleação primária foi igual a 2,51, ou seja, bastante baixa. A adição de impurezas nos ensaios experimentais, o qual são usualmente auxílios na fermentação, para concentrações baixas, menor que 1% (m/m) produziram efeitos

negligenciáveis na solubilidade e melhoraram ligeiramente a taxa de nucleação primária. Entretanto, a presença desses compostos modificou o hábito do cristal no nascimento: em particular, quando adicionou-se $MgSO_4.7H_2O$ e $FeSO_4.7H_2O$, os cristais tornaram-se mais longos, mas este efeito diminuiu quando os cristais cresceram.

BRAVI & MAZZAROTTA (1998b) estudaram a cinética de crescimento do ácido cítrico monohidratado (ACM). Devido às propriedades do sistema, o qual é muito solúvel e tem uma diferença pequena de densidade líquido-sólido e também uma viscosidade alta do líquido, duas diferentes técnicas foram usadas: cristais grandes com uma faixa de 710-850 μm foram obtidos em um cristalizador de leito fluidizado; pequenos cristais, pertencente a três faixas de tamanhos de 90 a 355 μm, cresceram na célula granulométrica de difração a laser. Uma cinética de crescimento de primeira ordem resultou em ambos os casos; uma análise comparativa entre os dados apresentados e aqueles reportados na literatura relevante para cristais grandes ou pequenos, indicam que o sistema apresenta uma dependência linear de crescimento com o tamanho do cristal.

GROEN & ROBERTS (2001) pesquisaram a cristalização, dissolução, e o comportamento pseudo-polimórfico de cristais de ácido cítrico a partir de uma solução aquosa usando o aparato apresentado na Figura 3.11.

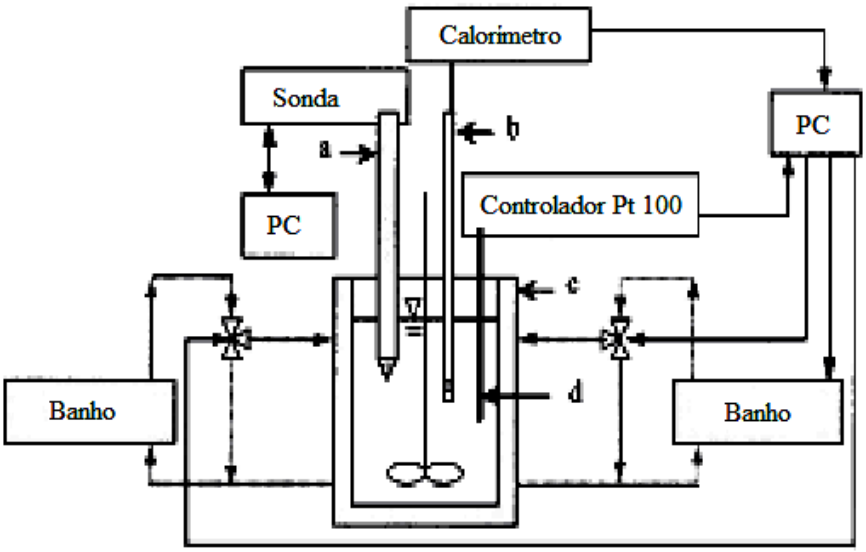


Figura 3.11 – Esquema do aparato experimental de GROEN & ROBERTS (2001): (a) sonda; (b) sonda turbidímetra calorimétrica; (c) cristalizador encamisado; (d) sonda de temperatura Pt 100.

Medidas *in situ* de supersaturação e solubilidade foram feitas usando uma sonda. Os experimentos foram realizados usando um cristalizador de vidro encamisado com capacidade de 4×10^{-4} m^3. A cristalização foi feita por resfriamento sendo necessários dois banhos termostatizados. O sistema foi agitado a uma velocidade constante de 330 rpm. A temperatura

e turbidez do sistema foram medidas usando um termômetro de resistência de platina (Pt 100) e uma sonda ótica, respectivamente. A redução da transmitância da luz sobre a presença de cristais na solução foi observada usando um calorímetro. A concentração e a supersaturação foram mensuradas usando espectroscopia. Pesquisas revelaram que para uma temperatura de operação de 55,0ºC e para uma taxa de resfriamento de 0,05 $K.min^{-1}$, a largura da zona metaestável foi considerada larga, caracterizando uma situação de baixa nucleação.

Simulações e medidas turbidiométricas ópticas foram usadas para correlacionar a força motriz (supersaturação) com a nucleação durante a cristalização dentro da zona metaestável. Os cristais foram analisados usando difração de raio-X e calorimetria de escaneamento diferencial. Esses experimentos revelaram a presença de ácido cítrico anidro nos experimentos de temperatura programada e ácido cítrico monohidratado nas corridas isotérmicas.

A cristalização do ácido cítrico foi estudada por BESSA (2001) em um 'becker' de vidro de $2,5\times10^{-4}$ m^3 e com um sistema de agitação tipo paleta rotativa. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: 5 sementes de ácido cítrico com diâmetro médio de peneira de $1,09\times10^{-3}$ m, correspondendo ao intervalo (-14 +16) malhas da série Tyler, um volume de solução no cristalizador de $1,5\times10^{-4}$ m^3, velocidade de rotação de 250 rpm, $S = T_{sat}/T_{op}$ = 1,09, sendo a temperatura de saturação de 60ºC e a temperatura de operação de 55,0ºC. Nesse grau de supersaturação, estudou-se a cinética de crescimento sem a ocorrência de nucleação. Os cristais foram quantificados usando gravimetria, isto é, quantificaram-se as massas dos mesmos. Além disso, foram mensurados as dimensões lineares características dos cristais para um tempo de cristalização que variou de 0,25 a 2,00 h. As massas dos cristais e as dimensões lineares características variaram em função do tempo de cristalização de $1,9\times10^{-6}$ a $4,4\times10^{-6}$ kg e de $0,986\times10^{-3}$ a $1,563\times10^{-3}$ m, respectivamente.

Um estudo sobre a agitação do processo de cristalização reativa do ácido benzóico foi desenvolvido por STÅHL *et al.* (2004). Este ácido foi cristalizado pela mistura equimolar de benzoato de sódio e ácido hidroclórico em um tanque de mistura. As concentrações dos reagentes variaram de 0,179 a 0,340 M, sendo que as concentrações e taxas de escoamento volumétricas das soluções reagentes foram as mesmas em todos os experimentos.

A suspensão foi recolhida em um cristalizador agitado que operou a 30ºC. As amostragens da suspensão tinham um volume igual a 1×10^{-4} m^3. A Agitação foi de 200 rpm, o suficiente para manter os cristais suspensos. O crescimento do produto sólido foi estimado

através de microscopia. Além disso, a cinética de crescimento foi estudada pela modelagem do balanço populacional e estimação de parâmetros não-lineares. Observações microscópicas mostraram que a forma do cristal apresentou-se bastante irregular imediatamente após a mistura, mas durante o crescimento dos cristais os mesmos adquiriram uma boa forma (*platelets*). O modelo do tipo *Ostwald* deu bons resultados quando comparados com a distribuição de tamanho dos cristais obtida durante o experimento de crescimento, notou-se também que variações observadas na forma dos cristais durante os experimentos também foram verificadas nas simulações usando o modelo matemático.

CAILLET *et al*. (2005) realizaram uma pesquisa sobre monitoramento quantitativo em linha da fase de transição do ácido cítrico monohidrato para anidro em água usando espectroscopia Raman. Segundo eles, a forma estável é a anidra (acima de 34ºC). Este composto orgânico foi selecionado como um produto modelo para estudar o monitoramento contínuo da fase de transição do solvente intermediário ou solvente mediado usando espectroscopia Raman *in situ*. A calibração específica a 15ºC dos dados espectrais foi desenvolvida para a estimação em linha da concentração de sólido global em suspensão de 5 a 25% (massa/massa) e para a composição da fase sólida de 0 a 100% (massa/massa). Isto mostrou que, em adição às medidas de variáveis importantes, supersaturação pode ser medida em linha a partir de um balanço de massa do soluto. Para validar a técnica, experimentos da fase de transição foram realizados a 15ºC e o processo cinético envolvendo a transição do ácido cítrico anidro para monohidratado foi monitorado.

A cristalização batelada com sementes para o ácido mandélico em água utilizando o aparato apresentado na Figura 3.12 foi realizado por PERLBERG *et al.* (2005).

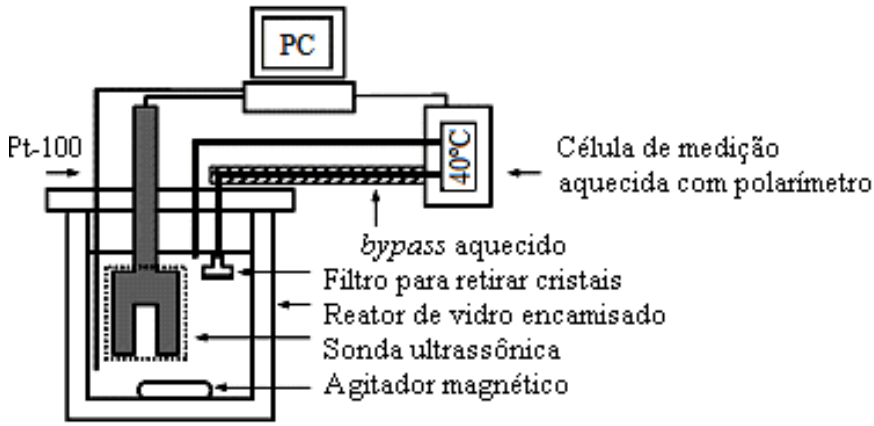


Figura 3.12 – Aparato experimental com sonda ultrassônica e polarímetro online (adaptado de PERLBERG *et al.*, 2005).

A concentração total do soluto ácido mandélico na água foi determinada por uma sonda ultrassônica. As medidas da velocidade do ultra-som e da temperatura da solução no cristalizador tinham uma frequência de operação de 1,5 MHz. A rotação ótica da solução foi medida usando uma polarímetro on-line. Uma solução livre de cristais foi retirada continuamente e mantida a 40ºC durante o transporte ao polarímetro. Depois da medição a solução foi bombeada novamente para a célula.

O monitoramento do tamanho das partículas e a variação do número de partículas foram realizados usando uma sonda. A largura da zona metaestável foi apresentada, o que estabeleceu uma base para investigar a cinética de crescimento via experimentos bateladas isotérmicos com semeadura de cristais pré-selecionados. A aplicabilidade das técnicas analíticas para monitoramento dos experimentos isotérmicos foi avaliada estimando os resultados medidos obtidos sob várias condições experimentais. Tendências gerais referentes ao crescimento dos cristais foram discutidas pelos autores.

A cristalização do ácido cítrico foi realizada por MORAIS (2007) em um cristalizador de vidro encamisado, sendo o sistema de agitação uma barra magnética revestida com teflon que operou a 420 rpm. Neste estudo, o ácido cítrico foi separado do limão Tahiti conforme reportado no capítulo 2. A cristalização ocorreu a uma temperatura de 55,0ºC e para uma condição de supersaturação de $S = T_{sat}/T_{op}$=1,2545, ou seja, para uma temperatura de saturação de 69ºC. A massa média, assim como a dimensão linear característica média das sementes, juntamente com os resultados obtidos no estudo da cinética de crescimento dos cristais onde se utilizou 5 sementes também estão reportado no Capítulo 2.

3.9 – Cristalizadores Industriais

Os cristalizadores industriais podem operar em batelada ou de forma contínua e podem ser agitado ou não-agitado, controlado ou não-controlado, classificado ou não-classificado e com circulação de licor ou magma. Geralmente, os cristalizadores são classificados segundo a forma com que se obtém a supersaturação da solução, assim sendo, eles são denominados cristalizadores de: resfriamento, evaporação e vácuo (MULLIN, 2001).

Dentre os termos usados acima, segue-se a definição de alguns. O termo controlado refere-se ao controle da supersaturação. O termo classificado é utilizado para a produção de um produto de tamanho selecionado através de uma classificação que ocorre no leito fluidizado dos cristais. No cristalizador com circulação de licor, os cristais permanecem na

zona de cristalização, já o licor mãe límpido é circulado, normalmente, em um trocador de calor. No cristalizador com circulação de magma, os cristais e o licor mãe são circulados juntos (MULLIN, 2001).

Quando a solubilidade de um soluto em um solvente não é apreciavelmente diminuída com a redução de temperatura, a supersaturação pode ser alcançada com a remoção de parte do solvente. Para isso existe uma gama de técnicas de evaporação, sendo elas:

- Evaporação solar: praticado a mais de mil anos e comumente usado para recuperação de sal proveniente da água do mar. Uma das grandes desvantagens de seu uso é que há grandes possibilidades de surgimento de bactérias no meio.
- Cristalizadores-evaporadores (cozedores): grande parte das unidades de evaporação utilizados em processos de cristalização são os de tubos verticais curtos onde o vapor condensa por fora destes tubos (Figura 3.13). O corpo por onde o vapor passa (calandra) com um grande tubo central descendente permite o magma circular através dos tubos. Durante a operação o topo dos tubos é coberto pela solução. Para se aumentar a taxa de transferência de calor, especialmente em soluções altamente viscosas, provoca-se a circulação forçada desta solução utilizando propulsores no tubo central descendente.

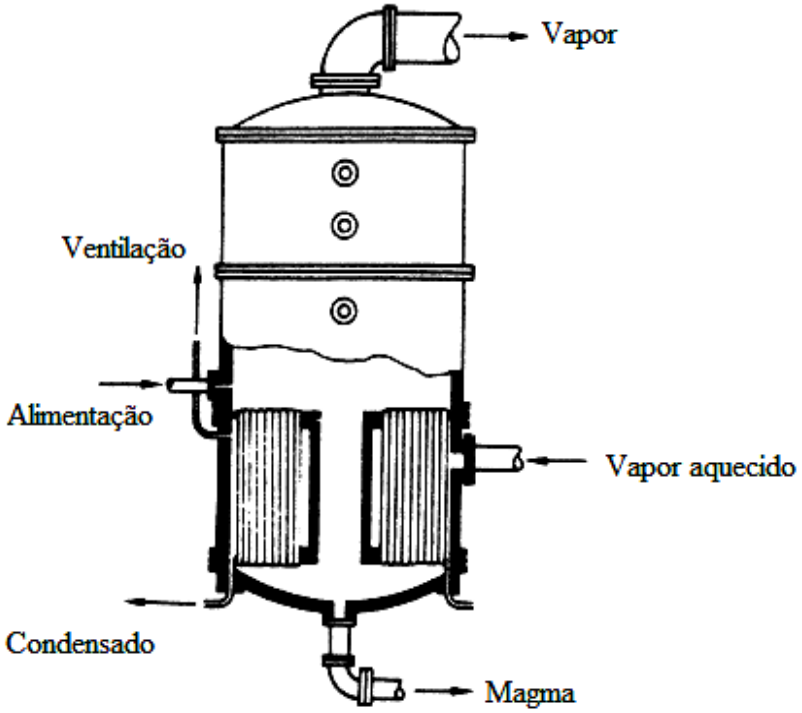


Figura 3.13 – Cristalizador-evaporador (cozedor) com calandra e com um grande tubo descendente central (adaptado de MULLIN, 2001).

❖ Evaporação de múltiplo efeito: é utilizada para concentrar a solução antes da ocorrência da cristalização. Sabe-se que 1 kg de vapor aquecido não pode evaporar mais do que 1 kg de água presente na solução e para se trabalhar em altas temperaturas, para se conseguir maior taxa de evaporação pode ser inviável economicamente. Entretanto, se o vapor de um evaporador é passado pelo corpo de um segundo evaporador subsequente, uma grande economia pode ser alcançada. Este é o grande principio da evaporação de múltiplo efeito. Dentre os vários tipos de evaporação de múltiplo efeito o que se destaca são os vários tipos de alimentação nestes evaporadores que podem ser empregadas, como se observa na Figura 3.14.

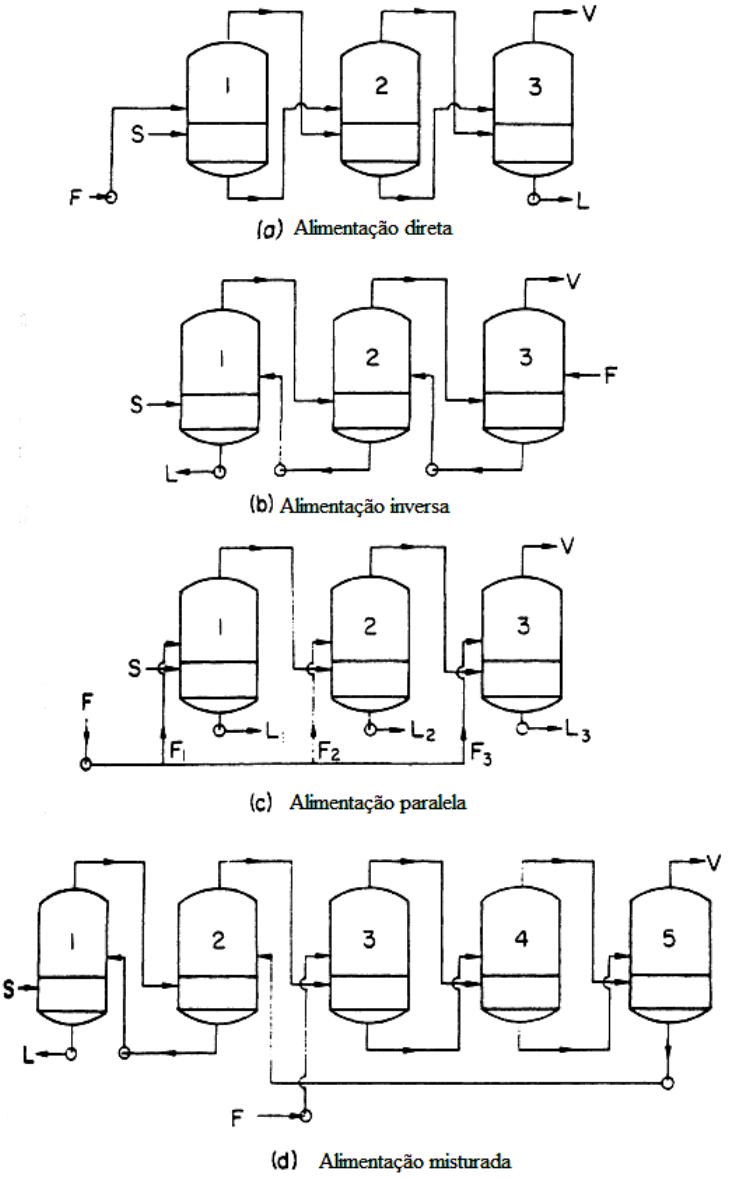


Figura 3.14 – Evaporadores de múltiplos-efeitos com vários arranjos de alimentação (adaptado de MULLIN, 2001).

Em todos os casos do processo, vapor entra no 1º efeito. ‘S’ denota vapor fresco, ‘F’ solução de alimentação, ‘V’ vapor que passa pelo sistema de condensação, e ‘L’ magma cristalino que escoa pelo sistema de resfriamento ou segue direto para uma centrífuga.

Vasos não-agitados

O cristalizador de resfriamento mais simples que existe é o do tipo tanque não-agitado. Uma solução aquecida é carregada no vaso aberto e, então, por convecção natural ocorre o resfriamento que pode levar vários dias. Nesse tipo de sistema, não é possível controlar o tamanho dos cristais produzidos, os quais, geralmente, são irregulares e impuros. Esse método pode ser econômico para pequenas bateladas, sendo os custos operacionais e de manutenção baixos. Entretanto, a produtividade é relativamente baixa e necessita-se de grandes espaços para a realização da operação de cristalização (MULLIN, 2001).

O cristalizador de circulação forçada (CF) é usado pela indústria para produzir o ácido cítrico granulado e fino-granulado. A Figura 3.15 apresenta um desenho esquemático desse cristalizador.

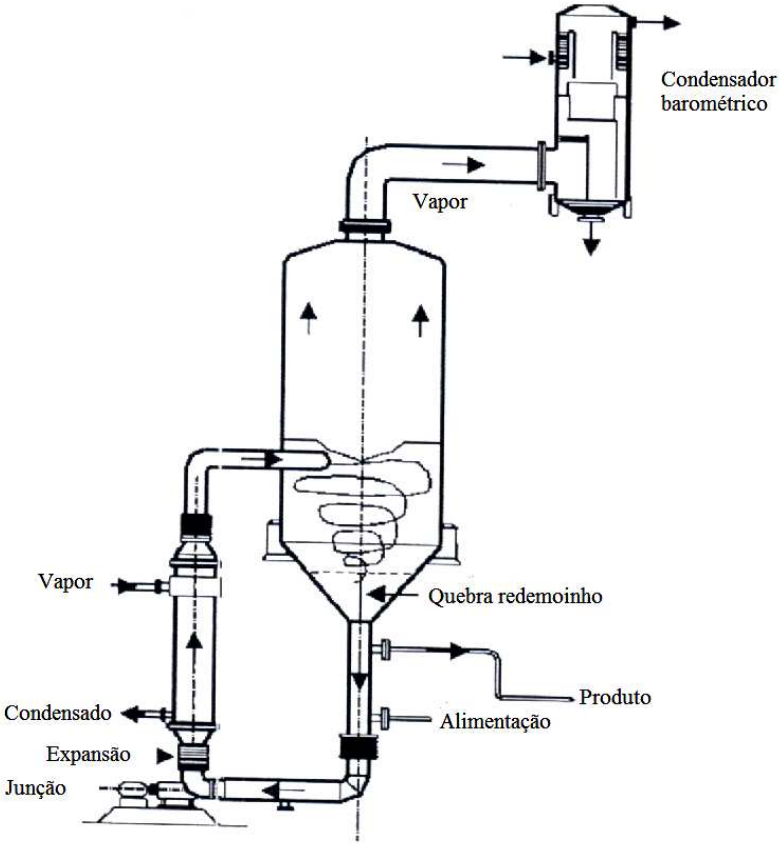


Figura 3.15 – Cristalizador de circulação forçada – CF (adaptado de IPT, 2007).

Esse cristalizador apresenta entrada tangencial da solução. A solução é evaporada e segue para o cristalizador que opera sem agitador. O vapor presente no fluido segue para um condensador barométrico e os cristais crescem por um período de 8380 s e sai na parte inferior do vaso de CF.

O cristalizador de circulação forçada possui algumas características, como: cristalizador evaporativo a vácuo mais utilizado, cristalizador a vácuo mais barato para uma evaporação substancial, operação estável, grandes capacidades, projeto simples, aquecedor independente do cristalizador, construção simétrica, circulação da suspensão por bombas, escoamento complexo com vórtices para entrada tangencial. As desvantagens desse equipamento são: atrito dos cristais no bombeamento e não ocorre destruição externa de finos.

De acordo com MERSMANN (2001), em Fu Yang, China, a indústria utiliza dois cristalizadores de 6 m^3, a velocidade do rotor é de 10,8 s^{-1}, a velocidade da extremidade do rotor é de 11,7 $m.s^{-1}$, o tempo de residência é de 8380 s, a densidade da suspensão é de 226 $kg.m^{-3}$, o tamanho médio dos cristais é de $4{,}1\times10^{-4}$ m (L_{50}), a temperatura de operação é de 60ºC, a concentração na saturação é de 5,0 $kmol.m^{-3}$, a concentração na supersaturação é de 8,67 $kmol.m^{-3}$, a taxa de produção é de 562 $kg.h^{-1}$ e a taxa de circulação é de 400 $m^3.h^{-1}$.

Vasos agitados

A instalação de um agitador dentro de um cristalizador tanque-aberto resulta em cristais menores, mais uniformes e em um tempo de batelada menor. O produto final tem alta pureza porque menos licor mãe fica retido nos cristais após filtração e uma lavagem mais eficiente é possível. Para melhorar o efeito de mistura, chicanas são instaladas dentro do vaso de cristalização. O custo operacional desses cristalizadores é superior ao do tipo vaso não-agitado, porém, a produtividade é maior. O uso de circulação externa permite uma boa mistura dentro do vaso e altas taxas de transferência de calor entre o licor e o refrigerante como apresenta na Figura 3.26. Um agitador interno pode ser instalado no cristalizador, caso seja necessário, conforme apresentado na Figura 3.16.

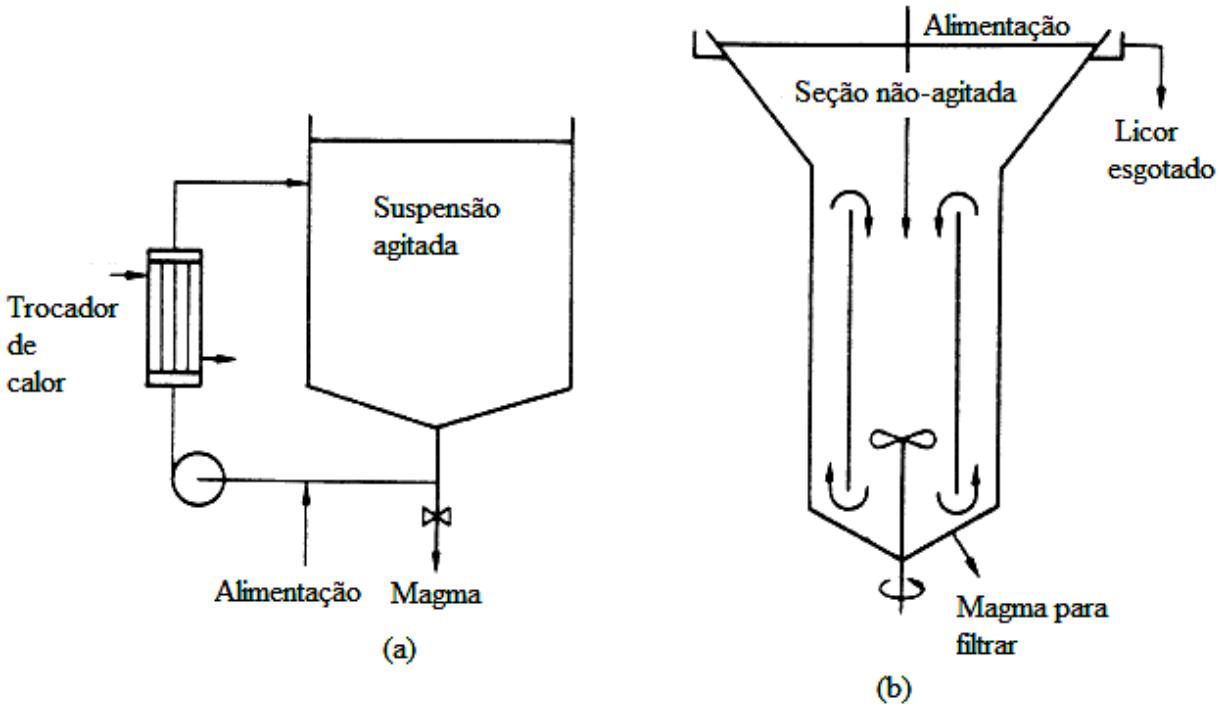


Figura 3.16 – Cristalizadores tanque-agitado: (a) circulação externa usando um trocador de calor, (b) circulação interna com um tubo de arraste (adaptado de MULLIN, 2001).

O cristalizador duplo apresentado na Figura 3.17 produz cristais com uma distribuição de tamanho estreita. Esse equipamento consiste de dois cristalizadores simples interconectados, na qual cada seção opera a uma determinada temperatura. A solução aquecida entra no vaso misturando-se com o conteúdo que está em circulação, a seguir, a mistura passa de forma descendente (sob a influência de um agitador) pelos tubos de arraste (A) contendo água de resfriamento. Parte do magma resfriado passa por baixo de uma chicana de ajuste que está no segundo compartimento do cristalizador, onde se mistura com o magma em circulação no segundo tubo de arraste (C), operado a uma temperatura mais baixa. Um retorno de magma ocorre por cima da chicana de ajuste. Cristais grandes migram para o fundo do cristalizador e são descarregados. O licor mãe de saída passa por baixo de uma chicana e segue para um vertedouro. Esse sistema funciona como cristalizadores em série, pois ambas as soluções estão supersaturadas (MULLIN, 2001).

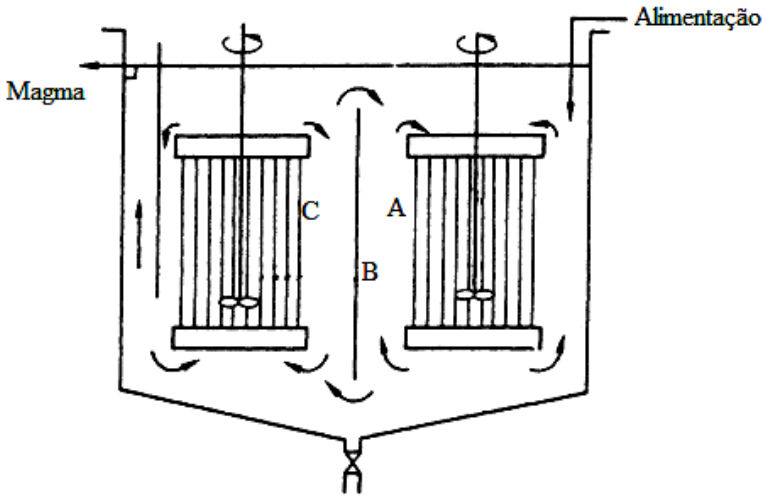


Figura 3.17 – Cristalizador duplo ou híbrido (adaptado de MULLIN, 2001).

O cristalizador de calha ou de balanço do tipo *Wulff-Bock*, apresentado na Figura 3.18, consiste em uma calha com pequena altura (1,2 m) e longa (30 m quando operada em série), cujo balanço é efetuado através de apoios sobre rolamentos. A solução é alimentada continuamente e os cristais são descarregados na extremidade oposta. A calha é inclinada e o grau de declividade depende do tempo de residência requerido para o magma no cristalizador. A troca térmica é realizada por convecção natural, à pressão atmosférica, portanto, existe no equipamento uma supersaturação baixa fazendo a cristalização ocorrer lentamente. Uma das vantagens deste equipamento é a ausência de partes móveis na seção de cristalização (MULLIN, 2001).

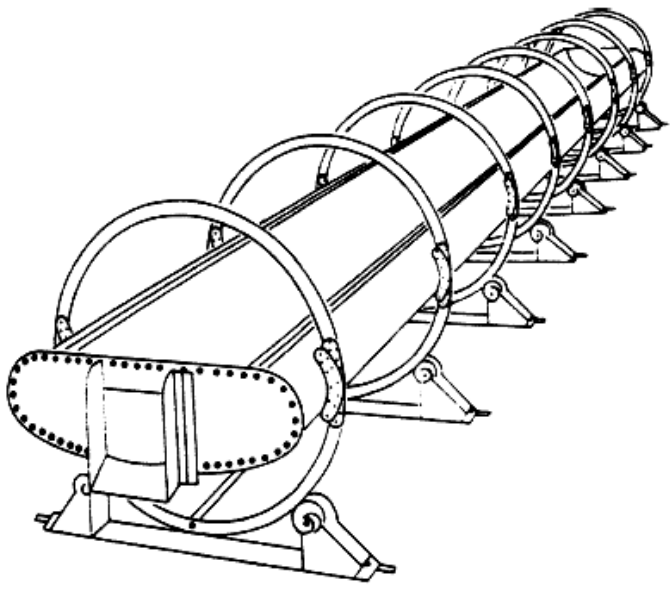


Figura 3.18 – Cristalizador *Wulff-Bock* (MULLIN, 2001).

O cristalizador *Swenson-Walker*, apresentado na Figura 3.19, é um cristalizador do tipo calha com agitação interna e sistema de resfriamento. Cada unidade consiste de uma calha horizontal semi-cilíndrica de aproximadamente 1 m de largura e de 3-5 m de comprimento. Várias unidades podem ser conectadas em série. Um raspador helicoidal gira lentamente dentro da calha a fim de manter a superfície de troca de calor desprovida de depósito de cristais.

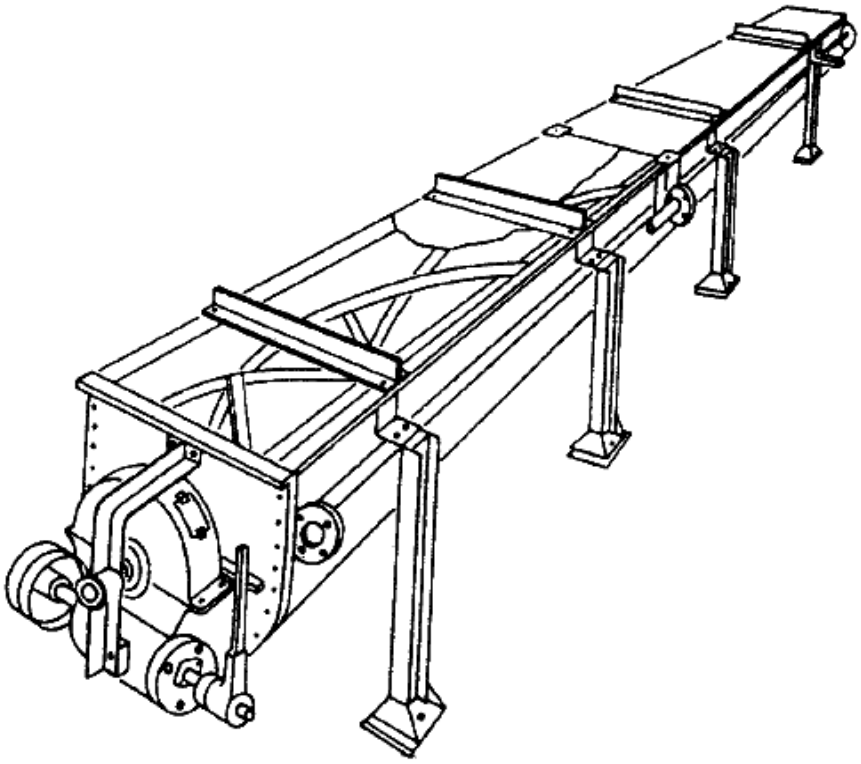


Figura 3.19 – Cristalizador *Swenson-Walker* (MULLIN, 2001).

O cristalizador de discos resfriados apresentado na Figura 3.20 é do tipo calha aberta (Figura 3.20a) ou fechada (Figura 3.20b), sendo muito utilizado no processo de fabricação de materiais inflamáveis e de elevada toxicidade. A calha é dividida em compartimentos, sendo que esta divisão é feita por pratos trocadores de calor na posição vertical. Entre esses pratos estão os discos raspadores que giram em baixa rotação. À medida que a solução passa pelos compartimentos aumenta-se a concentração de sólidos, enquanto que a temperatura diminui ao longo desses compartimentos. Esse tipo de cristalizador é mais usado para cristalização em solução.

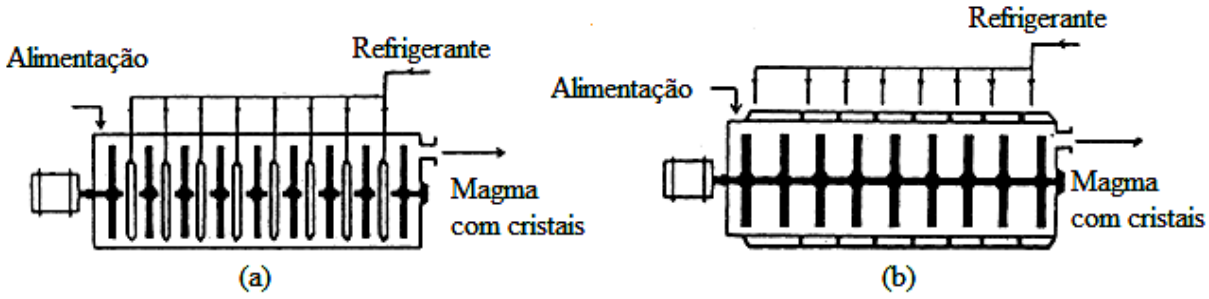


Figura 3.20 – Cristalizador de discos resfriados (adaptado de MULLIN, 2001).

Os cristalizadores rotativos são cilindros que operam em rotação similar aos secadores rotativos e estes necessitam de um fluido de refrigeração como água ou ar. Estes cilindros são instalados com uma ligeira inclinação para que o magma de cristal saia lentamente do cristalizador. Para que não haja acúmulo de cristais em suas paredes, estes cristalizadores possuem raspadores que previne contra esta situação. A Figura 3.21 mostra esse tipo de cristalizador.

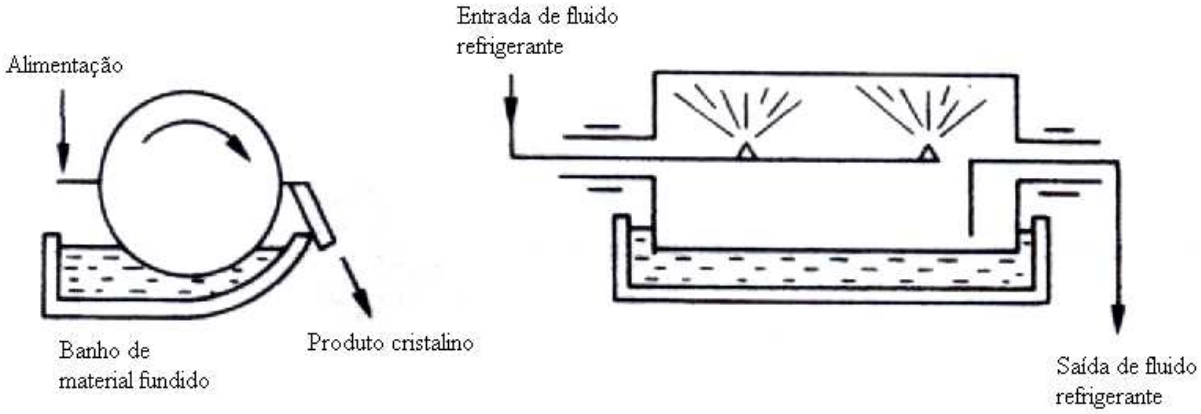


Figura 3.21 – Cristalizador tipo tambor rotativo (adaptado de MULLIN, 2001).

Nos cristalizadores resfriados Oslo-Krystal uma solução concentrada é continuamente circulada no cristalizador. Em uma parte da unidade ocorre a supersaturação e, então, a solução supersaturada escoa para outra parte, onde sai vagarosamente em uma massa de crescimento de cristais.

A operação em cristalizadores resfriados Oslo, apresentado na Figura 3.22, é descrita como se segue. Uma pequena quantidade de solução aquecida é alimentada (0,5 a 2% da taxa de circulação da solução) entra no cristalizador no ponto A, localizado diretamente acima da tubulação de circulação B. Solução saturada das regiões superiores da unidade, juntamente com a pequena quantidade alimentada de solução é circulada pela bomba C até os trocadores

de calor D, os quais resfriam rapidamente devido a circulação forcada da água. No resfriamento a solução se torna supersaturada, mas não suficiente para que ocorra nucleação espontânea, isto é, metaestável, e grandes precauções devem ser tomadas para que a solução não entre na condição lábil. Geralmente a temperatura entre a solução do processo e o liquido de resfriamento não deve exceder 2ºC. A solução supersaturada escoa para a tubulação E e sai em F, localizado próximo ao fundo da unidade de cristalização, diretamente na massa de crescimento de cristais.

A taxa de circulação da solução é feita de modo que os cristais são mantidos em um estado fluidizado na unidade de cristalização e, a classificação ocorre por processo de sedimentação. Cristais que atingiram o tamanho desejado sedimentam no fundo da unidade e são descarregados no ponto G, podendo ser continuo ou por intervalos de tempo definidos. Os excessos de cristais que ficam na superfície da solução no interior do cristalizador são direcionados para um hidrociclone H, e solução clara é introduzida novamente ao cristalizador através da tubulação de circulação.

A solução mãe está localizada no ponto I. Este processo, como todos os outros de cristalização seguido de resfriamento da solução, pode apenas ser usado quando o soluto possui uma redução apreciável de solubilidade como decréscimo de temperatura. Dentre os produtos fabricados usando esse tipo de cristalizador, pode-se citar: acetato de sódio, tiossulfato de sódio, nitrato de prata, sulfato de cobre, sulfato de magnésio e sulfato de níquel. BAMFORTH (1965) cita a produção de 7 ton.dia^{-1} de cristais de tiossulfato de sódio em um cristalizador com 2 m de diâmetro e 6 m de altura tendo uma área de troca térmica de 200 m^2.

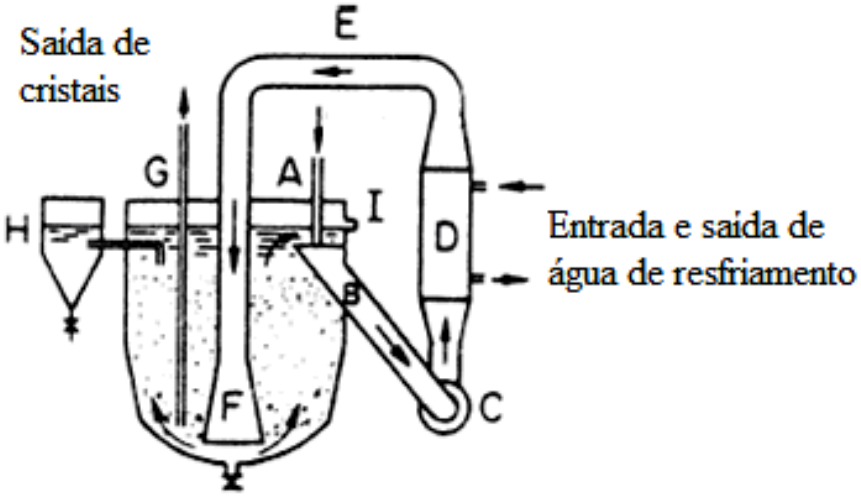


Figura 3.22 – Cristalizador *Oslo-Krystal* (adaptado de MULLIN, 2001).

Há vários métodos de troca térmica com a solução, dentre eles se destaca o método de contato direto de resfriamento (DCC – *Direct Contact Cooling*), que consiste em utilizar o ar como fluido refrigerante que ainda pode ser utilizado como forma de agitação. Há estudos em que emprega-se outros fluidos para contato direto para resfriamento, destacando que o fluido utilizado pode ser também liquido ou sólido. Uma das vantagens em se utilizar cristalizadores DCC é o fato de que não há incrustação nas superfícies de troca de calor.

O cristalizador DCC contínuo mostrado na Figura 3.23 é utilizado para a produção em larga escala de nitrato de cálcio tetrahidratado (ČERNÝ, 1963). Solução aquosa entra a 25ºC e em fluxo contracorrente entra gotículas de fluido refrigerante imiscível à solução, introduzido através de *draft tube* (os quais provocam a formação de gotículas finas do fluido refrigerante) à -15ºC. O magma contendo cristais de tamanho médio de aproximadamente 500 μm é descarregado à -5ºC. O fluido refrigerante de baixa densidade é recolhido no topo e passa por um ciclone para separar a solução aquosa das gotículas de fluido refrigerante, antes de ser reciclado.

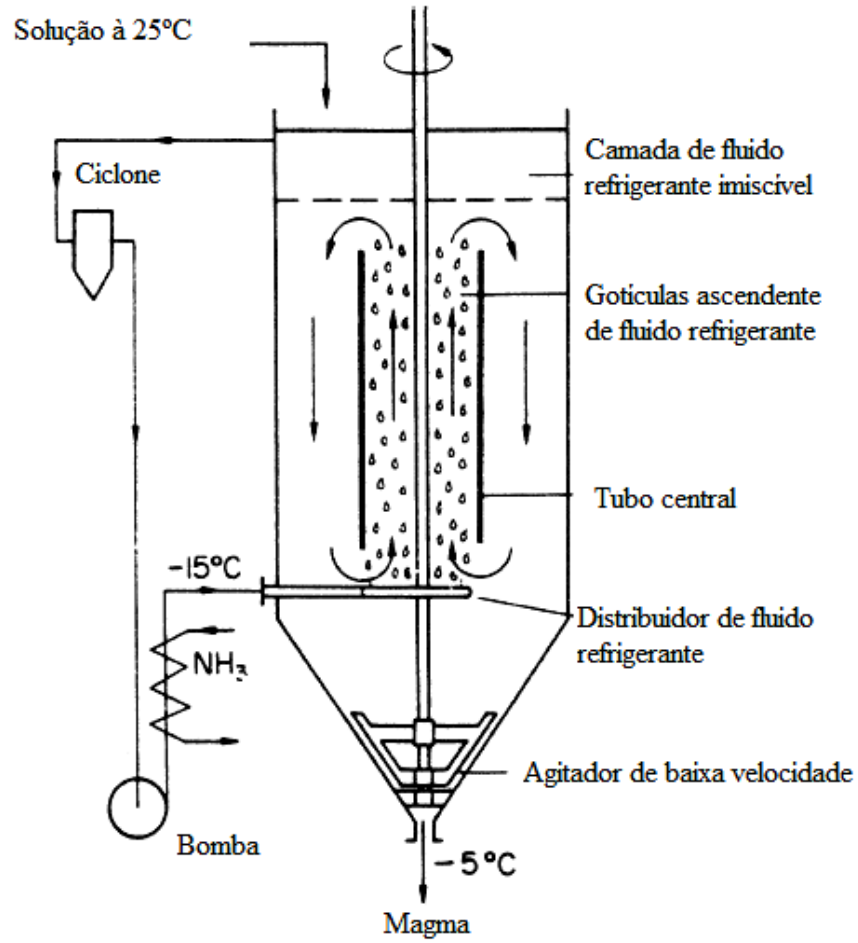


Figura 3.23 – Cristalizador de contato direto de Černý (adaptado de MULLIN, 2001).

No Capítulo 4 foram apresentados os principais conceitos sobre a teoria da vibração. Reportou-se com detalhes os itens que constituiram o sistema de vibração usado no processo de cristalização do ácido cítrico deste trabalho, assim como, a forma que foi quantificada a rotação do excêntrico e, consequentemente, como se chegou ao número adimensional de vibração.

CAPÍTULO 4

VIBRAÇÃO APLICADA À CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO

Neste capítulo foram reportados os fundamentos da vibração, enfatizando o equacionamento para o movimento harmônico (Seção 4.1), os instrumentos mais utilizados para promover a vibração em equipamentos (Seção 4.2) e uma revisão sobre a utilização da vibração para aperfeiçoar processos relacionados à Engenharia Química e de Alimentos (Seção 4.3).

4.1 – Fundamentos da Vibração

Segundo THOMSON & DAHLEH (1998), o estudo de vibração está relacionado com os movimentos oscilatórios de corpos e as forças associadas a eles. Todos os corpos que possuem massa e elasticidade são capazes de vibrar.

Na natureza existem duas classes de vibração: natural e forçada. A vibração natural ocorre quando um sistema oscila sob a ação de suas próprias forças, ou seja, sem a atuação de forças externas. O sistema sob vibração natural vibra em uma de suas frequências naturais, nas quais, são propriedades de um sistema dinâmico estabelecido pela sua distribuição de massa e tenacidade (THOMSON & DAHLEH, 1998). Já a vibração forçada exige uma excitação provocada por forças externas que levam o sistema a vibrar na mesma frequência da excitação.

O movimento oscilatório pode se comportar de duas formas: regularmente, como o pêndulo de um relógio ou irregularmente, como em um terremoto. Se o movimento oscilatório ocorre em intervalos de tempos iguais, ele é denominado periódico, sendo o tempo de repetição τ denominado de período de oscilação e o seu recíproco, $f = 1/\tau$, chamado de frequência (THOMSON & DAHLEH, 1998).

O movimento harmônico é uma forma de movimento periódico e pode ser visualizado através da Figura 4.1, que apresenta um corpo com determinada massa, suspenso por uma mola. Neste corpo é fixada uma fonte luminosa e um filme sensível à luz, que se move constantemente e registra o movimento oscilatório, expresso pela Equação (4.1), onde x representa o deslocamento do corpo na direção vertical (THOMSON & DAHLEH, 1998).

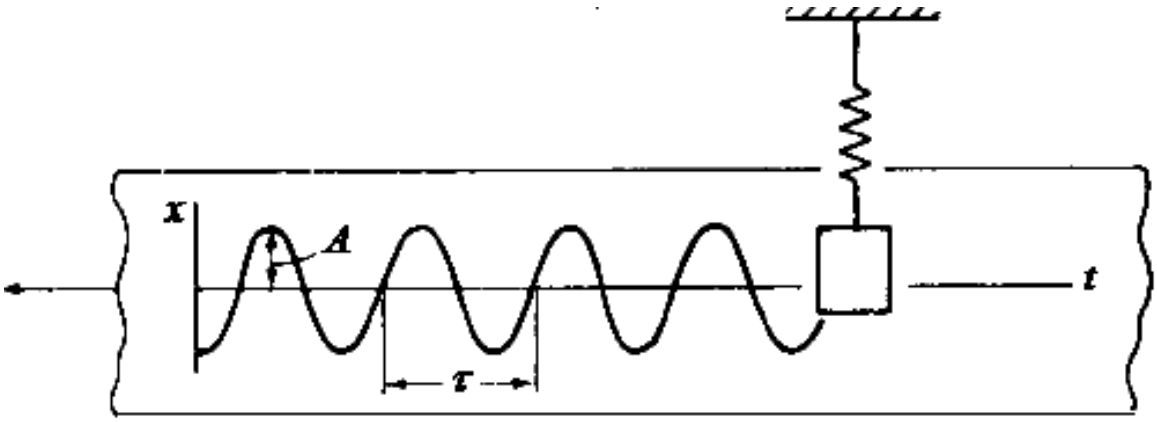


Figura 4.1 – Registro do movimento harmônico (retirado de THOMSON & DAHLEH, 1998).

$$x = A \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{\tau} \tag{4.1}$$

Sendo que: A é a amplitude vibracional, medida a partir da posição de equilíbrio da massa do corpo; t é o tempo (s) e τ é o período de vibração (s). Segundo HIRT *et al.* (1988), uma distinção deve ser feita entre a amplitude e o curso, que são termos comuns na literatura sobre vibração. Curso é a distância pico a pico percorrida durante um ciclo vibracional. A amplitude é a metade do curso.

O movimento harmônico é frequentemente representado como a projeção de uma linha reta, a qual se move sobre um círculo com velocidade angular constante, conforme apresentado na Figura 4.2.

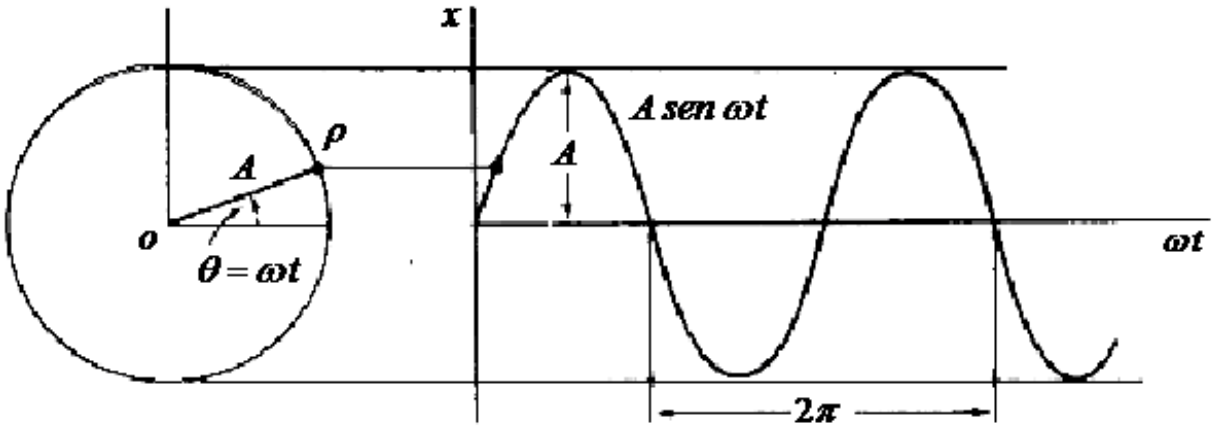


Figura 4.2 – Movimento harmônico representado como uma projeção de um ponto movendo-se em um círculo (adaptado de THOMSON & DAHLEH, 1998).

O deslocamento é dado pela Equação (4.2). O movimento é repetido quando $t = \tau$ e como o movimento harmônico repete-se a cada 2π radianos têm-se a Equação (4.3), sendo ω a frequência angular ($1.s^{-1}$) e f a frequência (Hz), THOMSON & DAHLEH (1998).

$$x = A \operatorname{sen} \omega t \tag{4.2}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi f \tag{4.3}$$

A velocidade ($\dot{x}$) e a aceleração ($\ddot{x}$) do movimento harmônico são obtidas através da diferenciação da Equação (4.2), indicadas pelas Equações (4.4) e (4.5).

$$\frac{dx}{dt} = \omega A \cos \omega t = \omega A \operatorname{sen} (\omega t + \pi / 2) \tag{4.4}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 A \operatorname{sen} \omega t = \omega^2 A \operatorname{sen} (\omega t + \pi) \tag{4.5}$$

A Figura 4.3 mostra a relação entre o deslocamento, a velocidade e a aceleração no movimento harmônico com relação à variação do tempo e do vetor fase.

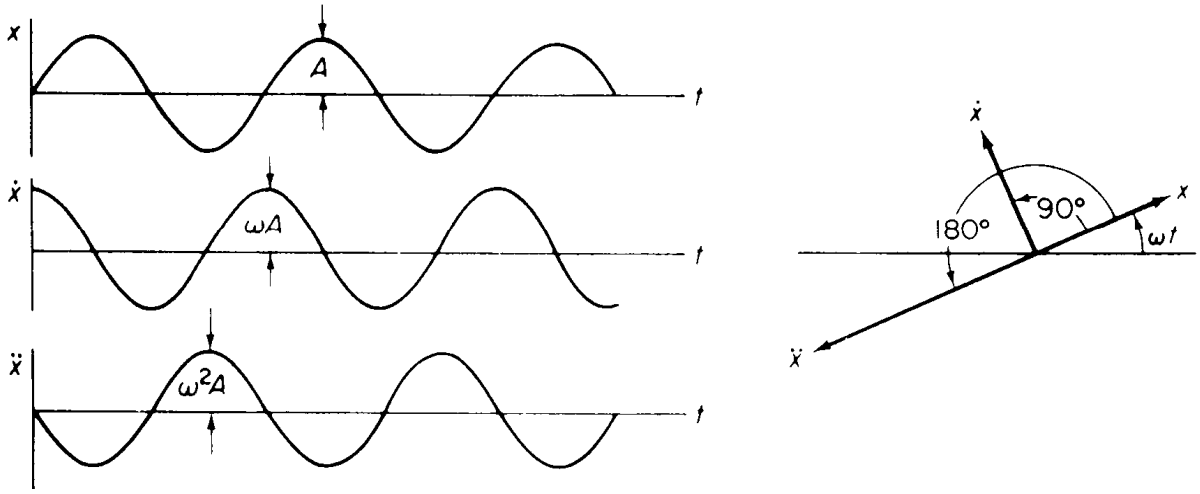


Figura 4.3 – Relação entre o deslocamento, a velocidade e a aceleração no movimento harmônico (retirado de THOMSON & DAHLEH, 1998).

A frequência da vibração forçada depende apenas da força imposta ao sistema. A amplitude, todavia, depende tanto da grandeza da força de oscilação quanto da razão entre a frequência aplicada e a frequência natural do sistema. Se a frequência de excitação coincide com uma das frequências naturais do sistema, uma condição de ressonância é estabelecida, ou seja, a razão entre a frequência de excitação e a frequência natural iguala-se a 1, tornando a amplitude de vibração muito grande (ECCLES, 1990). Isto pode promover situações perigosas, particularmente em estruturas, tais como pontes, edifícios e asas de aviões, que podem se romper em caso de ressonância. Consequentemente, os cálculos de frequências naturais são os mais importantes em estudos de vibração (THOMSON & DAHLEH, 1998).

Na condição de ressonância, segundo FINZER & KIECKBUSH (1992), o sistema vibra com uma amplitude máxima, pois ocorre a absorção máxima de energia do sistema excitador. De acordo com ECCLES (1990), na excitação de um meio constituído por partículas, a ressonância está diretamente relacionada à forma da superfície do leito e a condição para que ela ocorra é definida como uma condição em que o leito se expande rapidamente até atingir um pico de altura, associada à maior porosidade, desenvolvendo ondas intensas na superfície.

4.2. Dispositivos Geradores de Vibração

Segundo CARROLL & COLIJN (1975), o movimento de partículas sob vibração é promovido por dispositivos geradores da ação vibratória. Esses dispositivos são classificados em:

a. Vibrador mecânico de inércia, o qual produz uma considerável força de excitação mediante a rotação de massas desequilibradas.
b. Vibrador pneumático ou hidráulico, o qual produz excitação através de um pistão que oscila no interior de uma câmara, devido à variação, em alta frequência, da pressão relativa entre o fluido que entra e sai da câmara.
c. Vibrador eletromagnético, utilizado em sistemas que operam a alta frequência de vibração, onde uma variação de intensidade elétrica num indutor causa a atração periódica de um induzido, sendo que um sistema elástico possibilita o retorno do induzido à sua posição inicial.
d. Vibrador sonoro, recomendado para material na forma de pó. Produz ondas sonoras quando ar é forçado através de um gerador de som.
e. Vibrador excêntrico, recomendado para geração de forças de excitação intensas e de baixa frequência.

A Figura 4.4 ilustra o princípio de operação de um tipo de vibrador excêntrico formado por um motor, pelo eixo vibratório e pelos pratos perfurados. O motor é alimentado pela rede elétrica e ao aumentar a rotação do mesmo, obtém-se uma frequência de vibração maior.

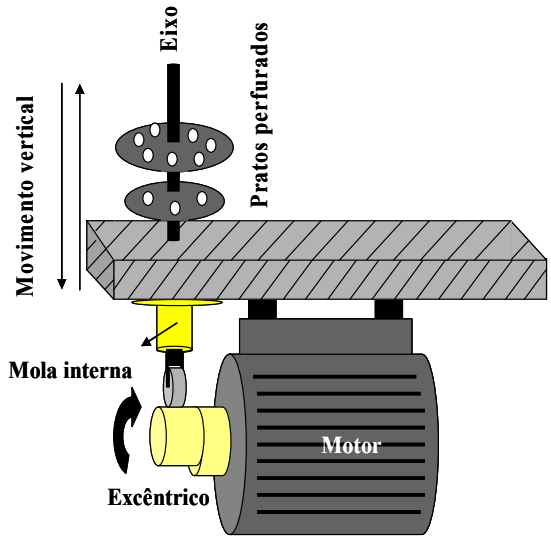


Figura 4.4 – Desenho esquemático de um vibrador excêntrico (MALAGONI *et al.*, 2008).

O princípio de operação de um tipo de vibrador eletromagnético formado por um indutor, pelo induzido e por um sistema elástico está apresentado na Figura 4.5.

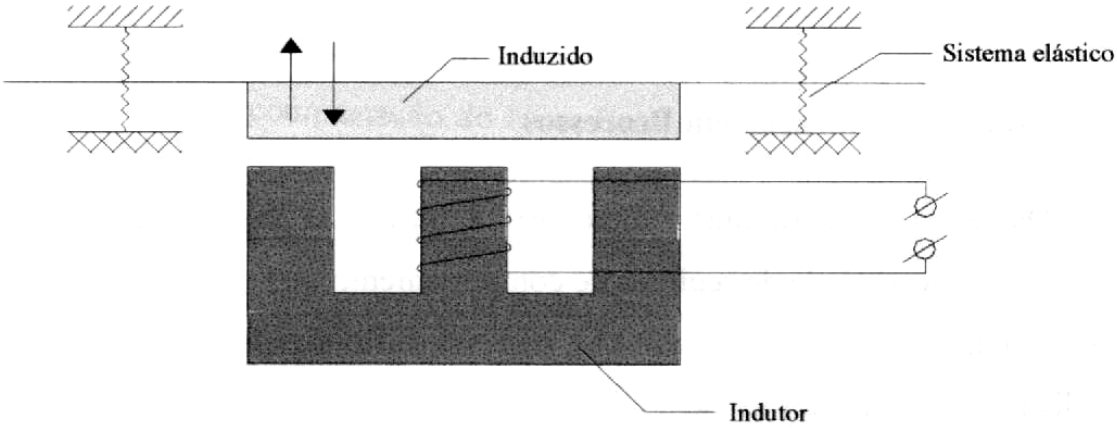


Figura 4.5 – Vibrador eletromagnético (adaptado de FREITAS, 1998 & SFREDO, 2006).

No vibrador eletromagnético apresentado na Figura 4.5, o indutor é alimentado pela rede elétrica e ao aumentar o fluxo magnético o induzido é atraído pelo indutor. Quando o fluxo diminui o induzido retrocede pela ação do sistema elástico (FINZER & KIECKBUSCH, 1992).

De acordo com GUPTA & MUJUMDAR (1980), os leitos podem ser vibrados verticalmente, horizontalmente ou em ângulo com relação ao eixo do leito de sólidos. A forma da onda pode ser senoidal ou de outras formas. Um esquema de vibrador eletromagnético utilizado em transportadores vibratórios é mostrado na Figura 4.6.

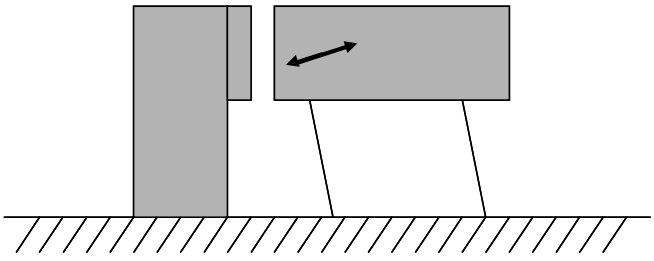
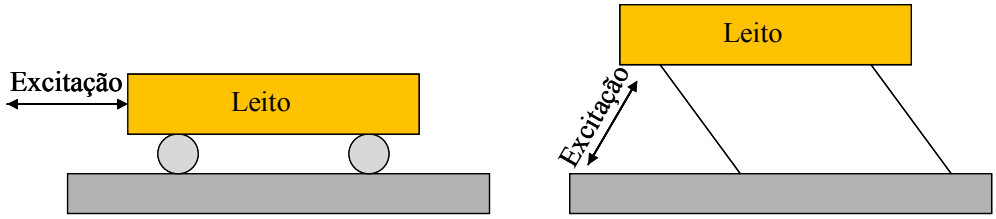


Figura 4.6 – Sistema eletromagnético (adaptado de MARTINS, 2001 & SFREDO, 2006).

Neste sistema, de acordo com MARTINS (2001), a excitação ocorre em função do campo eletromagnético gerado pelo excitador. Este campo provoca uma força variável com forma de onda senoidal, triangular, retangular ou outras. Quando a excitação é longitudinal como apresentada na Figura 4.7(a) o material move-se apenas por deslizamento, ou seja, sempre em contato com o suporte e, consequentemente, a força normal será sempre positiva. Quando a força de excitação é aplicada formando um ângulo com a horizontal, como mostra a Figura 4.7(b), a peça pode mover-se através de pequenos saltos sobre o suporte. Quando a

excitação possui forma de onda senoidal, o suporte também tem um comportamento senoidal, ou seja, as características de excitação do vibrador tendem a ser mantidas pelo suporte.



(a) Excitação longitudinal (b) Excitação inclinada

Figura 4.7 – Modos de aplicação da excitação (adaptado de MARTINS, 2001 & SFREDO, 2006).

4.3 – Utilização da Vibração em Processos

Segundo FINZER (1989), os leitos de partículas submetidos à influência da vibração na direção vertical apresentam uma variedade de regimes de comportamento. A Figura 4.8 apresenta três regimes de operação diferentes: leito vibrado (A), leito vibro-fluidizado (B) e leito fluidizado vibrado (C), utilizando um gráfico da perda de pressão (ΔP) no leito em função da velocidade do ar. Na Figura 4.8, u_{mvf} é a velocidade incipiente de vibro-fluidização e u_{mf} a velocidade inicial de fluidização.

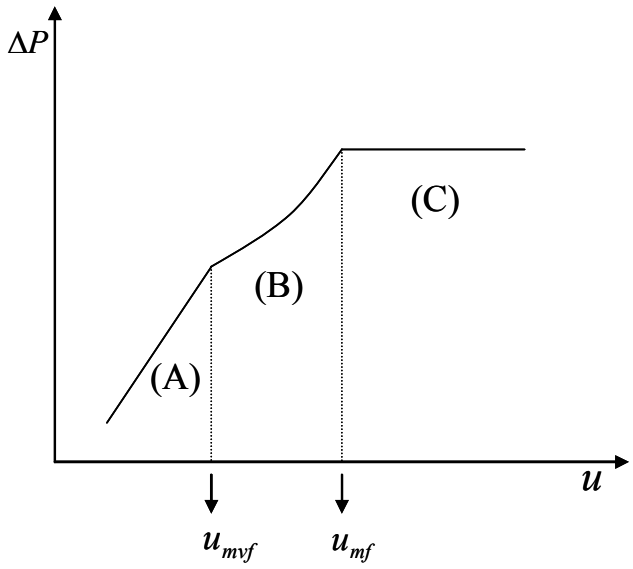


Figura 4.8 – Classificação dos regimes de leitos submetidos à vibração (adaptado de FINZER, 1989 & SFREDO, 2006).

Estes comportamentos estão relacionados ao adimensional (Γ) dado pela Equação (4.6), o qual é definido como a razão entre a máxima aceleração vibracional e a aceleração da gravidade (SFREDO, 2006).

$$\Gamma = \frac{Max\left|-A\omega^2 sen(\omega t)\right|}{g} \tag{4.6}$$

A forma mais simplificada para o cálculo do adimensional de vibração é dada pela Equação (4.7).

$$\Gamma = \frac{A\omega^2}{g} \tag{4.7}$$

sendo: Γ o adimensional de vibração; ω a aceleração vibracional ou frequência angular de vibração ($1.s^{-1}$); g a aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$).

De acordo com SPREDO (2006), o leito é denominado vibrado (sem escoamento de ar) quando $\Gamma > 1$ e se $\Gamma < 1$, geralmente, ocorre uma compactação do leito. Essa situação é indicada na Figura 4.8 (A) e ocorre quando a aceleração vibracional aplicada ao leito é suficientemente alta para provocar um estado correspondente à fluidização particulada. Os leitos vibro-fluidizados (B) correspondem à fluidização particulada. Os leitos vibro-fluidizados (B) correspondem aos leitos aerados onde o ar escoa com velocidade inferior à velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), mas superior à u_{mvf} e a vibração produz $\Gamma > 1$. Para situações em que a velocidade for maior do que u_{mf}, independentemente da aceleração vibracional, tem-se o leito fluidizado vibrado (FINZER, 1989; FINZER & KIECKBUSCH, 1992; THOMSON & DAHLEH, 1998).

O valor do adimensional de vibração é utilizado, na literatura especializada, como um parâmetro para caracterizar o efeito da vibração sobre o comportamento dinâmico de um leito submetido à ação de forças vibracionais. Contudo, a sua própria definição indica que para um mesmo valor de Γ são possíveis várias combinações entre a amplitude e a frequência, sugerindo a possibilidade da obtenção de comportamentos fluidodinâmicos distintos para um mesmo valor do adimensional de vibração. Este fato pode explicar a não concordância entre resultados obtidos por diferentes autores. Desta forma, a utilização de Γ

como um parâmetro universal deve ser complementada com valores da amplitude ou da frequência de vibração para melhor caracterização do efeito vibracional sobre o comportamento fluidodinâmico do leito (DALEFFE & FREIRE, 2004a; DALEFFE & FREIRE, 2004b; SPREDO, 2006).

LINDSEY (1952) estudou a relação entre difusão, frequência e amplitude de vibração usando micro-eletrodos de platina. Para baixas velocidades, a corrente de difusão foi proporcional à amplitude e frequência. Para velocidades altas, maiores que $1,6\times10^{-1}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$, não ocorreu nenhum aumento significativo na corrente com o aumento da frequência ou amplitude. LINDSEY (1952) verificou que com amplitude e frequência adequadas pode-se ter uma velocidade relativa média constante, variando de $2,5\times10^{-1} - 3,0\times10^{-1}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$.

POULIQUEN *et al.* (1997) trabalharam com a cristalização de esferas não-Brownianas com mistura horizontal conforme apresentado na Figura 4.9. Essa metodologia foi inspirada na cristalização coloidal para criar arranjos cristalinos de esferas não-Brownianas.

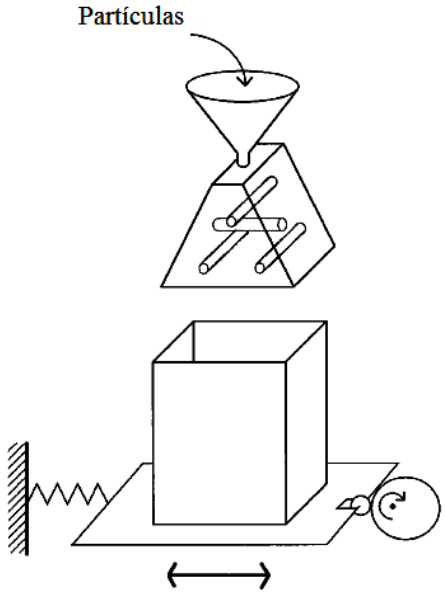
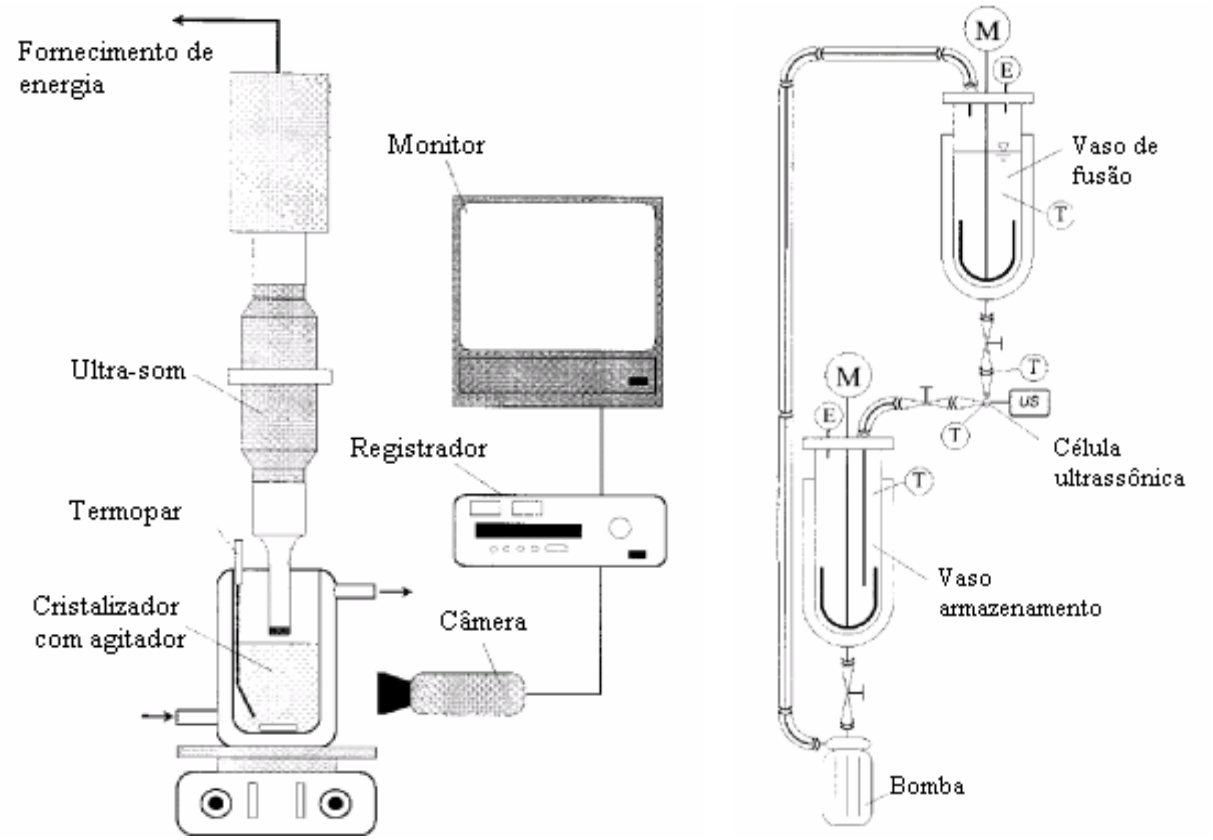


Figura 4.9 – Unidade experimental de POULIQUEN *et al.* (1997).

O método consistiu em colocar continuamente esferas dentro de uma caixa de tamanho: $1,2\times10^{-1}\mathrm{m}\times1,2\times10^{-1}\mathrm{m}\times2,5\times10^{-1}\mathrm{m}$, fixada em uma mesa a qual podia horizontalmente mover-se em um comportamento linear. A vibração horizontal permitiu que as partículas rearranjassem tendo um comportamento similar ao da temperatura na sedimentação coloidal. Um movimento quase senoidal foi induzido pela mesa por meio de um

excêntrico movimentado por um motor. As partículas caíram de um funil de vidro para dentro da caixa através de um conjunto de barras cilíndricas horizontais. O movimento caótico das partículas induzida por colisões múltiplas com as barras promoveram uma distribuição uniforme das partículas sobre a superfície da caixa. A taxa de escoamento das partículas variou modificando-se os funis, ou seja, funis com diâmetros de saída diferentes. Nesse trabalho, foram usadas esferas de vidros com diâmetro de $1{,}98\times10^{-3}\pm0{,}06\times10^{-3}$ m, com densidade $\rho = 2640\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. Esses pesquisadores estudaram a fração volumétrica final de partículas em função do número adimensional de vibração e em função da taxa de preenchimento das mesmas. Gráficos dos comportamentos dessas variáveis no sistema estudado foram reportados, detalhadamente, em POULIQUEN *et al.* (1997).

KALLIES *et al.* (1997) investigaram a produção de suspensões de cristais através de um processo de granulação. Uma nova técnica foi apresentada para produção contínua de cristais usando ultra-som. Uma corrente de material fundido foi super-resfriada e irradiada acusticamente em uma célula ultra-sônica. Nessa pesquisa foram utilizados dois aparatos experimentais, conforme apresentado na Figura 4.10.



(a) – Experimentos estáticos (b) Experimentos dinâmicos

Figura 4.10 – Equipamentos de KALLIES *et al.* (1997).

Na Figura 4.10 (a) foi apresentado o aparato experimental para realizar experimentos preliminares, ou seja, para checar a influência do ultra-som na cinética de cristalização de materiais fundidos super-resfriados. Um vaso encamisado (2×10^{-4} m^3) foi usado no processo de cristalização. Na Figura 4.10 (b), pode-se verificar a utilização de uma célula ultra-sônica para a realização do processo de cristalização. Segundo esses pesquisadores, a aplicação do ultra-som é uma ferramenta efetiva para a produção de cristais a partir de um resfriamento da solução. Nesse trabalho verificou-se a presença de uma grande quantidade de finos. O mecanismo da célula ultra-sônica na nucleação foi testado para substâncias orgânicas, caprol e benzofenona. A nucleação secundária ocorreu devido ao mecanismo de cavitação no sistema. As vantagens do processo contendo uma célula ultra-sônica foram baixos custos, maior uniformidade na distribuição dos cristais e maior efeito de mistura.

O desempenho de um cristalizador, constituído de um vaso de aço inoxidável contendo um eixo vertical vibrado com discos perfurados acoplados ao longo do mesmo, foi estudado por PEREIRA (1997). O equipamento foi denominado *cristalizador de leito vibro-jorrado* (LVJ). O escoamento tipo jorro, da solução contendo os cristais dispersos, foi promovido unicamente pela força vibracional com que o sistema foi excitado.

Ensaios de dinâmica do leito foram efetuados por PEREIRA (1997) para avaliar o desempenho do equipamento. Partículas de resina catiônica dispersas em solução aquosa de glicerol constituíram o sistema sólido-líquido. Foi avaliada a influência de algumas variáveis sobre o grau de suspensão das partículas no fluido, o que foi realizado através da quantificação da concentração de partículas em várias posições do leito. As partículas de menor tamanho foram dispostas em suspensão com maior facilidade, o aumento da frequência de vibração imposta ao sistema produziu aumento da concentração local de partículas, e a utilização de um tubo interno intensificou o escoamento da fase sólida.

PEREIRA (1997) realizou ensaios de cristalização no cristalizador de LVJ. Fatores tecnológicos e parâmetros vibracionais foram avaliados quanto a sua influência nas características do produto obtido, em ensaios de cristalização de sacarose por resfriamento de solução saturada do soluto. O acompanhamento da cristalização foi efetuado pela retirada de amostras. Foi observada a maior taxa de crescimento de cristais sob operação à maior temperatura. Além disso, verificou-se que menores taxas de resfriamento da suspensão e um suficiente grau de turbulência à superfície livre do leito atuaram no sentido de minimizar a taxa de geração de novos núcleos cristalinos no sistema. Pequenos cristais de sacarose introduzidos no cristalizador cresceram a taxas de até $0{,}50\times10^{-3}$ m$\cdot$h^{-1}, os quais atingiram

$2,75 \times 10^{-3}$ m para sua segunda maior dimensão linear. Obteve-se resultados otimizados com a utilização de sementes selecionadas no procedimento de semeadura da solução.

De acordo com PEREIRA (1997), foi dada ênfase à técnica de separação dos cristais provenientes das amostras de suspensão retiradas do cristalizador, bem como ao método de tratamento dos dados de distribuição granulométrica obtidos à partir do peneiramento, de modo a melhor avaliar-se o desenvolvimento das partículas durante a operação de cristalização.

FUMIKO *et al.* (2000) desenvolveram duas correlações dimensionais de vibração em um estudo espectroscópico do processo de cristalização de polietileno-2,6-naftaleno. Nesse estudo envolvendo espectroscopia, verificaram-se mudanças na estrutura cristalina desse composto durante a cristalização para diferentes períodos de indução. Foi observada uma faixa de vibração extensa para um carbonilo principal, e uma outra faixa de vibração, para o anel de naftaleno. Segundo esses pesquisadores, essas faixas de vibração são diferentes devido à coplanaridade do carbonilo e do anel de naftaleno. Uma diferença na estrutura ou na conformação desses compostos foi verificada entre o processo de cristalização por resfriamento e por fusão.

STRAßBURGER & REHBERG (2000) investigaram o processo de cristalização de monocamadas de esferas de aço em um sistema de vibração horizontal. A dinâmica de um grupo de 500-5000 esferas foi estudada em um prato com ação vibratória no sentido horizontal. Uma transição a partir de um arranjo casual de esferas originou uma estrutura bi-dimensional cristalina quando a fração preenchida (número de partículas) aumentou. A transição foi quantitativamente caracterizada pela determinação de um parâmetro obtido a partir de uma função distribuição de esferas.

WANG & ZHOU (2001) estudaram os efeitos da vibração na cristalização de uma mistura de polipropileno isotático (iPP) e polietileno de alto peso molecular. Nesse trabalho, foram utilizados calorimetria diferencial de varredura e difração de raio-X. Para misturas agitadas sob altas frequências e ou grandes amplitudes de vibração, o ponto de fusão do polietileno diminuiu enquanto que o ponto de fusão do iPP aumentou. Os resultados mostraram que a cristalinidade total do sistema tornou-se alta, junto com uma grande quantidade de iPP da forma β. Esses resultados mostraram que ambos os componentes influenciam um ao outro no processo estudado. A morfologia resultante afetou a cristalização e também os comportamentos de fusão. Esses autores também reportaram que a vibração na

mistura, possivelmente, afetou a conformação de algumas cadeias de polipropileno favorecendo o empacotamento na forma β.

A influência do tipo de agitação na cristalização do ácido cítrico em batelada foi estudada por BESSA (2001). Foram utilizados dois cristalizadores. No primeiro, o conteúdo de cristalização foi agitado com paleta rotativa e no segundo, com discos vibrados como mostrado na Figura 4.11.

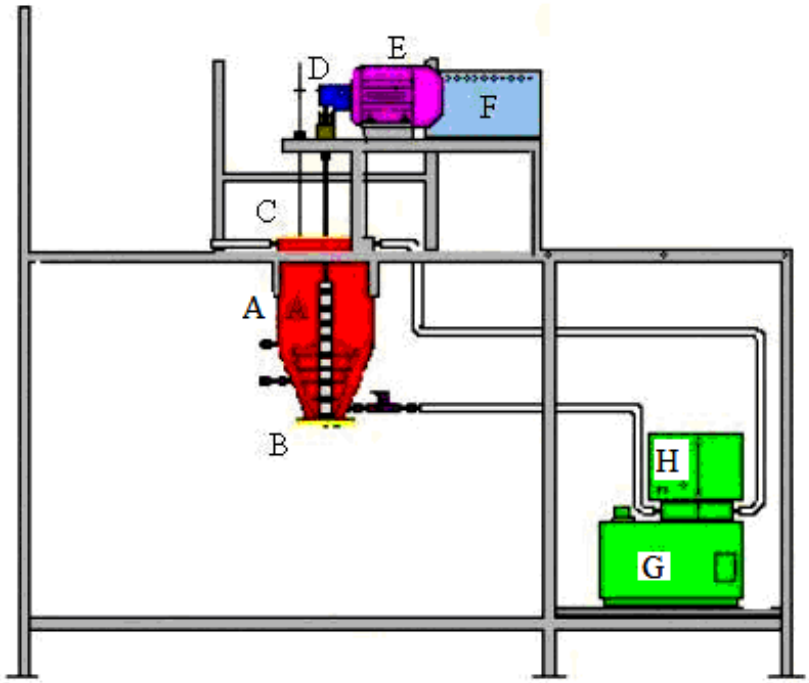


Figura 4.11 – Unidade de cristalização em leito vibrado (BESSA, 2001). A) cristalizador; B) membrana de borracha; C) Suporte de fixação; D) excêntrico; E) motor elétrico; F) Regulador de frequência; G) banho termostatizado e H) controlador de temperatura.

A unidade experimental de BESSA (2001) relativa ao cristalizador com discos vibrados foi constituída de um cristalizador de leito vibrado de aço inoxidável, com uma seção cilíndrica seguida de uma seção tronco-cônica, onde realizou-se a cristalização, um sistema de vibração e um banho termostatizado. Para esta unidade, foram selecionados $S = 1,09\ (T_{sat}/T_{op})$ e $\Gamma = 1,24$ como as melhores condições de operação.

A cinética de crescimento dos cristais de ácido cítrico foi avaliada por BESSA (2001) mensurando a massa e a dimensão característica dos cristais em função do tempo de cristalização. O efeito de população no processo de cristalização foi estudado para um tempo de 0,5 h. Segundo BESSA (2001), o cristalizador de leito vibrado apresentou melhor desempenho em relação ao cristalizador de vidro que operou com paleta rotativa. Ao

utilizar a vibração, pôde-se operar com maior frequência de excitação, sendo dominante a influência da vibração em relação à agitação com paleta rotativa. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos na cinética de crescimento dos cristais de ácido cítrico para um volume de solução no cristalizador de $1,2\times10^{-3}$ m^3, $\Gamma = 1,24$, $T_{sat} = 60^{\circ}\mathrm{C}$, $T_{op} = 55^{\circ}\mathrm{C}$, $T_{banho} = 56^{\circ}\mathrm{C}$, $S = 1,09\ (T_{sat}/T_{op})$ e $N = 100$ sementes.

Tabela 4.1 – Cinética de crescimento do ácido cítrico em leito vibrado (BESSA, 2001).

Tempo (h)	$L_c \times 10^3$ m
0,00	0,979
0,25	1,176
0,50	1,378
0,75	1,483
1,00	1,498
1,25	1,646
1,50	1,742
1,75	1,771
2,00	1,783

Dados de cristalização, variando a população de sementes, foram estudados por BESSA (2001) e estão reportados na Tabela 4.2. Nesses experimentos, o tempo de cristalização foi de 30 min. As outras variáveis foram mantidas constantes conforme experimentos realizados no estudo da cinética de crescimento do ácido cítrico.

Tabela 4.2 – 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

BARTELS & FURMAN (2002) estudaram o efeito de frequências sônicas e ultra-sônicas na cristalização do basalto. Inicialmente, os experimentos foram realizados com o objetivo de determinar em quais vibrações ou em quais faixas de frequências (de sônicas a ultra-sônicas) existe um efeito significativo no processo de cristalização do basalto. Os experimentos, com material fundido, foram feitos com uma amostra de basalto álcali. Um cristal de quartzo piezoelétrico e um gerador foram usados para produzir ondas de 1,5 MHz e 150 kHz. As ondas foram propagadas, para cada carga experimental, ao longo de um fio de

platina. Os experimentos foram realizados a 1182ºC; nesta temperatura, a amostra foi 25% cristalina e tinha olivina e plagioclásio.

Segundo BARTELS & FURMAN (2002), os experimentos vibrados produziram cristais plagioclásios, isto é, menos euhedrais e com uma aparência ruim quando comparados os experimentos estáticos. As distribuições de tamanho dos cristais plagioclásios foram maiores para experimentos vibrados, com uma densidade populacional alta de cristais pequenos. O efeito na distribuição de tamanho dos cristais de olivina foi menor. De acordo com esses autores, se o efeito no plagioclásio estendeu para baixas frequências vibracionais, pode-se dizer que é possível que este fenômeno possa ocorrer em magmas antecedentes a erupção. A técnica experimental desenvolvida para produzir vibrações foi potencialmente útil para melhorar a homogeneidade de materiais fundidos e também para aumentar a probabilidade de se alcançar o equilíbrio sólido-líquido do minério em procedimentos experimentais (BARTELS & FURMAN, 2002).

TONG *et al*. (2004) desenvolveram uma nova técnica para observar a morfologia de polipropileno usando vibração ultra-sônica com o aparato apresentado na Figura 4.12.

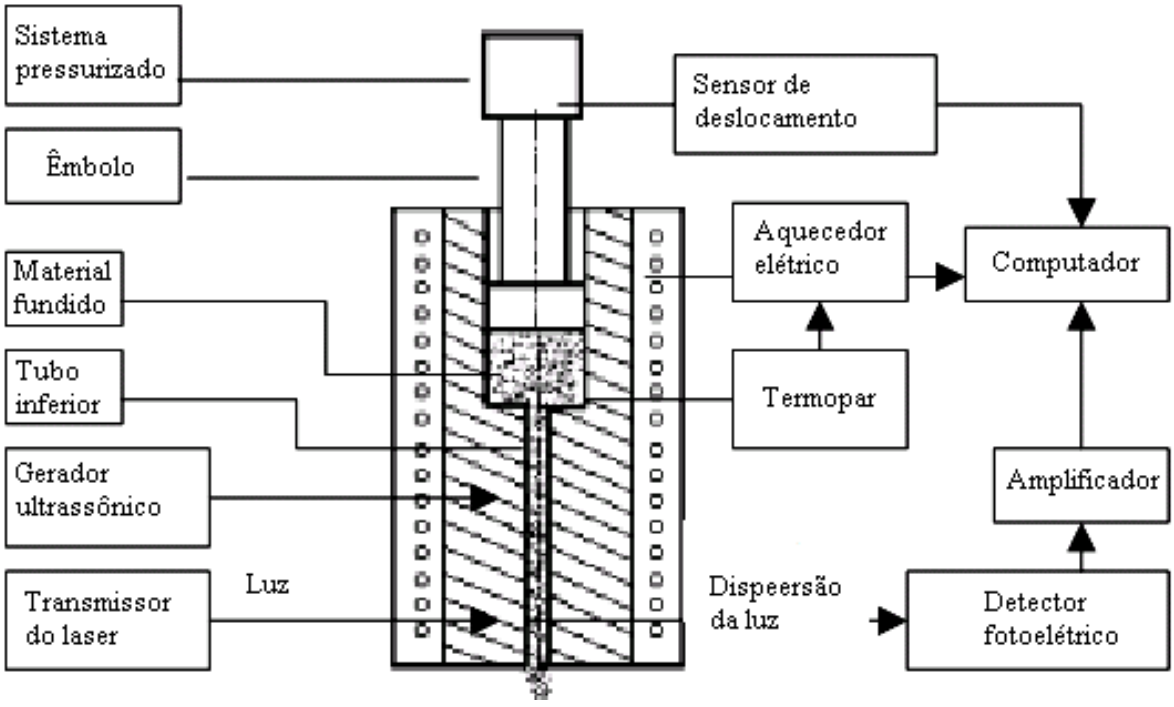


Figura 4.12 – Aparato experimental usando vibração ultra-sônica (adaptado de TONG *et al*., 2004).

Polipropileno fundido foi extruído preenchendo o tubo inferior a 200ºC. Para simplificar os fatores de efeito dos experimentos, polipropileno (PP) fundido foi mantido em repouso por 20 min a 200ºC para eliminar o efeito da pressão, então, a temperatura foi reduzida a uma taxa de 2ºC.min^{-1}. A técnica SALS (pequeno ângulo de dispersão da luz) com observação *in-situ* da fase de transição do polímero foi utilizado nos experimentos. Quando o PP começou a cristalizar verificou-se flutuações na densidade desse composto o que induziu variações na intensidade da luz dispersa. Com o aumento do tamanho e número de cristais, a intensidade de luz dispersa aumentou no início e diminuiu após ocorrência de dispersões múltiplas.

Para detectar o efeito da vibração ultra-sônica na cristalização do polipropileno, a vibração ultra-sônica foi acrescentada ao sistema quando a intensidade da luz dispersa aumentou, isto é, a cristalização do PP iniciou sob uma energia ultra-sônica de 100 W. Os experimentos permitiram verificar que a vibração ultra-sônica promoveu um decréscimo da taxa de cristalização e fez um PP cristalizável a baixas temperaturas.

ZHENG *et al.* (2004) estudaram o efeito da vibração na morfologia e na estrutura dos cristais de propileno isotático (iPP) em um processo de cristalização não-isotérmico. O tamanho, a estrutura e a cristalinidade dos cristais de iPP sob vibração ou sem vibração foram investigados utilizando-se calorimetria de escaneamento diferencial, difração de raio-X e microscopia ótica polarizada. Os resultados revelaram que para altas taxas de resfriamento, a cristalinidade das amostras sob vibração diminuíram, e que para baixas taxas de resfriamento, se manteve constante por causa do abrandamento ou relaxamento da cadeia cristalina. Por outro lado, os tamanhos do iPP esféricos sob vibração diminuíram quando comparado com aqueles sem vibração. Levando em consideração o abrandamento da cadeia de iPP, acredita-se que as condições de vibração influenciam na parte principal (forma-α) dos cristais de iPP o que é mais complexo. Um aumento da forma-β na fase cristalina foi resultante de uma imposição à vibração. Segundo esses autores, os resultados indicaram que os cristais de iPP-β é dependente das variáveis: amplitude de vibração e tempo de cristalização.

HUO *et al.* (2005) investigaram os efeitos de oscilação no comportamento da cristalização do iPP. Nesse trabalho foram realizados análises de difração de raio-X e de calorimetria diferencial de varredura (DSC), além de verificar o estado de cisalhamento do sistema. Os efeitos de oscilação e frequência no processo de cristalização e a morfologia do iPP foram investigados também. Os cristais de forma β foram obtidos depois de uma mistura oscilatória a uma frequência fixada de 2 Hz, sendo que, a cristalinidade β aumentou em

função do aumento da oscilação. Para uma oscilação fixa de 100%, a cristalinidade β variou pouco com o aumento da frequência. O grau de orientação das cadeias moleculares aumentou com a o aumento da oscilação. Se a oscilação for alta o bastante, filamentos dos cristais emergem. Segundo HUO *et al.* (2005), foi difícil estudar os efeitos da frequência na morfologia da cristalização do iPP. O grau de orientação das cadeias moleculares variou pouco em diferentes frequências de oscilação.

A histerese e competição entre a desordem e cristalização no escoamento granular vibrado e com cisalhamento foi pesquisada por DANIELS & BEHRINGER (2005). Os experimentos com partículas esféricas em uma célula vibrada em baixo e com cisalhamento anular 3D em cima mostraram uma histerese na transição congelamento/derretimento. Sob vibração suficiente um estado cristalino foi observado podendo-se fundir a um determinado cisalhamento. A distribuição de força apresentou picos duplos no estado cristalino e um único pico com um comportamento exponencial para o estado desordenado. Relações contínuas entre pressão e volume com $dP/dV > 0$ existiu para estados de fusão descontínuos ou intermitentes para uma faixa específica dos parâmetros.

DANIELS & BEHRINGER (2006) realizaram a caracterização da transição congelamento/derretimento em um meio granular vibrado e com cisalhamento, conforme apresentado na Figura 4.13.

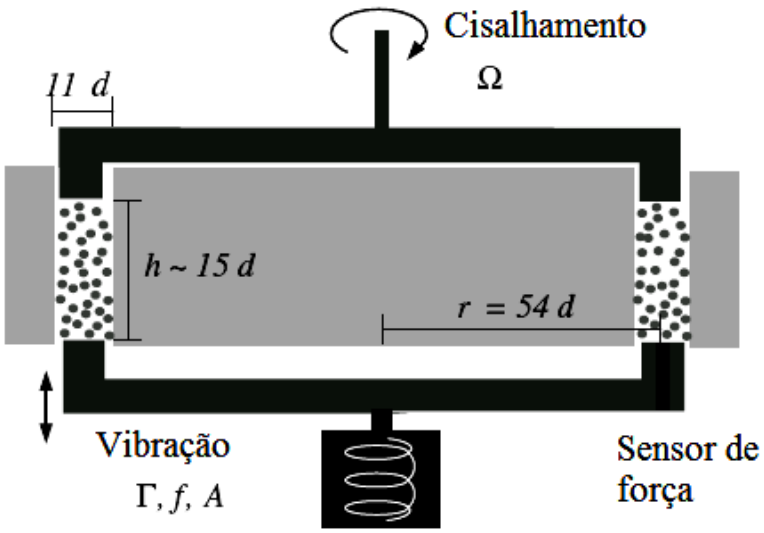


Figura 4.13 – Esquema da seção-transversal do aparato de DANIELS & BEHRINGER (2006).

O aparato experimental de DANIELS & BEHRINGER (2006) consistiu de uma região anular contendo esferas de polipropileno monodispersas de diâmetro $d = 2,29 - 2,39 \times 10^{-3}$ m e densidade $\rho = 900\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, como mostrado na Figura 4.13, com a pressão P e volume V (altura h) sobre uma mola dentro de um agitador eletromagnético. As partículas foram vibradas em movimento vertical contínuo, enquanto que as paredes laterais permaneciam fixas. Condições limites para o agitador controlado no fundo do prato permitiram a dilação do sistema sob cisalhamento, para altas vibrações (A = 0-0,2d) sobreposta a baixas dilações (máximo de 0,5d). O superfície lisa do prato de fundo era de alumínio, e o prato de topo tinha uma camada desordenada de partículas de coladas.

Para caracterizar os estados de transição, DANIELS & BEHRINGER (2006), obtiveram imagens através de um vídeo das partículas em alta velocidade na parede exterior do equipamento. Nesses experimentos, foram fixados a frequência de vibração (60 Hz) e o número de partículas (71.200). A amplitude de vibração e a taxa de cisalhamento foram modificadas nos ensaios. O número adimensional de vibração variou de 0 a 6 e a taxa de cisalhamento variou de 0,058 a 9,3.

ALAVI *et al.* (2006) estudaram a cristalização do óxido de ítrio (Y_2O_3) microscópico em um reator de leito fluidizado que operou de 900 a 1200ºC. Para demonstrar as vantagens do processo usando leito fluidizado em relação ao processo que opera de forma estática, um estudo comparativo das principais características das partículas foi realizado após um tratamento térmico em um cadinho e em um reator de leito fluidizado de altas temperaturas (RLFAT).

Dois processos de fluidização ativada foram estudados por ALAVI *et al.* (2006). Foram utilizadas partículas de óxido de ítrio de vários tamanhos (grossas e finas) sendo que a fluidização foi promovida por vibração. O comportamento hidrodinâmico desses leitos fluidizados foi analisado através de medidas de queda de pressão. Condições de fluidização convenientes foram obtidas para os dois processos de fluidização ativada, ambos em leitos isotérmicos. A distribuição de tamanho, a cristalinidade e a morfologia exterior das partículas antes e depois dos tratamentos térmicos foram analisadas e comparadas para os três sistemas testados. Alguns fenômenos de pré-sinterização ocorreram a 1200ºC, os quais foram claramente mais intensos no cadinho do que na fluidização ativada. A cristalinidade das amostras tratadas foi equivalente para os três métodos de tratamento térmico.

MAKI *et al.* (2008) investigaram quantitativamente os efeitos da agitação na cristalização de uma proteína usando um novo sistema de agitação o qual pode agitar um pequeno volume de solução de proteína. Esse aparato é apresentado na Figura 4.14.

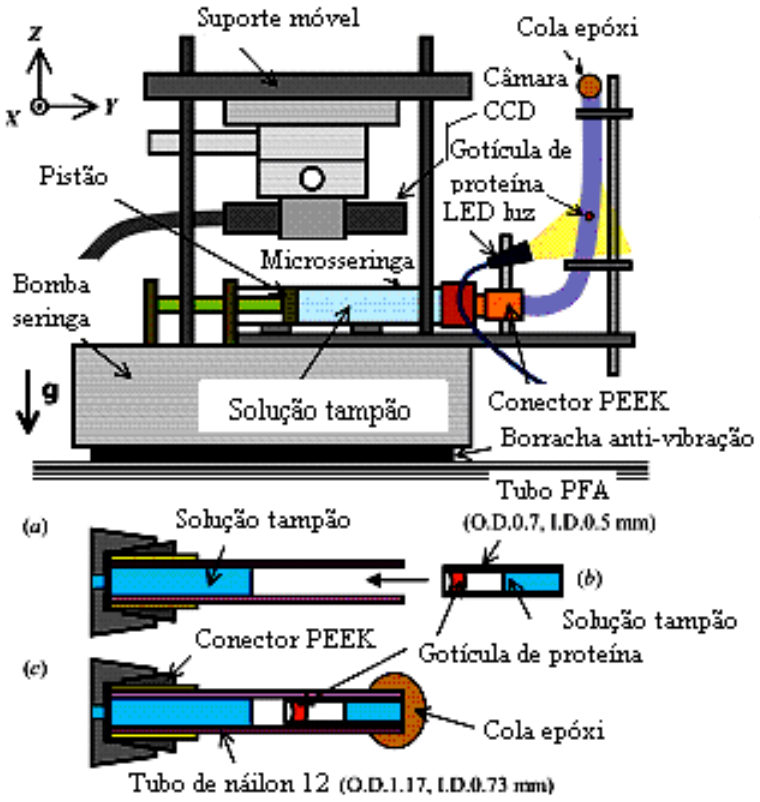


Figura 4.14 – Ilustração esquemática do aparato de MAKI *et al.* (2008). (a), (b) e (c) Utensílios para injetar gotículas de proteína no tubo.

No aparato experimental de MAKI *et al.* (2008), gotículas da proteína lisozima de ovos brancos de galinha com volume de 100-200 nL vibraram em um tubo PFA vertical. A vibração foi produzida por uma diferença de pressão periódica, a qual foi gerada pelo movimento de um pistão controlado por uma bomba microsseringa (PHD200-P). Em outra parte do aparato, microsseringas (1705 TLI-50 µL SYR) e um tubo náilon 12 (diâmetro interno $0,73\times10^{-3}$ m, diâmetro externo $1,17\times10^{-3}$ m) foram preenchidos com uma solução tampão (região azul da Figura 4.10a). Usando uma micropipeta, solução tampão e soluções de proteína de 100-200 nL foram colocadas em um tubo PFA (diâmetro interno $0,50\times10^{-3}$ m, diâmetro externo $0,70\times10^{-3}$ m), como mostrado na Figura 4.10(b). Posteriormente, o tubo PFA foi colocado dentro de um tubo de náilon 12, como apresentado na Figura 4.10(c). Finalmente, um adesivo epóxi de dois componentes (araldite) foi usado para vedar o espaço entre os tubos.

O processo de cristalização foi registrado usando uma câmara CCD que foi fixada sobre a bomba tipo microsseringa. As imagens foram gravadas em um computador usando o *software Image Pro-Plus*. O foco da câmara foi ajustado usando uma plataforma móvel. Uma borracha anti-vibração foi usada para absorver a vibração externa. Uma fonte luminosa (LED) foi usada para evitar elevação da temperatura. A unidade experimental foi colocada dentro de uma incubadora à temperatura de 293 ± 0,1 K.

Condições de agitação ótimas para cristais de lisozima foram exploradas para estimar o número de Reynolds (Re) e também para determinar as melhores dimensões desses cristais. Fluxos intermitentes, assim como, números de Re baixos, foram determinados visando contribuir significativamente para o crescimento de um pequeno número de cristais grandes.

ARDELEAN *et al.* (2008) apresentaram algumas instalações que foram feitas usando microrresfriadores e cristalizadores com distribuição de materiais que operam de forma contínua. De acordo com esses pesquisadores, industrialmente, transportadores helicoidais e vibratórios são mais eficientes para materiais pulverizados ou granulares.

No Capítulo 5 foram apresentadas as metodologias e os resultados e discussão dos ensaios preliminares com água e também com ácido cítrico comercial usando a melhor condição de vibração e supersaturação encontrada por BESSA (2001), porém, para um número de sementes igual a 1000.

A metodologia de determinação da amplitude e da freqüência de vibração também foi descrita no Capítulo 5.

Nos ensaios preliminares usou-se o cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica, o mesmo utilizado por BESSA (2001). O agitador do vaso de cristalização foi constituído por quatro discos perfurados.

Um segundo cristalizador tronco-cônico foi construído, sendo a parte tronco-cônica idêntica ao primeiro cristalizador e o agitador consistiu de dois discos perfurados. Neste equipamento foram feitos os ensaios com ácido cítrico comercial do Planejamento Composto Central (PCC), além disso, estudou-se a cinética de crescimento para a melhor condição operacional. As taxas de crescimento e o coeficiente de transferência de massa global foram determinados no estudo da cinética de crescimento. Foi realizado um estudo de crescimento dos cristais para a melhor condição operacional de Γ e N, porém, com a supersaturação de BESSA (2001). Estudou-se o efeito de população variando as sementes de 100 a 900 para a condição otimizada de Γ e S.

CAPÍTULO 5

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO COMERCIAL

Neste capítulo foram apresentados os dois cristalizadores usados no desenvolvimento deste trabalho. O primeiro cristalizador constituído de uma parte cilíndrica seguida uma parte tronco-cônica (Seção 5.1) e o segundo cristalizador que tem um formato tronco-cônico (Seção 5.3.6). Na Seção 5.2 foi descrita a metodologia e os resultados dos ensaios com água. No Item 5.2.1 foi apresentada à metodologia de determinação da amplitude e da frequência de vibração imposta ao agitador de discos perfurados do cristalizador. Os equipamentos empregados nas medidas e as equações do cálculo da frequência angular de vibração foram enfatizados. Na Seção 5.2.2 foram apresentados os resultados dos ensaios com água através de fotos. Na Seção 5.3 foram descritas as metodologias e, foram apresentados os resultados obtidos usando ácido cítrico comercial no primeiro cristalizador, além disso, reportou-se o tipo de sementes utilizadas e o processo de cura (Seção 5.3.1).

A metodologia de preparação das soluções saturadas foi mencionada no Item 5.3.2. A técnica do quarteamento foi descrita no Item 5.3.3 e a forma de quantificar a dimensão característica e a massa dos cristais foram descritas na Seção 5.3.4. Na Seção 5.3.5 foram apresentados os resultados e discussão do processo de cristalização usando 1000 sementes através do primeiro cristalizador.

No Item 5.3.6 foram apresentados os dados obtidos com ácido cítrico comercial no Planejamento Composto Central (PCC) usando o segundo cristalizador. Neste item, foram reportados os dados obtidos para encontrar a condição operacional otimizada e também o estudo da cinética de crescimento em duplicata para a condição otimizada. Na Seção 5.3.7 foi apresentado um experimento onde trabalhou-se com a condição otimizada de Γ e N, porém, com uma supersaturação de 1,07. No Item 5.3.8, estudou-se o efeito de população das sementes mantendo o Γ e o S da condição otimizada.

5.1 – A Unidade Experimental

Visando estudar a cristalização de ácido cítrico comercial e também a extração, purificação e cristalização do ácido cítrico presente no fruto lima ácida Tahiti, um aparato

experimental, com possibilidade de transferir vibração, foi montado e construído conforme apresentado na Figura 5.1.

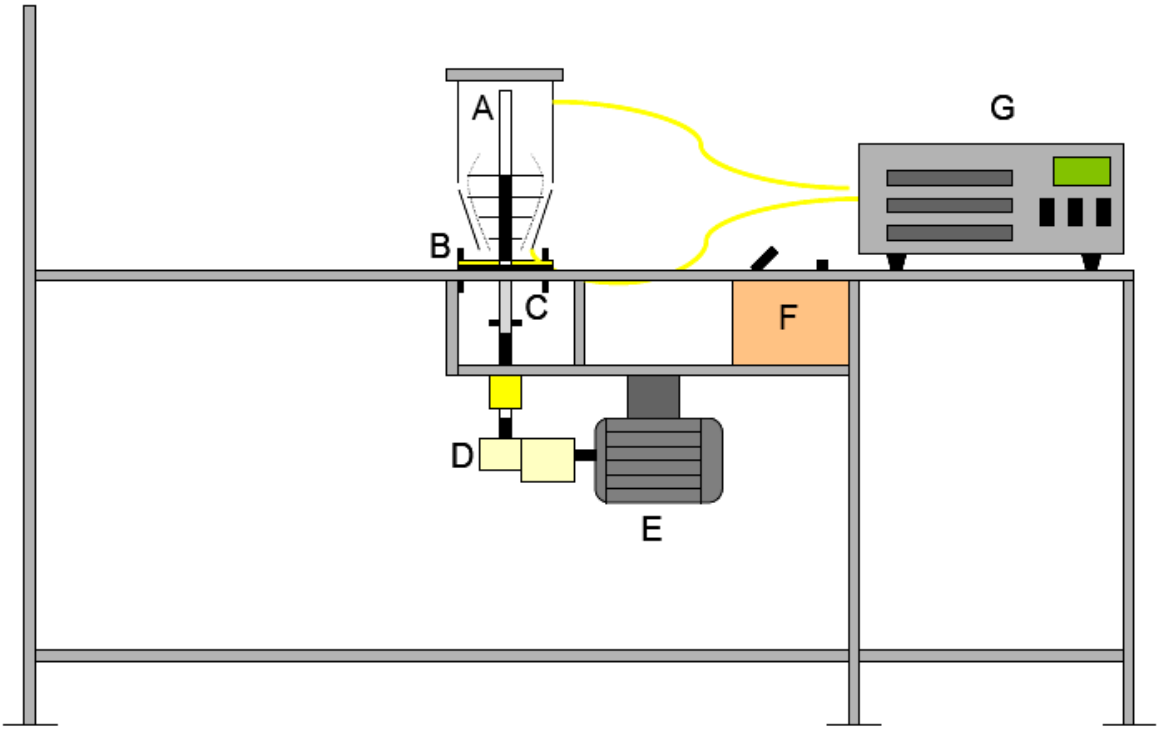


Figura 5.1 – Esquema do aparato experimental: A – cristalizador; B – membrana de borracha sintética; C – eixo vibratório; D – excêntrico; E – motor elétrico; F – variador eletrônico de frequência; G – banho termostatizado.

O aparato experimental consistiu de um cristalizador (A) encamisado construído em aço inoxidável com uma seção cilíndrica seguida de uma seção tronco-cônica, que faz com o plano horizontal um ângulo de 44°. O mecanismo de vibração foi constituído de um eixo vibratório (C) que atravessava longitudinalmente o vaso, passando pela membrana de borracha sintética (B) na parte inferior do vaso. A espessura da borracha Mercur foi de $2{,}85\times10^{-3}$ m. O eixo do agitador passou pela membrana através de um furo. Uma arruela foi colocada na parte superior da borracha, e outra na parte inferior, para promover a total vedação do sistema. A parte do eixo interna ao leito continha discos perfurados, separados entre si por anéis de aço inoxidável, sendo o disco superior preso por um anel fixo ao eixo por meio de um parafuso hale de aço inoxidável. Este agitador possuía quatro discos de espessura $1{,}17 \times 10^{-3}$ m. Os diâmetros de cada disco, sendo o maior o superior e o menor o inferior eram, 0,120, 0,100, 0,080 e 0,060 m, respectivamente. O primeiro disco continha 4 fileiras de 16 furos cada, o segundo tinha 3 fileiras de 16 furos cada, o terceiro possuía 2 fileiras de 16

furos cada e 1 fileira de 8 furos e o último disco tinha 2 fileiras de 8 furos cada. O diâmetro dos furos era 0,005 m. O espaçamento disco-disco foi de 0,020 m e o espaçamento membrana-disco era de 0,015 m. A Figura 5.2 apresenta com maiores detalhes o agitador com quatro discos perfurados. As dimensões do cristalizador e do agitador foram reportadas no Apêndice A.



Figura 5.2 – Detalhes do agitador com quatro discos perfurados.

O eixo foi excitado por um excêntrico (D), acionado por um motor elétrico (E) de 565 W de potência. O motor estava conectado a um variador eletrônico de velocidade (F), o que possibilitou a variação da frequência de vibração. Uma mola disposta acima do excêntrico completou o dispositivo de vibração. Uma camisa permitiu o controle da temperatura do fluido dentro do cristalizador, o que foi feito por meio de banho termostatizado (G) com bomba para a circulação de água pelo espaço encamisado.

5.2 – Ensaios Preliminares com Água

Foram adicionados no cristalizador $2{,}75 \times 10^{-3}$ m^3 de água destilada em destilador fabricado pela Quimis, modelo G.341.25, e deionizada através de um deionizador contendo resinas trocadoras de íons, fabricado por E.J. Krieger & Cia Ltda, modelo Permution.

A temperatura da água foi determinada, inserindo no cristalizador, através de um ponto de amostragem, um termopar calibrado da marca Ecil, modelo TT-2. Utilizou-se também um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ-LH com resolução de 0,1°C. A temperatura do sistema foi mantida constante (resolução de ± 0,1°C) através da camisa

externa alimentada com água de um banho termostatizado da marca Tecnal, modelo TE-184. No Apêndice B foram reportados a metodologia e os dados obtidos para elaboração da curva de calibração do termopar.

A rotação do excêntrico foi obtida utilizando-se um tacômetro digital da marca Shimpo, modelo DT-205B e a amplitude do sistema de vibração foi obtida usando um paquímetro eletrônico digital da marca Starrett nº 727. A metodologia usada para determinar a rotação e amplitude foram descritas detalhadamente na Seção 5.2.1.

5.2.1 – Determinação da Amplitude e da Frequência de Vibração

O sistema de vibração utilizado neste trabalho foi construído e montado junto ao cristalizador, sendo constituído pelos seguintes acessórios:

1) Eixo: Esta peça possuía uma mola interna de forma que o sistema trabalhasse sem folgas. A Figura 5.3 apresenta o eixo juntamente com um rolamento sobre o excêntrico.



(a) Vista frontal



(b) Vista lateral

Figura 5.3 – Eixo vibratório.

2) Excêntrico: Este acessório promoveu a amplitude do sistema de vibração. Neste trabalho, esta variável foi constante. A Figura 5.4 mostra o excêntrico.

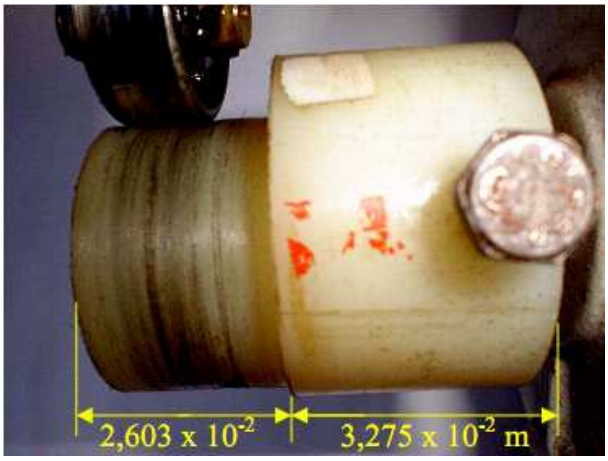


Figura 5.4 – Vista frontal do excêntrico com dimensões.

A Figura 5.5 apresenta uma vista lateral do excêntrico com as respectivas dimensões.

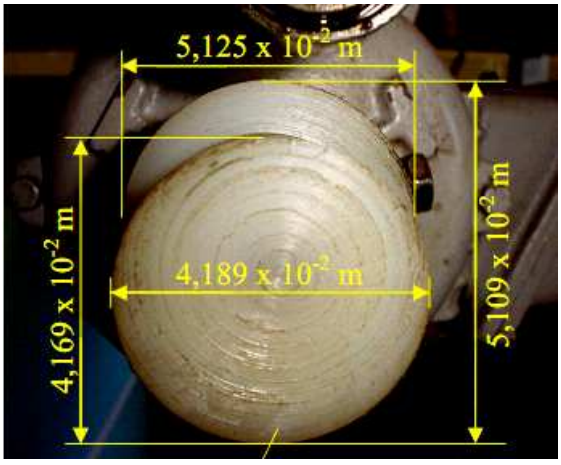


Figura 5.5 – Vista lateral do excêntrico com as respectivas dimensões.

A amplitude de vibração foi determinada através da quantificação do movimento vertical do eixo. Foram realizadas marcações no eixo com um lápis, conforme mostrado esquematicamente na Figura 5.6. A marcação superior foi realizada na posição de repouso do excêntrico, a seguir, a marcação inferior foi feita girando-se manualmente a peça até atingir o máximo de movimento vertical para cima.

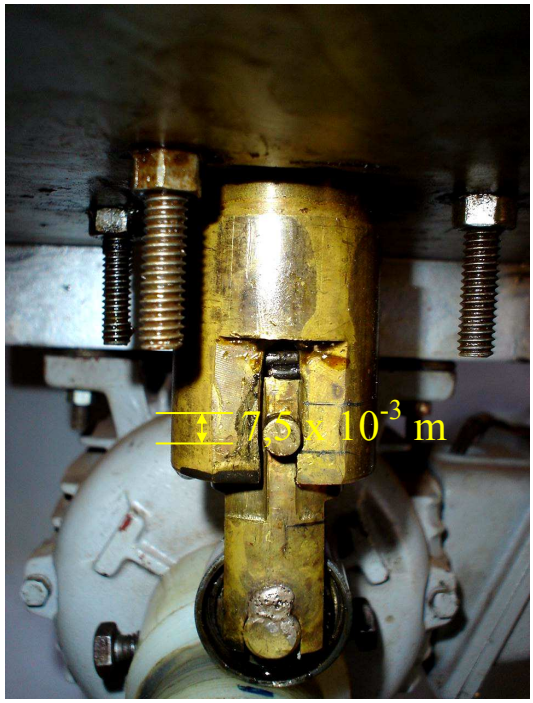


Figura 5.6 – Esquema da determinação da amplitude.

A medida de $7{,}5\times10^{-3}$ m foi determinada com o auxílio de um paquímetro eletrônico digital da marca Starrett nº 727. Portanto, a amplitude de vibração (A) do processo de cristalização do ácido cítrico foi de $3{,}75\times10^{-3}$ m, como mostrado na Figura 5.7.

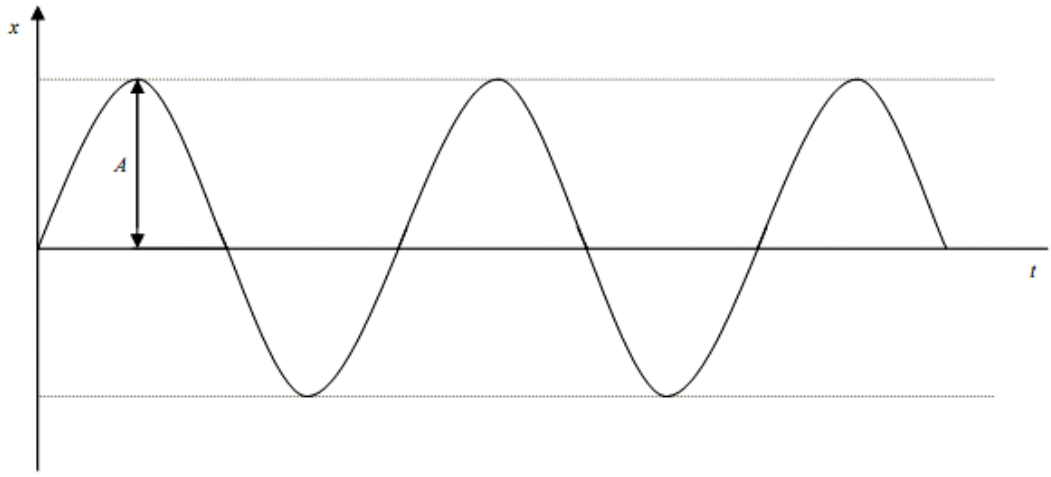
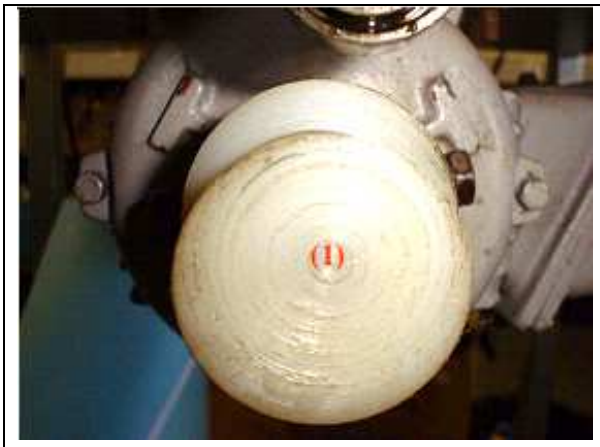


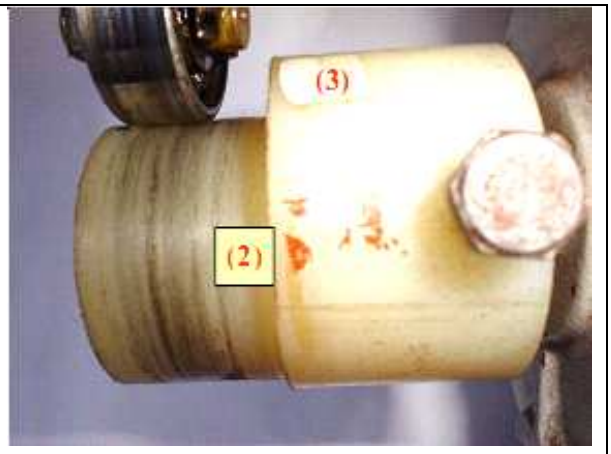
Figura 5.7 – Amplitude do sistema de vibração do cristalizador.

A frequência angular de vibração do excêntrico (ω) foi determinada utilizando-se um tacômetro digital da marca Shimpo, modelo DT 205B. Inicialmente, mediu-se a

velocidade do excêntrico em rotações por minuto (rpm) em três diferentes pontos, conforme apresentado na Figura 5.8.



(a) Posicionando o pino na peça.



(b) Usando fitas refletivas.

Figura 5.8 – Posições de medição da rotação.

A frequência angular foi quantificada na posição (1) usando o tacômetro com o acessório pino posicionado no ponto (1). Nas posições (2) e (3) a frequência foi medida com a fita refletiva e com o raio de luz do tacômetro. Pôde-se verificar nesta análise que a rotação é a igual em qualquer uma das três posições quando pré-estabelecida uma velocidade de agitação do sistema de cristalização. Por uma questão de proteção da fita refletiva durante a operação do equipamento, neste trabalho, a fita refletiva foi fixada na posição (3) e adotou-se o método de medida com feixe de luz. O tacômetro foi posicionado horizontalmente ao excêntrico e a uma distância de 0,40 m como mostra a Figura 5.9.

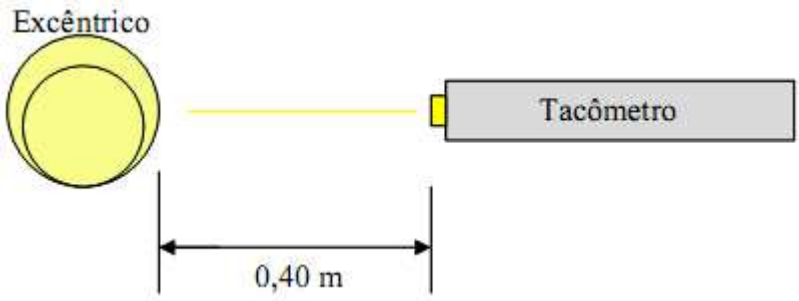


Figura 5.9 – Esquema da quantificação da frequência angular.

A frequência angular foi calculada conforme apresentado na Equação (5.1).

$$\omega = v \times \frac{2\pi}{60} \tag{5.1}$$

sendo que: ω é a frequência angular de vibração em $1.s^{-1}$ e v a velocidade do excêntrico fornecida pelo tacômetro em rotações por minuto (rpm).

5.2.2 – Resultados dos Ensaios Preliminares com Água

Os resultados das medidas vibracionais usando água destilada e deionizada no cristalizador tronco-cônico são apresentados na Tabela 5.1. Os valores do número adimensional de vibração (Γ) foram calculados usando a Equação (4.7). A aceleração da gravidade usada foi igual a 9,807 m/s^2. A frequência angular de vibração obtida em rotações por min (rpm) pelo tacômetro digital foi convertida para $1 \cdot s^{-1}$ através da Equação (5.1).

Tabela 5.1 – Dados de frequência angular de vibração e do adimensional de vibração (MALAGONI & FINZER, 2007).

v (rpm)	ω ($1 \cdot s^{-1}$)	Γ
229	23,98	0,220
599	62,73	1,505
899	94,14	3,389
1459	152,79	8,926
1781	186,51	13,301

Para verificar qualitativamente a transferência de quantidade de movimento no cristalizador, a temperatura da água foi de 70,0ºC em todos os experimentos. Trabalhou-se acima da temperatura ambiente, com o intuito de detectar possíveis vazamentos na unidade experimental.

As Figuras 5.10 a 5.14 apresentam o comportamento do fluido dentro do cristalizador para um valor adimensional de vibração específico. Em todos os experimentos a amplitude do agente excitador externo (A) foi de $3,75 \times 10^{-3}$ m.



Figura 5.10 – Comportamento do fluido para Γ = 0,220.

Ao operar com Γ igual ou superior a 3,389, porções do fluido são lançadas no espaço acima da interface água-ar, o que mostra a intensidade de turbulência do meio causada pelo sistema de vibração à medida que aumenta-se a frequência angular de vibração (ω) do agente excitador. O movimento observado é essencialmente longitudinal (axial) ao longo do eixo, não sendo constatado movimento rotacional.



Figura 5.11 – Comportamento do fluido para Γ = 1,505.

A Figura 5.12 apresenta o cristalizador operando a um Γ igual a 3,389.



Figura 5.12 – Comportamento do fluido para Γ = 3,389.

A Figura 5.13 apresenta o comportamento do fluido quando o cristalizador opera com um Γ de 8,926.



Figura 5.13 – Comportamento do fluido para Γ = 8,926.

Pode-se observar nas Figuras 5.10 a 5.14 que para um Γ de até 3,389 ainda se consegue visualizar o disco perfurado superior. Ao operar com Γ de 8,926 ou mais, a turbulência é muito expressiva e a transparência da água desaparece (ocorre incorporação de ar), isto foi verificado para comportamentos de fluido apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14.



Figura 5.14 – Comportamento do fluido para Γ = 13,301.

Nos experimentos realizados com água, o escoamento do fluido no cristalizador foi essencialmente axial, o que facilita a ascensão dos cristais no meio de cristalização, sobretudo ao operar a maiores frequências.

O aumento da frequência angular de vibração fez com que porções do fluido fossem lançadas contra a aceleração da gravidade, ou seja, acima da interface água-ar. Isto foi verificado para valores do número adimensional de vibração (Γ) igual ou superior a 3,389. Esta influência não foi pesquisada para valores de adimensional de vibração entre 1,505 e 3,389.

Em pesquisas de cristalização é necessário estudar qual o melhor valor de Γ. Ao operar com Γ de 8,926 ou mais, a turbulência foi muito expressiva e a transparência da água desapareceu.

5.3 – Ensaios Preliminares com Ácido Cítrico Comercial

5.3.1 – A Técnica do Quarteamento dos Cristais

Com o intuito de se obter uma amostra homogênea e representativa, utilizou-se a técnica do quarteamento para se ter uma amostra que representasse aproximadamente 10% da população de cristais em estudo.

A técnica do quarteamento consistiu em colocar os cristais em cima de círculos pré-definidos feitos em uma folha de papel milimetrado de tamanho A4 ($2{,}1\times10^{-1}$ x $2{,}97\times10^{-1}$ m) como apresentado na Figura 5.15a. Esses círculos foram divididos em 4 partes, sendo que em cada quarteamento foram desprezadas duas partes opostas como mostrado na Figura 5.15b.

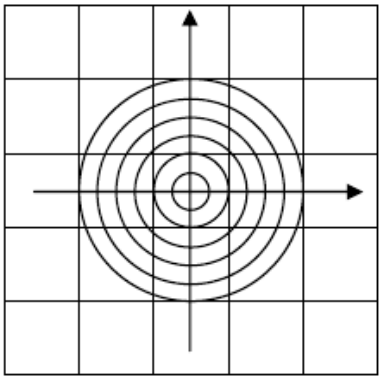


Figura 5.15a – Círculos pré-definidos no papel milimetrado.

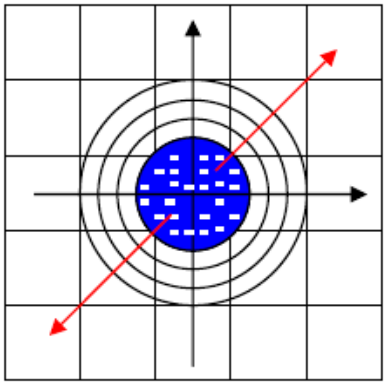


Figura 5.15b – Esquema de uma amostra quarteada.

O primeiro círculo tinha um diâmetro de $1{,}0\times10^{-2}$ m, os demais aumentavam o diâmetro de $1{,}0\times10^{-2}$ em $1{,}0\times10^{-2}$ m sendo que o sexto círculo tinha $6{,}0\times10^{-2}$ m. À medida que se quarteava as amostras o diâmetro do círculo diminuía. Os cristais foram quarteados até chegar em um número de cristais que representasse 10% da população em estudo. Antes de cada quarteamento, misturaram-se cuidadosamente os cristais para se obter uma amostragem homogênea.

5.3.2 – Quantificação das Massas e Dimensões Características dos Cristais

As massas dos cristais quarteados foram quantificadas utilizando-se uma balança analítica da Adam Equipment, modelo ADA 210/L, precisão $\pm\ 1\times10^{-7}$ kg. A massa de cada cristal amostrado foi reportada no Apêndice C.

As dimensões lineares e as dimensões características lineares dos cristais amostrados foram quantificados usando um paquímetro eletrônico digital da marca Starrett nº 727 com resolução $\pm\ 1\times10^{-5}$ m. Conforme reportado na Figura 2.1, o cristal de ácido cítrico tem um formato ortorrômbico com três faces lineares, onde: L_1 é a menor dimensão linear do cristal, L_2 é a dimensão linear intermediária do cristal e L_3 é a maior dimensão linear do cristal. As dimensões dos cristais amostrados estão reportadas no Apêndice D.

Os cristais foram manipulados no laboratório usando luvas de látex, sem a presença de correntes de ar e em dias quentes e não chuvosos, pois o ácido cítrico é uma substância higroscópica.

5.3.3 – Obtenção das Sementes de Cristalização

As sementes foram obtidas a partir de peneiramentos de ácido cítrico comercial granular.

O conjunto de peneiras usado na etapa de peneiramento do ácido cítrico granular foi constituído pelas peneiras Tyler 14 (abertura de $1{,}19\times10^{-3}$ m) e Tyler 16 (abertura de $1{,}00\times10^{-3}$ m), juntamente, com o prato de fundo conforme mostrado no desenho esquemático apresentado na Figura 5.16.

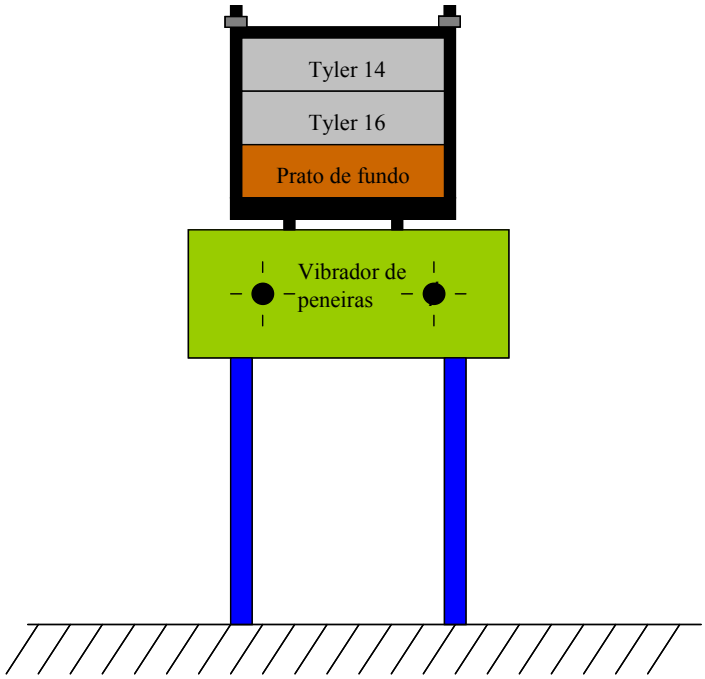


Figura 5.16 – Desenho esquemático do aparato de peneiramento.

Foram adicionados $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico na peneira Tyler 14, a seguir, o vibrador de peneiras (produtest) foi ligado por um período de 3 h, sendo que a cada 30 min o equipamento foi desligado para quantificar a massa de ácido retida em cada peneira e também no prato de fundo. O reostato do vibrador de peneiras foi colocado na posição 10 em todos os ensaios. Neste estudo foram realizados experimentos com três réplicas para determinar o tempo de peneiramento para separar os cristais que seriam usados como sementes de cristalizado. As Tabelas 5.2 a 5.4 mostram os resultados obtidos nos três experimentos.

A Tabela 5.2 apresenta as massas de ácido cítrico retidas nas peneiras Tyler 14 e Tyler 16 e também no prato de fundo em função do tempo de peneiramento para a 1ª réplica.

Tabela 5.2 – Peneiramento de $1,0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (1ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 14)$\times10^{4}$ (kg)	(Tyler 16)$\times10^{2}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{2}$ (kg)
0,5	7,400	1,260	8,668
1,0	7,200	1,096	8,833
1,5	7,200	1,065	8,865
2,0	7,100	1,036	8,896
2,5	6,900	1,012	8,920
3,0	6,800	0,972	8,962

A Tabela 5.3 reporta os valores das massas de ácido cítrico retida em cada uma das peneiras e no prato de fundo em função do tempo de peneiramento para a 2ª réplica.

Tabela 5.3 – Peneiramento de $1,0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (2ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 14)$\times10^{4}$ (kg)	(Tyler 16)$\times10^{3}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{2}$ (kg)
0,5	6,800	10,160	8,917
1,0	6,500	9,840	8,951
1,5	6,400	9,580	8,980
2,0	6,400	9,110	9,026
2,5	6,100	8,740	9,066
3,0	5,900	8,570	9,084

A Tabela 5.4 mostra as massas retiradas nas peneiras e no prato de fundo em função do tempo de peneiramento para a 3ª réplica.

Tabela 5.4 – Peneiramento de $1,0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico (3ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 14)$\times10^{4}$ (kg)	(Tyler 16)$\times10^{3}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{2}$ (kg)
0,5	6,600	11,110	8,825
1,0	5,900	9,960	8,946
1,5	5,900	9,260	9,016
2,0	5,800	8,860	9,057
2,5	5,900	8,350	9,108
3,0	5,700	8,150	9,129

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios obtidos a partir dos três experimentos realizados para determinar o melhor tempo de peneiramento das sementes.

Tabela 5.5 – Médias do peneiramento de $1{,}0\times10^{-1}$ kg de ácido cítrico.

Tempo (h)	(Tyler 14)$\times10^{4}$ (kg)	(Tyler 16)$\times10^{3}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{2}$ (kg)
0,5	6,900±0,400	11,290±1,230	8,803±0,126
1,0	6,500±0,700	10,250±0,610	8,910±0,067
1,5	6,500±0,700	9,830±0,730	8,954±0,079
2,0	6,400±0,700	9,440±0,800	8,993±0,085
2,5	6,300±0,500	9,070±0,930	9,031±0,099
3,0	6,100±0,600	8,810±0,810	9,058±0,086

Com os valores reportados na Tabela 5.5, verificou-se que para tempos de peneiramento acima de 1 h, a quantidade de massa retida nas peneiras Tyler 14 e 16 e no prato de fundo alterou-se muito pouco. Para a peneira Tyler 16, em tempos superiores a 1 h, a massa de ácido retida variou em média $0{,}266\times10^{-3}$ kg, então, adotou-se como um tempo de peneiramento razoável 2 h. Logo, todas as sementes utilizadas neste trabalho foram obtidas através de peneiramentos de 0,1 kg de ácido cítrico. Essas sementes foram cristais retidos na malha -14 +16 da série Tyler.

Em todos os experimentos deste trabalho, as sementes passaram por um processo de cura antes de serem adicionadas no vaso de cristalização. As sementes foram colocadas em uma placa petri de 3×10^{-2} m de diâmetro e, então, colocou-se 3×10^{-6} m^3 de solução saturada de ácido cítrico a 25ºC com uma concentração de 165 kg de ácido cítrico anidro/100 kg de água. Movimentou-se a placa petri de forma a agitar as sementes na solução e, a seguir, drenou-se a solução e adicionou-se os cristais com o auxílio de uma espátula no cristalizador.

As massas e dimensões lineares características dos cristais de ácido cítrico usados como sementes de cristalização foram quantificadas através de uma amostra de 20 cristais obtida usando a técnica do quarteamento. A Tabela 5.6 reporta as massas das sementes.

Tabela 5.6 – Massa das sementes de ácido cítrico.

$\times10^{6}$ (kg)				
1,1	1,1	1,4	1,3	1,3
1,4	1,6	1,2	1,8	1,2
1,5	1,5	1,4	1,0	1,4
1,2	1,5	1,5	1,6	1,3

A massa média das sementes com o desvio padrão foi de $(1,4\pm0,2)\times10^{-6}$ kg. A Tabela 5.7 apresenta as dimensões lineares e a dimensão característica linear de cada cristal da amostra obtida pela técnica do quarteamento.

Tabela 5.7 – Dimensões lineares e dimensões características lineares das sementes.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
0,86	1,12	1,35	1,09
0,70	1,15	1,78	1,13
0,69	1,08	1,72	1,09
0,91	1,14	1,42	1,14
0,77	1,04	1,85	1,14
0,72	1,08	1,68	1,09
0,84	0,97	1,64	1,10
0,79	0,97	1,72	1,10
0,77	1,11	1,82	1,16
0,71	0,96	1,57	1,02
0,84	0,97	1,53	1,08
0,94	1,03	1,62	1,16
0,90	1,05	1,67	1,16
0,72	1,03	1,68	1,08
0,84	0,97	1,82	1,14
0,72	0,98	1,54	1,03
0,85	0,99	1,65	1,12
0,86	1,01	1,59	1,11
0,70	1,02	1,75	1,08
0,81	1,01	1,68	1,11

As dimensões lineares das sementes apresentaram as seguintes médias e desvios padrões: $L_1 = (0{,}80 \pm 0{,}08) \times 10^{-3}$ m, $L_2 = (1{,}03 \pm 0{,}06) \times 10^{-3}$ m e $L_3 = (1{,}65 \pm 0{,}13) \times 10^{-3}$ m. A dimensão característica linear média e o desvio padrão foi de $L_c = (1{,}11 \pm 0{,}04) \times 10^{-3}$ m.

5.3.4 – Preparação das Soluções Saturadas

O ácido cítrico comercial fino-granular foi usado na preparação de soluções saturadas pelo fato de dissolver-se mais facilmente durante a preparação das mesmas. No caso do ácido cítrico granular, este foi usado na preparação de soluções saturadas também, porém, o mesmo foi peneirado antes de ser utilizado com o objetivo de obter as sementes ou germes de cristalização que foram usadas no processo de cristalização.

Os dados de solubilidade do ácido cítrico anidro em água de NÝVLT (1971) apresentados na seção 2.2 foram ajustados em um polinônio de 3º grau a fim de se obter a solubilidade do ácido cítrico na água em uma temperatura intermediária às apresentadas pela Tabela 2.2. A Equação (5.2) representa o ajuste dos dados mostrados na Figura 5.10, cujo coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99999.

$$C^* = 32,394737 + 7,434211T^* - 0,104079T^{*2} + 0,000803T^{*3} \quad (5.2)$$

A Figura 5.17 mostra a curva de solubilidade para uma faixa de temperatura que variou de 20 a 80°C.

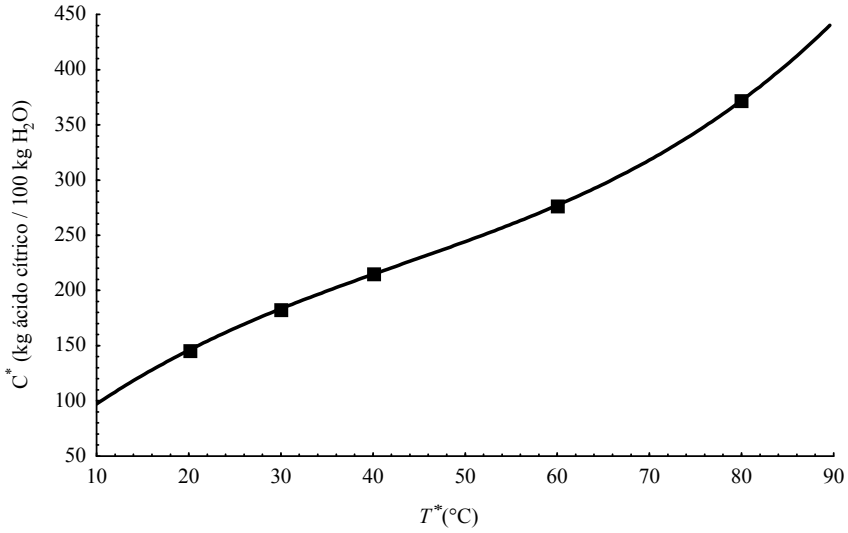


Figura 5.17 – Curva de solubilidade do ácido cítrico anidro em água em função da temperatura de saturação.

As soluções saturadas de ácido cítrico à 60,3ºC usadas nos ensaios a seguir foram preparadas usando um balão volumétrico da Vidrolabor de volume útil de $1,0\times10^{-3}$ m^3 e a água proveniente de destilador fabricado pela Quimis, modelo G.341.25.

As massas de soluto (ácido cítrico) e de solvente (água) foram medidas usando uma balança analítica Gehaka BG 4400 com resolução 1×10^{-5} kg. A quantidade de cada espécie química foi obtida pelas Equações (3.4) e (5.2) como mostrado na Tabela 5.8

Tabela 5.8 – Dados da saturação e supersaturação.

T (ºC)	C (kg ác./100 kg H_2O)	$S = \frac{C}{C^*}$
55,0	260,04=C^*	1,07
60,3	278,24=C	

A supersaturação selecionada foi de 1,07, a melhor supersaturação segundo BESSA (2001). Pela Equação (5.2) verificou-se que a concentração da solução no sistema na condição de supersaturação foi de 278,24 kg ácido/100 kg de H_2O e a concentração da

solução na condição de saturação à temperatura do sistema foi de 260,04 kg ácido/100 kg de água.

Os experimentos foram realizados preparando-se soluções saturadas de ácido cítrico com 0,924 kg de ácido cítrico dissolvidos em 0,332 kg água. A solução saturada foi preparada a 75,0°C de forma a facilitar a dissolução do ácido cítrico, conforme esquematizado na Figura 5.18.

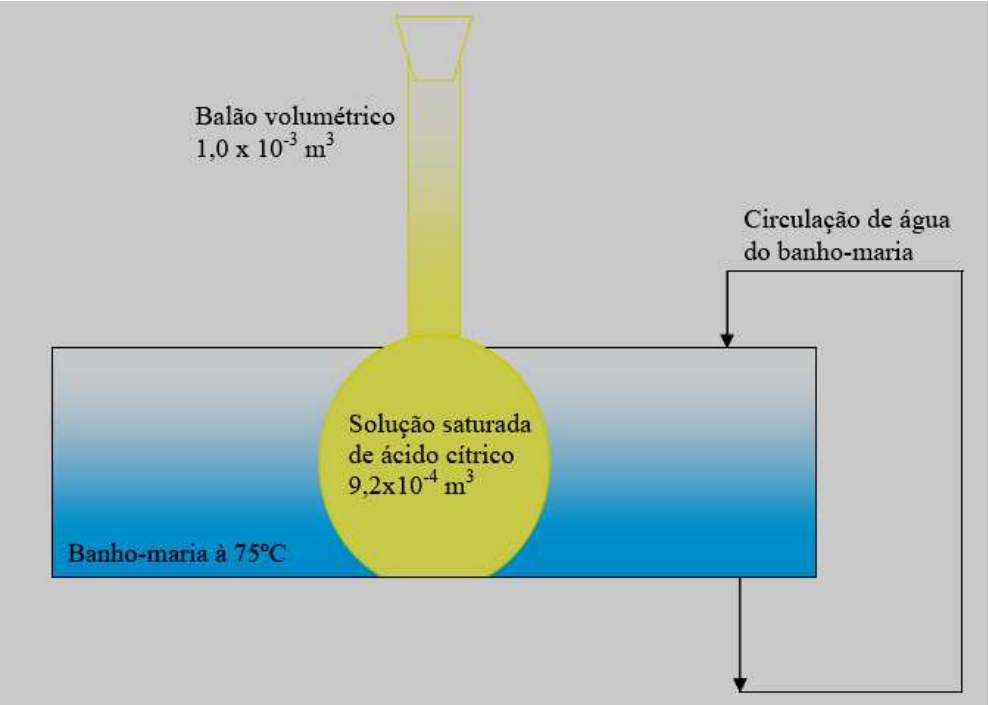


Figura 5.18 – Preparação das soluções saturadas.

Ao colocar o soluto e o solvente no balão volumétrico o mesmo foi aquecido e mantido a 75,0ºC até ocorrer a dissolução completa do ácido cítrico. Durante o preparo dessas soluções saturadas, realizou-se agitações do balão, manualmente, a cada 5 min para acelerar o processo de dissolução do soluto no solvente.

Após preparação da solução saturada, ou seja, momento em que todo o ácido cítrico foi dissolvido, transferiu-se a mesma para o cristalizador com agitador de quatro discos perfurados. A seguir, ligou-se o agitador, tampou-se o cristalizador e iniciou-se o resfriamento até temperatura de operação do equipamento que foi de 55,0ºC de forma a obter uma solução supersaturada. A temperatura do sistema foi controlada por um banho termostatizado da

marca Tecnal, TE-184. A temperatura da solução contida no vaso de cristalização foi monitorada inserindo no cristalizador, através de um ponto de amostragem um termopar da marca Ecil, modelo TT-2 conectado a um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ-LH com resolução de 0,1°C.

Na temperatura de operação de 55,0ºC, evita-se a ocorrência de nucleação conforme reportado em BESSA (2001) e em GROEN & ROBERTS (2001) para processos de cristalização envolvendo ácido cítrico.

A metodologia usada para determinar a rotação e amplitude foi descrita detalhadamente na Seção 5.1.1.

Em cerca de 10 min a solução alcançou a temperatura de 55,0°C. O sistema de vibração foi desligado e adicionaram os germes de cristalização (1000 sementes). A seguir, vedou-se o topo do vaso de cristalização e acionou-se o sistema de vibração na rotação selecionada por um período de 2 h. Após o período de cristalização, a solução contendo os cristais foi retirada e drenada, utilizando-se uma peneira Tyler 48 pré-aquecida à 60,0ºC.

Imediatamente, a seguir, os cristais foram colocados e limpos em uma placa petri de $9{,}7\times10^{-2}$ m forrada com lenço de papel duplos Softy's de $2{,}22\times10^{-2}$ x $2{,}15\times10^{-2}$ m. Posteriormente, os cristais foram colocados em uma estufa a vácuo a 60,0ºC por um período de 24 h (FANEM, modelo 099EV).

5.3.5 – Resultados e Discussão da Cristalização Usando 1000 Sementes

Os resultados a seguir, foram obtidos no processo de cristalização do ácido cítrico comercial. A Tabela 5.9 apresenta as dimensões lineares médias dos cristais: $\overline{L}_1$, $\overline{L}_2$ e $\overline{L}_3$ para as frequências angulares pesquisadas.

Tabela 5.9 – Dimensões lineares médias em função da frequência angular de vibração.

ω $(1.s^{-1})$	$(\overline{L}_1 \pm \delta)\times10^3$ m	$(\overline{L}_2 \pm \delta)\times10^3$ m	$(\overline{L}_3 \pm \delta)\times10^3$ m
12,46	1,34±0,16	1,56±0,15	2,02±0,16
30,47	1,37±0,15	1,58±0,11	2,18±0,13
41,26	1,38±0,11	1,73±0,15	2,29±0,15
54,04	1,34±0,11	1,65±0,12	2,23±0,14
71,10	1,31±0,10	1,61±0,11	2,25±0,20

A Tabela 5.10 reporta as massas médias ($\bar{m}_c$) e as dimensões características lineares médias para os números adimensionais de vibração (Γ) iguais a: 0,050, 0,353, 0,651, 1,116 e 1,933. O aumento da frequência angular de vibração fez com que porções do fluido fossem lançadas verticalmente para cima, ou seja, acima da interface solução-ar. Isto foi verificado para Γ superiores a 1,933. Em situações deste tipo, o sistema nucleou rapidamente.

O tempo de cristalização em todos os experimentos foi de 2,0 h. Os resultados a seguir, indicam os desvios padrão: σ para a massa e δ para as dimensões características lineares. Foram apresentados também, o número de cristais ($N_{c,\bar{m}_c}$) presentes na amostra quarteada para quantificar as massas dos cristais e o número de cristais ($N_{c,\bar{L}_c}$) da amostra quarteada para quantificar as três dimensões lineares e, consequentemente, a dimensão característica que foi obtida através da Equação (3.27).

Tabela 5.10 – Massas e dimensões características lineares médias dos cristais em função da vibração.

v (rpm)	ω (1.s^{-1})	Γ	$N_{c,\bar{m}_c}$	$(\bar{m}_c \pm \sigma)\times 10^6$ kg	$N_{c,\bar{L}_c}$	$(\bar{L}_c \pm \delta)\times 10^3$ m
119	12,46	0,059	43	3,3 ± 0,6	11	1,61 ± 0,11
290	30,47	0,353	41	3,9 ± 1,1	10	1,68 ± 0,10
394	41,26	0,651	43	4,5 ± 0,5	11	1,76 ± 0,09
516	54,04	1,116	54	4,0 ± 0,6	10	1,69 ± 0,08
679	71,10	1,933	46	3,5 ± 0,6	10	1,68 ± 0,10

Nos ensaios de cristalização com ácido cítrico comercial usando 1000 sementes, foram estudados os efeitos da vibração aplicado ao fluido supersaturado para 5 diferentes rotações do excêntrico, ou seja, para 5 números adimensionais de vibração. Trabalhou-se em uma faixa de rotação que variou de 119 a 679 rpm. Dentro desta faixa, estudou-se a agitação da solução com vibração para outras 3 rotações: 290, 394 e 516 rpm.

Pode-se verificar através da Figura 5.19, que os cristais atingem uma massa média maior quando a cristalização ocorreu com uma agitação sob vibração igual a 0,651. Para valores de adimensional de vibração menores ou maiores que este valor, obtiveram-se cristais

menores comparando a grandeza massa. Na Figura 5.19 estão indicadas as massas médias dos cristais com as margens de erros estimadas para um intervalo de confiança de 95%. Pode-se verificar que as margens de erro são menores para a melhor condição de vibração (0,651).

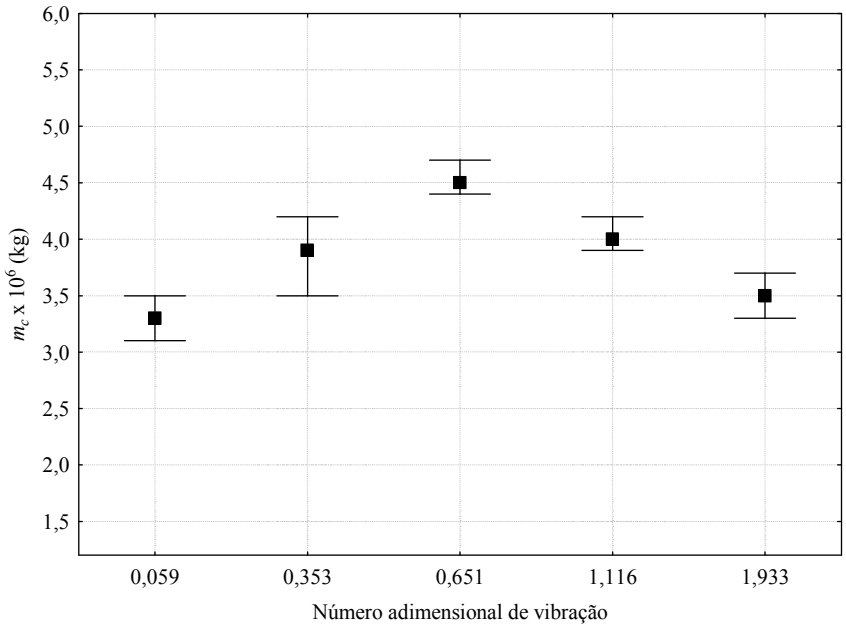


Figura 5.19 – Massa média dos cristais em função do número adimensional de vibração (Γ).

A Figura 5.20 mostra também que para o número adimensional de vibração igual a 0,651, a dimensão característica linear dos cristais é maior, ou seja, superior ao valor de dimensão característica obtido quando o processo de cristalização ocorreu em outras condições de vibração, para uma vibração abaixo ou acima de 0,651. Na Figura 5.20 estão indicadas as dimensões características médias dos cristais com as margens de erros estimadas para um intervalo de confiança de 95%.

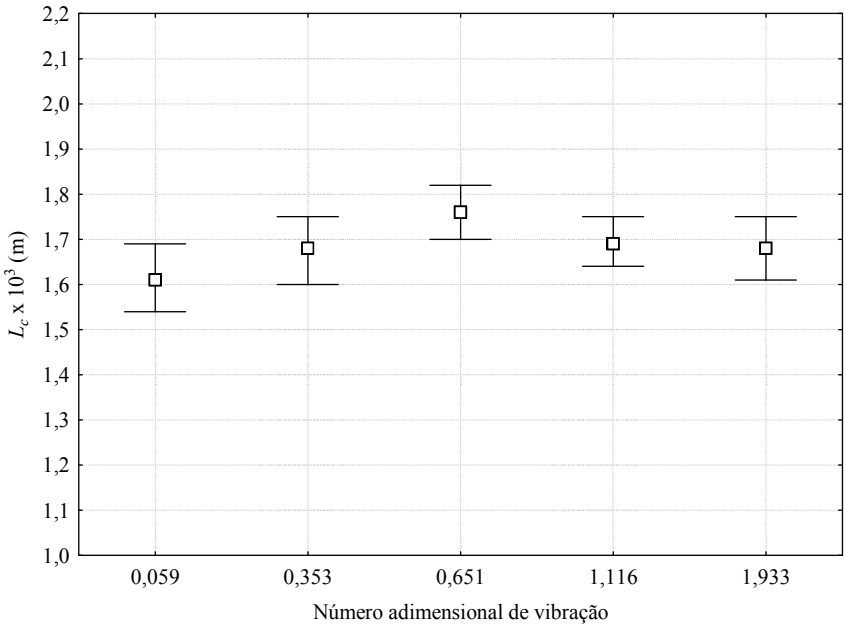


Figura 5.20 – Dimensão característica dos cristais em função do número adimensional de vibração (Γ).

Verificou-se, através dos dados experimentais obtidos, que para um adimensional de vibração igual a 0,651, obtém-se um cristal com maior massa e maior dimensão característica. Para esta vibração os cristais de ácido cítrico crescem de forma regular, isto é, as três dimensões que este cristal possui (L_1, L_2 e L_3) aumentam de tamanho de forma uniforme.

Em alguns adimensionais de vibração, tais como: 0,059 e 1,933, notou-se que os cristais tinham um aspecto quebradiço, ou seja, eles cresceram de forma irregular. A transferência de massa do soluto da solução para a superfície do cristal não ocorreu de forma eficiente de modo a se obter um cristal regular e de tamanho expressivo. No primeiro caso, a agitação pode ter sido insuficiente e, no segundo caso, uma alta turbulência pode ter sido prejudicial à transferência do ácido cítrico para a superfície dos cristais em desenvolvimento.

A Tabela 5.11 apresenta os dados obtidos no estudo da cinética de crescimento dos cristais para a melhor condição operacional, isto é, para uma frequência angular de vibração de 41,26 rad.s^{-1} ou para um número adimensional de vibração de Γ = 0,651.

Tabela 5.11 – Massas e dimensões lineares médias dos cristais em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651.

t_c (h)	$(\bar{m}_c \pm \sigma) \times 10^6$ kg	$(\bar{L}_c \pm \delta) \times 10^3$ m
0,0	1,4 ± 0,2	1,11 ± 0,04
0,5	2,5 ± 0,4	1,45 ± 0,09
1,0	3,4 ± 0,5	1,56 ± 0,10
1,5	4,4 ± 0,6	1,77 ± 0,10
2,0	4,5 ± 0,5	1,76 ± 0,09
2,5	3,9 ± 0,6	1,67 ± 0,08
3,0	3,7 ± 0,8	1,63 ± 0,11

Conforme apresentado na Tabela 5.11, verificou-se que os cristais de ácido cítrico atingem a maior massa com um tempo de cristalização de 2 h. Observou-se uma dimensão linear ligeiramente maior dos cristais no tempo de 1,5 h. Analisando as massas e dimensões características dos cristais, juntamente com os respectivos desvios padrão, nota-se que o tempo de 1,5 h é suficiente para se chegar na melhor condição operacional, ou seja, Γ = 0,69 a 55°C, sendo o grau de supersaturação (concentração da solução no sistema na condição de supersaturação/concentração da solução na condição de saturação à temperatura do sistema) igual a 1,07.

A Figura 5.21 mostra as massas médias dos cristais com as margens de erros estimadas para um intervalo de confiança de 95%, em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651.

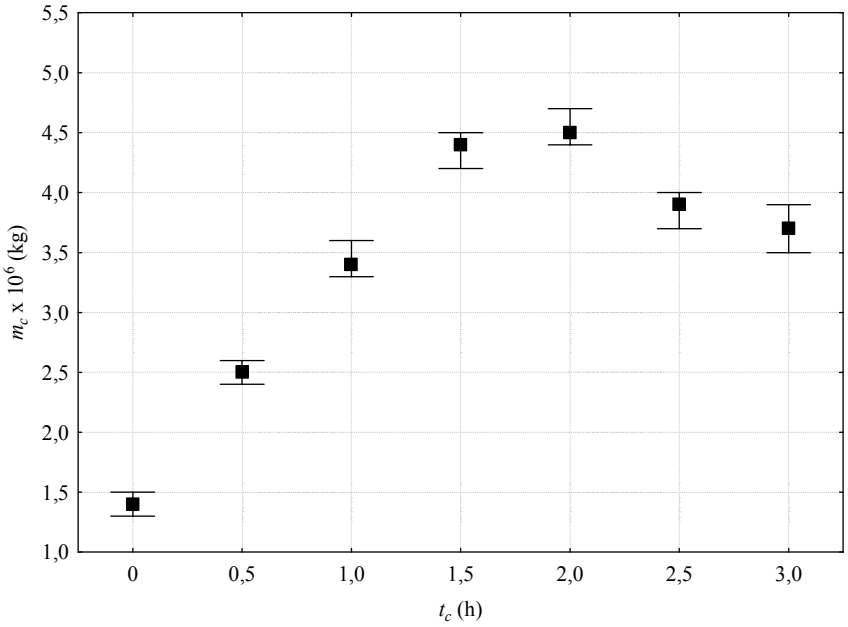


Figura 5.21 – Massa dos cristais com os desvios em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651.

A Figura 5.22 apresenta as dimensões características médias dos cristais obtidas pela Equação (3.25), juntamente, com as margens de erros estimadas para um intervalo de confiança de 95%, em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651.

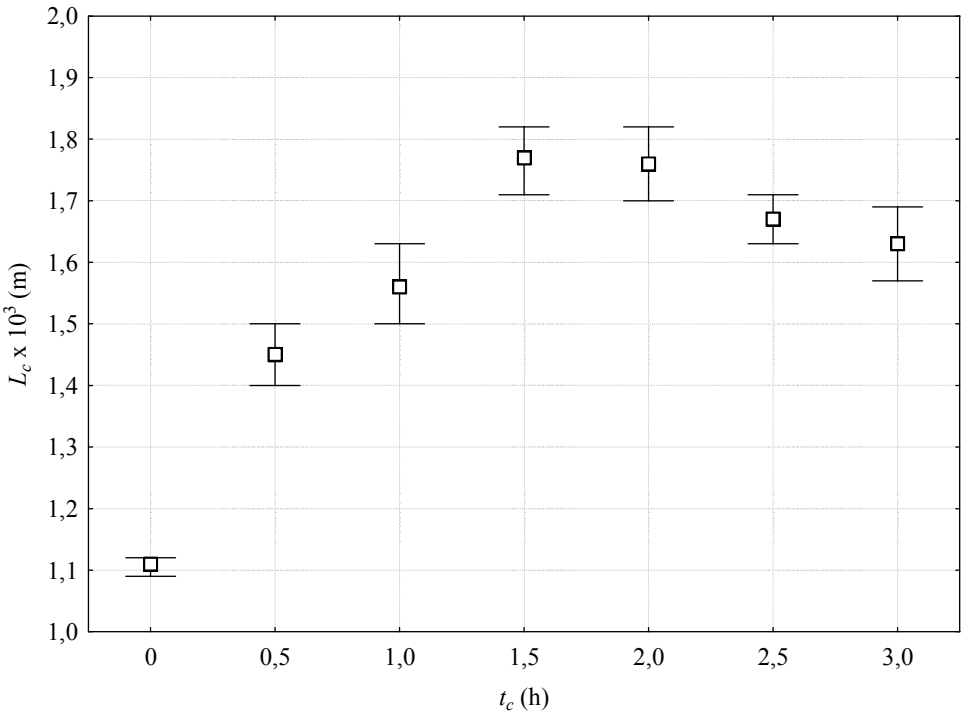


Figura 5.22 – Dimensão característica linear dos cristais em função do tempo de cristalização para Γ = 0,651.

A ocorrência de nucleação iniciou a partir de 2 h de operação (observação visual). Em situações de nucleação, a solução contendo os cristais ao ser retirada do cristalizador, escoou lentamente através da malha da peneira Tyler 48, pois a quantidade de finos aumentou.

Quando se trabalha com nucleação, ocorre à competição entre os minúsculos núcleos e os cristais, e assim, a transferência de massa para superfície dos cristais reduz acentuadamente.

Contudo, devido ao escoamento no meio de cristalização as partículas ficam sujeitas à ação do cisalhamento, choque entre partículas e parede do cristalizador o que provoca erosão na superfície dos cristais o que com o transcorrer do tempo leva à redução da massa e tamanho dos cristais. Então, o processo de erosão superficial prevalece sobre a transferência de massa do meio para os cristais.

BESSA (2001) trabalhou com uma unidade experimental parecida com a utilizada neste trabalho, porém, o sistema de vibração era na parte superior do vaso de cristalização, o

que impossibilitava uma total vedação do cristalizador. Acredita-se que modificações realizadas na unidade experimental, tais como alteração do sistema de vibração e construção de uma tampa de acrílico para o vaso de cristalização permitiu uma melhor cristalização no sistema em estudo. Quando se trabalha com um cristalizador totalmente fechado, evita-se evaporação, permitindo-se trabalhar em um meio mais homogêneo.

Em pesquisas de cristalização é necessário estudar qual o melhor valor de frequência. A existência de vibrações influencia o crescimento dos cristais, levando ao aparecimento de um ponto de máximo em função da frequência crescente de vibrações.

Ao operar com Γ = 0,651, obtiveram-se cristais regulares com massas e dimensões características médias maiores.

De acordo com BESSA (2001), no caso da cristalização de ácido cítrico, a condição selecionada como operacional otimizada para se operar o cristalizador de leito vibrado foi com Γ=1,24 e S=1,09, sendo *S* o grau de supersaturação, ou seja, a razão entre a temperatura de saturação e a temperatura do meio de cristalização. Contudo, estudos mais abrangentes devem ser efetuados para verificar se na turbulência mais intensa ocorre a ruptura e deterioração dos cristais em crescimento.

BESSA (2001) divulgou que é vantajoso utilizar o maior número de sementes possível, objetivando maior produção, e que é vantajoso operar com maior grau de supersaturação, principalmente ao se utilizar maior número de sementes.

De acordo com BESSA (2001), quando se operou com o cristalizador deste trabalho a uma vibração de Γ = 1,24, não se constatou a presença de cristais nas laterais ou no topo da solução, concluindo que os cristais devem se localizar, preferencialmente, no fundo do vaso.

No final destes experimentos, o cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica apresentou vazamentos e não teve conserto. Logo, construiu-se outro cristalizador com as mesmas dimensões, porém, somente com a parte tronco-cônica.

5.3.6 – Planejamento Composto Central (PCC)

Para se obter uma condição operacional ótima de vibração, supersaturação e população de sementes no estudo do processo de cristalização do ácido cítrico, comercial e proveniente do limão Tahiti, em leito vibrado, experimentos utilizando um Planejamento Composto Central (PCC) foram realizados. Um aparato experimental, com possibilidade de transferir vibração, foi montado e construído conforme apresentado na Figura 5.23 e 5.24.

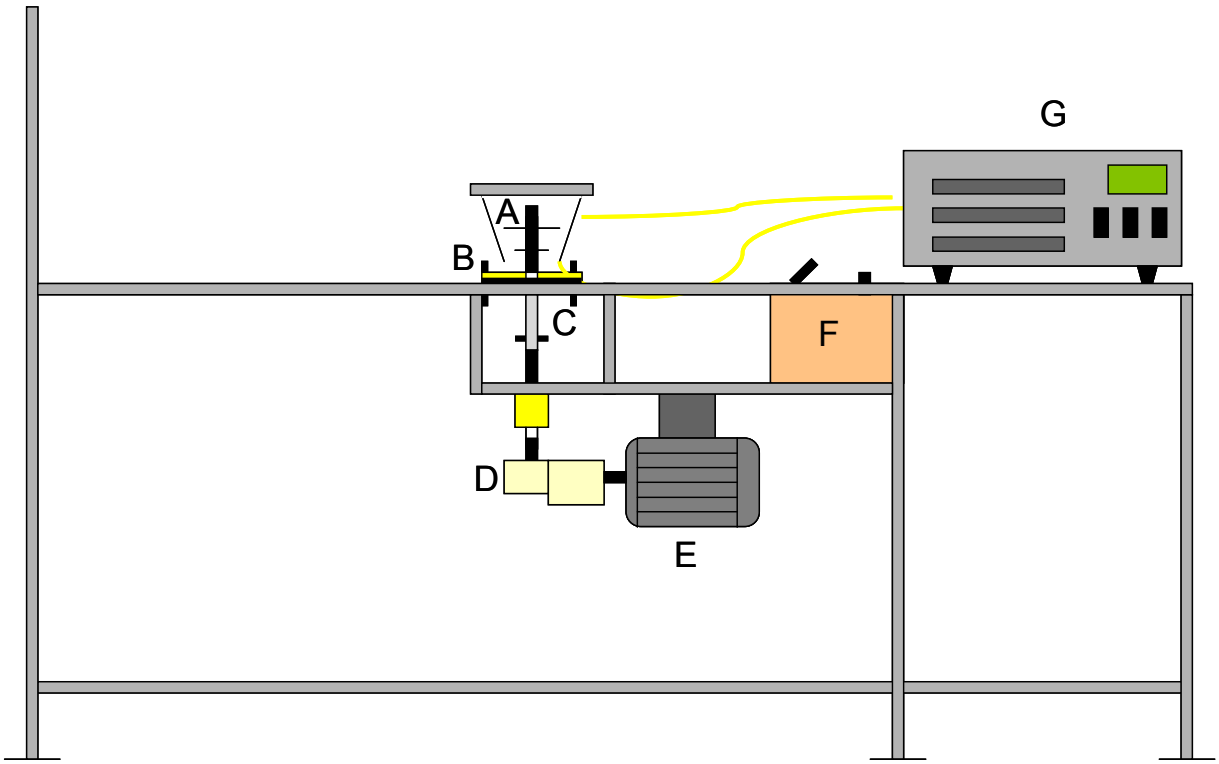


Figura 5.23 – Esquema do aparato experimental com o cristalizador tronco-cônico: A – cristalizador tronco-cônico; B – membrana de borracha sintética; C – eixo vibratório; D – excêntrico; E – motor elétrico; F – variador eletrônico de frequência angular; G – banho termostatizado.



Figura 5.24 – Foto ilustrativa da unidade de cristalização.

Nesse aparato, o cristalizador utilizado possui um formato tronco-cônico. As dimensões desse cristalizador foram as mesmas do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilindrica apresentado na Figura 5.1. No apêndice A foram reportadas todas as dimensões do mesmo.

O mecanismo de vibração foi constituído de um eixo vibratório (C) que atravessava longitudinalmente o vaso, passando pela membrana de borracha sintética (B) na parte inferior do vaso. A espessura da borracha Mercur foi de $2{,}85\times10^{-3}$ m. O eixo do agitador passou pela membrana através de um furo. Uma arruela foi colocada na parte superior da borracha, e outra na parte inferior, para promover a total vedação do sistema. A parte do eixo interna ao leito continha discos perfurados, separados entre si por anéis de aço inoxidável, sendo o disco superior preso por um anel fixo ao eixo por meio de um parafuso hale de aço inoxidável. Este agitador possuía dois discos de espessura $1{,}17 \times 10^{-3}$ m. Os diâmetros de cada disco, sendo o maior o superior e o menor o inferior foram de 0,080 e 0,060 m, respectivamente. O primeiro disco possuía 2 fileiras de 16 furos cada e 1 fileira de 8 furos e o segundo tinha 2 fileiras de 8 furos cada. O diâmetro dos furos foi de 0,005 m. O espaçamento disco-disco era de 0,020 m e o espaçamento membrana-disco era de 0,015 m. A Figura 5.25 apresenta com maiores detalhes o agitador com dois discos perfurados.

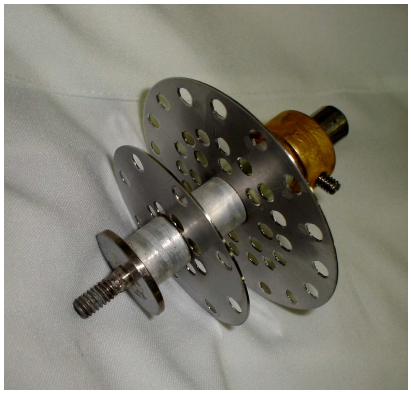


Figura 5.25 – Detalhes do agitador com dois discos perfurados.

O eixo foi excitado por um excêntrico (D), acionado por um motor elétrico (E) de 565 W de potência. O motor estava conectado a um variador eletrônico de velocidade (F), o que possibilitou a variação da frequência de vibração. Uma mola disposta acima do excêntrico completou o dispositivo de vibração. O cristalizador encamisado permitiu o controle da temperatura do fluido, efetuado por meio de um banho termostatizado (G) com bomba para a circulação de água pelo espaço encamisado.

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 17 experimentos foi realizado neste trabalho. O valor usado para o nível extremo do planejamento foi o (α) de ortogonalidade igual a 1,353 obtido pelo *software* Statistica.

As variáveis independentes foram codificadas seguindo as relações apresentadas pelas Equações (5.3) a (5.5).

$$x_1 = \frac{\Gamma - 0,232}{0,096} \tag{5.3}$$

$$x_2 = \frac{S - 1,04}{0,02} \tag{5.4}$$

$$x_3 = \frac{N - 200}{100} \tag{5.5}$$

sendo que: x_1 é o número adimensional de vibração, x_2 a supersaturação e x_3 a semeadura.

A Tabela 5.12 apresenta os níveis codificados para o PCC.

Tabela 5.12 – Níveis codificados do PCC.

Var/Cod.	$-1,353$	-1	0	$+1$	$+1,353$
Γ / x_1	0,102	0,136	0,232	0,328	0,362
S / x_2	1,01	1,02	1,04	1,06	1,07
N / x_3	65	100	200	300	335

sendo: Γ o número adimensional de vibração; S o grau de supersaturação; N a semeadura (número de sementes), em um volume de $2,6 \times 10^{-4}$ m^3 de solução supersaturada.

As supersaturações estudadas no planejamento composto central (PCC) foram calculadas usando as Equações (3.4) e (5.2). A Tabela 5.13 apresenta com detalhes os valores de supersaturação e de concentração pesquisados.

Tabela 5.13 – Supersaturações, concentrações e temperaturas de saturação.

$S = \frac{C}{C^*}$	C (kg ác./100 kg H_2O)	T^* (ºC)
	C^*=260,04	55,0
1,01	262,64	55,8
1,02	265,24	56,6
1,04	270,44	58,1
1,06	275,64	59,6
1,07	278,24	60,3

A Tabela 5.14 fornece uma estimativa do volume e da densidade da solução obtida à temperatura de saturação nos experimentos do PCC usando ácido cítrico anidro comercial.

Tabela 5.14 – Dados físico-químicos das soluções saturadas.

S	$m_{soluto} \times 10^1$(kg)	$m_{solvente}$(kg)	$V_{sç} \times 10^4$(m^3)	$\rho_{sç}$(kg.m^3)
1,01	2,6264	0,1	2,66	1.363
1,02	2,6524	0,1	2,67	1.368
1,04	2,7044	0,1	2,71	1.367
1,06	2,7564	0,1	2,74	1.371
1,07	2,7824	0,1	2,79	1.356

A Tabela 5.15 apresenta as rotações do excêntrico determinado conforme reportado no Item 4.4, as frequências angulares de vibração usando a Equação (4.8) e os números adimensionais de vibração obtidos através da Equação (4.7) nos experimentos do PCC.

Tabela 5.15 – Rotações, frequências angulares e números adimensionais do PCC.

v (rpm)	ω (1.s^{-1})	Γ
156	16,34	0,102
180	18,85	0,136
235	24,61	0,232
280	29,27	0,328
294	30,79	0,362

Os experimentos foram realizados preparando uma solução saturada de ácido cítrico comercial na concentração desejada, conforme o PCC. As soluções saturadas foram

preparadas a 75,0°C de modo a facilitar a dissolução do ácido cítrico, e posteriormente, reasfriada até a temperatura de operação (55,0ºC) do cristalizador. A taxa de resfriamento da solução foi reportada no Apêndice E.

A metodologia de quantificar a rotação do excêntrico e os demais procedimentos de semeadura e retirada do magma com os cristais foram descritos anteriormente.

A Tabela 5.16 mostra a matriz do planejamento experimental e a resposta (massa de cristais/massa de sementes). Para cada resposta apresentada foram quantificadas as massas e as dimensões características médias de uma amostra quarteada da população de cada um dos experimentos.

Tabela 5.16 – Matriz obtida pelo PCC (MALAGONI *et al.*, 2009).

Exp.	$x_1\,(\Gamma)$	$x_2\,(S)$	$x_3\,(N)$	$y = m_c / m_s$
1	−1,000	−1,000	−1,000	1,4364
2	−1,000	−1,000	+1,000	1,4161
3	−1,000	+1,000	−1,000	1,5453
4	−1,000	+1,000	+1,000	1,4282
5	+1,000	−1,000	−1,000	1,3348
6	+1,000	−1,000	+1,000	1,3299
7	+1,000	+1,000	−1,000	1,3466
8	+1,000	+1,000	+1,000	1,2091
9	−1,353	0,000	0,000	1,5355
10	+1,353	0,000	0,000	1,4103
11	0,000	−1,353	0,000	1,2745
12	0,000	+1,353	0,000	1,6529
13	0,000	0,000	−1,353	1,6310
14	0,000	0,000	+1,353	1,3245
15	0,000	0,000	0,000	1,6694
16	0,000	0,000	0,000	1,6294
17	0,000	0,000	0,000	1,4806

A Tabela 5.17 reporta todas as dimensões lineares médias $(\overline{L}_1, \overline{L}_2$ e $\overline{L}_3)$ obtidas em cada um dos 17 experimentos. As amostras foram obtidas através de quarteamentos da população de cristais associados a cada resposta.

Tabela 5.17 – Médias das três dimensões lineares dos cristais de ácido cítrico.

Exp.	$(\overline{L}_1 \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{L}_2 \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{L}_3 \pm \delta)\times 10^3$ m
1	1,05±0,10	1,27±0,11	1,94±0,12
2	1,03±0,11	1,27±0,09	1,91±0,16
3	1,08±0,12	1,43±0,10	2,01±0,11
4	0,98±0,11	1,30±0,08	1,88±0,11
5	0,95±0,07	1,29±0,12	1,83±0,17
6	0,94±0,10	1,27±0,08	1,92±0,11
7	1,00±0,10	1,28±0,06	1,79±0,15
8	0,96±0,12	1,25±0,08	1,89±0,12
9	0,99±0,11	1,32±0,08	2,04±0,12
10	0,92±0,09	1,24±0,08	1,97±0,10
11	0,90±0,08	1,23±0,07	1,87±0,10
12	1,03±0,09	1,39±0,09	2,04±0,15
13	0,97±0,08	1,26±0,04	1,93±0,14
14	1,00±0,09	1,35±0,06	2,03±0,10
15	0,99±0,07	1,32±0,06	1,97±0,13
16	0,98±0,10	1,29±0,05	1,94±0,10
17	0,95±0,09	1,26±0,08	1,93±0,11

A Tabela 5.18 mostra as dimensões características médias $(\overline{L}_c)$ dos cristais juntamente com suas massas médias $(\overline{m}_c)$ para cada um dos experimentos realizados. Também foram reportadas as quantidades de cristais (N_c) de cada amostragem a ser quantificada, ou seja, aproximadamente, 10% da população de sementes em estudo.

Tabela 5.18 – Dimensões características médias e massas médias dos experimentos do PCC.

Exp.	N_c	$(\overline{L}_c \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{m}_c \pm \sigma)\times 10^6$ kg
1	11	1,37±0,08	1,9±0,2
2	32	1,36±0,09	2,1±0,3
3	12	1,45±0,06	2,7±0,5
4	11	1,33±0,07	2,0±0,3
5	12	1,30±0,06	2,1±0,5
6	34	1,31±0,06	2,0±0,3
7	12	1,32±0,06	2,0±0,4
8	31	1,31±0,07	1,9±0,5
9	21	1,38±0,06	2,5±0,4
10	21	1,31±0,05	2,4±0,5
11	23	1,27±0,05	1,9±0,5
12	21	1,43±0,08	2,8±0,5
13	7	1,33±0,04	2,0±0,5
14	41	1,40±0,06	2,7±0,5
15	16	1,37±0,06	2,5±0,7
16	21	1,34±0,05	2,5±0,3
17	21	1,32±0,06	2,5±0,4

Durante a realização dos experimentos foi verificado certa dificuldade em trabalhar com uma supersaturação igual a 1,07, porque ocorreu uma nucleação inexpressiva com o decorrer da cristalização. Em supersaturação abaixo de 1,06 não foi verificado a presença de núcleos finos.

O nível de significância *p* estipulado foi de 10%. A Tabela 5.19 apresenta os efeitos principais e os de interação das variáveis, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos à letra Q.

Analisando os resultados mostrados na Tabela 5.19, observa-se que para o cálculo da relação massa de cristais por massa de sementes ao se comparar os níveis *p* observados com o nível *p* estipulado de 10%, que somente a variável número adimensional de vibração foi significativa.

Tabela 5.19 – Efeitos principais e de interação sobre a relação massa de cristais por massa de sementes.

Fatores	Efeito	Nível *p* observado
Média	1,5960	0,00000
x_1 (L)	-0,1329	0,07925
x_1 (Q)	-0,1403	0,14459
x_2 (L)	0,0899	0,20783
x_2 (Q)	-0,1503	0,12186
x_3 (L)	-0,1191	0,10848
x_3 (Q)	-0,1350	0,15812
x_1 e x_2	-0,0575	0,48602
x_1 e x_3	-0,0013	0,98769
x_2 e x_3	-0,0574	0,48711

A Tabela 5.20 apresenta os resultados obtidos em uma regressão múltipla para a resposta obtida no PCC.

Tabela 5.20 – Resultados da regressão para a resposta massa de cristais por massa de sementes.

Fatores	Coeficientes da regressão	Desvio padrão	t de Student
Média	1,5960	0,0574	27,8098
x_1 (L)	-0,0665	0,0324	-2,0524
x_1 (Q)	-0,0701	0,0427	-1,6420
x_2 (L)	0,0449	0,0324	1,3876
x_2 (Q)	-0,0752	0,0427	-1,7597
x_3 (L)	-0,0596	0,0324	-1,8392
x_3 (Q)	-0,0675	0,0427	-1,5800
x_1 e x_2	-0,0288	0,0391	-0,7354
x_1 e x_3	-0,0006	0,0391	-0,0160
x_2 e x_3	-0,0287	0,0391	-0,7335

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.20 foi possível obter uma equação matemática ajustada aos pontos experimentais para a relação massa de cristais por massa de sementes em função do número adimensional de vibração, supersaturação e número de sementes para um tempo de cristalização de 1h.

O ajuste com as variáveis codificadas é representado pela Equação (5.6), cujo coeficiente de correlação quadrática foi de 0,72963.

$$\hat{y} = 1,5960 - 0,0665x_1 + 0,0449x_2 - 0,0596x_3 - 0,0701x_1^2 - 0,0752x_2^2 - 0,0675x_3^2 \\ -0,0288x_1x_2 - 0,0006x_1x_3 - 0,0287x_2x_3 \quad (5.6)$$

Para ilustrar os efeitos das variáveis x_1 e x_2 na relação massa de cristais por massa de sementes, é apresentada a Figura 5.26.

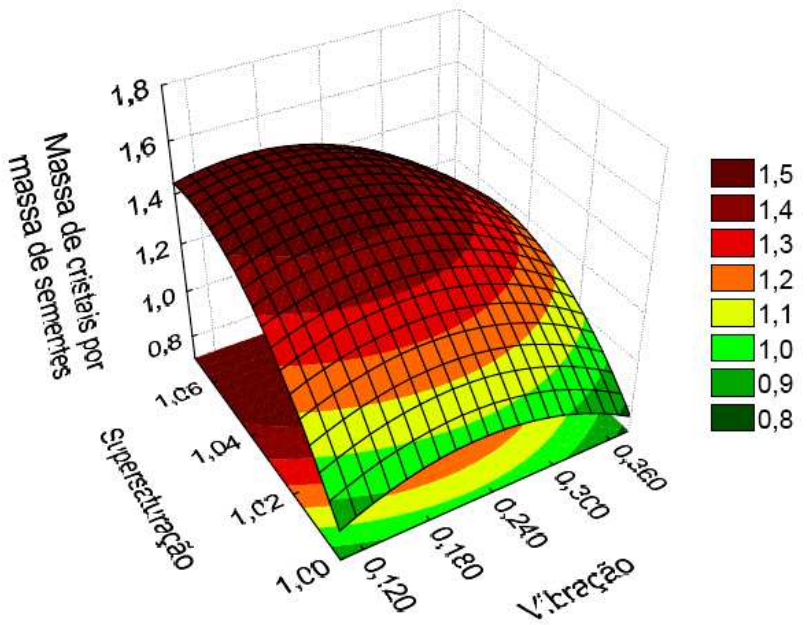


Figura 5.26 – Superfície de resposta em função dos dados de vibração e supersaturação.

Com os resultados da análise estatística, foi possível encontrar os valores das raízes características e também o valor do ponto estacionário. De acordo com os cálculos realizados neste algoritmo, determinou-se a equação da superfície de resposta na forma canônica que é representada pela Equação (5.7).

$$y = 1,6431 - 0,0927w_1^2 - 0,0685w_2^2 - 0,0515w_3^2 \quad (5.7)$$

Com os valores das raízes características mostradas na Equação (5.7) pôde-se verificar a existência de um ponto de máximo, ou seja, existe um ponto onde é possível maximizar a relação massa de cristais por massa de sementes. Isto pode ser verificado através dos valores de $\lambda_1 = -0,0927$, $\lambda_2 = -0,0685$ e $\lambda_3 = -0,0515$ que foram negativos, indicando a existência de ponto que maximiza a resposta analisada (y).

O ponto estacionário calculado utilizando o algoritmo desenvolvido no software Maple, foi de -0,5775, 0,5137 e -0,5481, os quais correspondem respectivamente aos valores das variáveis independentes x_1, x_2 e x_3. Os níveis dessas variáveis nas suas escalas originais foram calculados com o auxílio das Equações (5.3) a (5.5). O valor correspondente para o número adimensional de vibração foi de 0,177, a supersaturação ótima foi de 1,05 e a semeadura foi de 145 unidades para um volume de 2,6 x 10^{-4} m^3 de licor mãe. Pela otimização, verifica-se que a máxima produção de ácido cítrico, ou seja, a maior relação massa de cristais por massa de sementes é de 1,6431.

5.3.7 – Cinética de Crescimento nas Condições Otimizadas de Γ, *S* e *N*

Com o objetivo de estudar a taxa de crescimento dos cristais, foram realizados experimentos em duplicatas nas condições de otimização. A Tabela 5.21 reporta as dimensões características em função do tempo de cristalização (t_c) juntamente com a quantidade de cristais (N_c) que foram utilizados na quantificação das variáveis dimensão e massa.

Tabela 5.21 – Dimensões características médias e massas médias dos cristais em função do tempo de cristalização.

$\Gamma = 0,177$, $S = 1,05$ e $N = 145$				
t_c(h)	N_c	$y = m_c / m_s$	$(\bar{L}_c \pm \delta) \times 10^3$ m	$(\bar{m}_c \pm \sigma) \times 10^6$ kg
0,0	20	1,0000	1,11±0,04	1,4±0,2
1º experimento				
0,5	11	1,1020	1,23±0,09	1,9±0,3
1,0	11	1,5108	1,39±0,11	2,0±0,6
1,5	12	1,8610	1,45±0,08	2,5±0,6
2,0	10	2,4854	1,59±0,07	3,4±0,4
2º experimento				
0,5	15	1,0848	1,18±0,04	1,9±0,3
1,0	15	1,6290	1,39±0,05	2,8±0,4
1,5	16	1,9403	1,49±0,06	3,4±0,5
2,0	16	2,1542	1,57±0,03	3,7±0,3
Médias dos dois experimentos (MALAGONI *et al.*, 2009)				
0,5	26	1,0934	1,20±0,07	1,9±0,3
1,0	26	1,5699	1,39±0,08	2,5±0,6
1,5	28	1,9007	1,47±0,07	3,0±0,7
2,0	26	2,3198	1,58±0,05	3,6±0,4

Pela Tabela 5.21 foi possível observar que a resposta (massa de cristais por massa de sementes) para o período de 1,0 h variou 4,66% do valor apresentado pela otimização dos dados experimentais (1,6431).

A Equação (5.8) apresenta o ajuste dos dados de massa média dos cristais em função do tempo de cristalização. Nesse ajuste obteve um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,99900.

$$\overline{m}_c = 1,38 \cdot 10^{-6} + 1,10 \cdot 10^{-6} t_c \tag{5.8}$$

A Figura 5.27 mostra os pontos experimentais, juntamente, com a equação do ajuste da massa em função do tempo de cristalização. Nota-se nesse caso, que o ajuste foi linear.

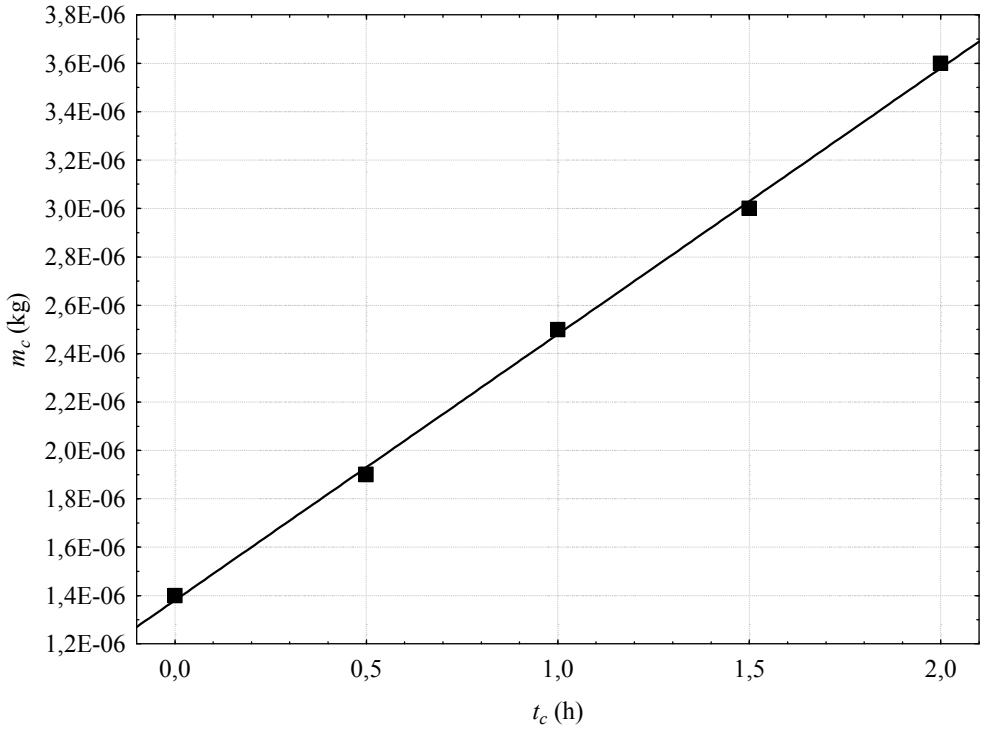


Figura 5.27 – Ajuste linear da massa em função do tempo de cristalização.

Uma tendência típica do tamanho dos cristais e da concentração da solução em função do tempo foi apresentada na Figura 5.28.

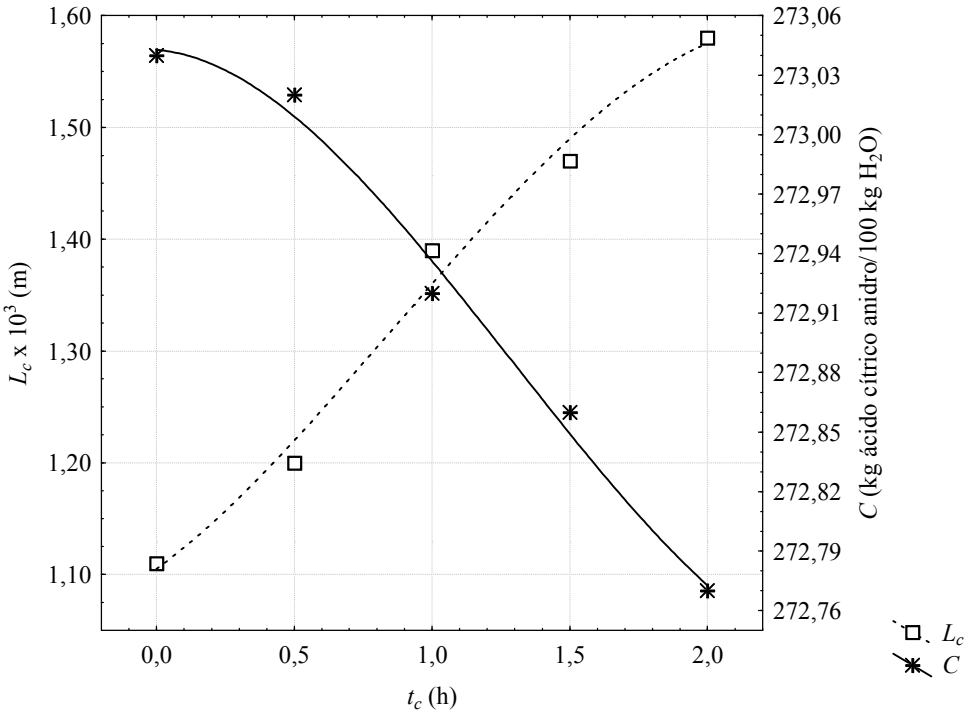


Figura 5.28 – Dimensão característica média do cristal e concentração de solução supersaturada em função do tempo de cristalização no cristalizador de leito vibrado (MALAGONI *et al.*, 2009).

A Equação (5.9a) apresenta a variação da dimensão característica em função do tempo de cristalização. O coeficiente de correlação do ajuste dos dados foi $R^2 = 0{,}98826$.

$$\overline{L}_c = 1{,}1050 \cdot 10^{-3} + 1{,}8167 \cdot 10^{-4} t_c + 1{,}2000 \cdot 10^{-4} t_c^2 - 4{,}6667 \cdot 10^{-5} t_c^3 \qquad (5.9a)$$

A Equação (5.9b) apresenta a variação da concentração em função do tempo de cristalização. O coeficiente de correlação do ajuste dos dados foi $R^2 = 0{,}98978$.

$$C = 273{,}04 - 0{,}0112\, t_c - 0{,}1286\, t_c^2 + 0{,}0333\, t_c^3 \qquad (5.9b)$$

O fator de forma volumétrico (α), a área superficial (a_s) e o fator de forma superficial do cristal (β) foram determinados usando as Equações (3.21), (3.22) e (3.23).

A Tabela 5.22 mostra o fator de forma volumétrico e superficial para cada experimento.

Tabela 5.22 – Fator de forma volumétrico e superficial.

Exp.	t_c(h)	α	$a_s \times 10^5$ (m^2)	β
0	0,0	0,6148	0,7687	6,2389
1	0,5	0,6604	0,9041	6,2783
2	1,0	0,5591	1,2049	6,2362
3	1,5	0,5672	1,3421	6,2107
4	2,0	0,5482	1,5314	6,1343

A taxa de crescimento (G) e o coeficiente de transferência de massa (K_G) foram determinados pelas Equações (3.19) e (3.20), respectivamente, como reporta MULLIN (2001), usando os resultados mostrados nas Tabelas 5.21 e 5.22. A Tabela 5.23 mostra a taxa de crescimento para cada experimento e o coeficiente de transferência de massa global do processo de cristalização. O fator de forma volumétrico e o fator de forma superficial do cristal usados nos cálculos do K_G foram valores médios aritméticos no tempo iguais a 0,5899 e 6,2197, respectivamente. O valor da concentração em cada experimento foi obtido através de balanço de massa usando os dados médios de resposta da Tabela 5.21. Na Tabela 5.23 estão indicados também os valores de taxa de crescimento que foram determinados derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização (Equação 5.9a).

Tabela 5.23 – Taxa de crescimento (G) e coeficiente de transferência de massa (K_G).

Exp.	$G \times 10^8$ (m.s^{-1})	G =d[Eq. 5.8a]/dt $\times 10^8$ (m.s^{-1})	C (kg ácido/100 kg H_2O)	ΔC (kg ácido/kg H_2O)	K_G (kg.m^{-2}.s^{-1})
1	1,2282	7,4075	273,02	0,1298	0,293
2	1,2916	7,8241	272,92	0,1288	
3	1,1625	6,2963	272,86	0,1282	
4	1,1281	2,8241	272,77	0,1273	

Pela Tabela 5.23 verifica-se que a supersaturação variou muito pouco durante os experimentos devido ao fato do número de sementes ser relativamente pequeno (145 sementes). Ao determinar o K_G, verificou-se que a ordem da cinética de cristalização foi igual a 5,29 (Equação 5.10).

Os desvios absolutos entre as taxas obtidas pelas duas equações variaram em média $4{,}8854\times10^{-8}$ mostrando que ambos os métodos proporcionam valores de taxa de crescimento próximos.

Os resultados, mostrados na Figura 5.29, indicam que a taxa de crescimento de acordo com a supersaturação pode ser ajustada em uma equação linearizada conforme a Figura 5.22.

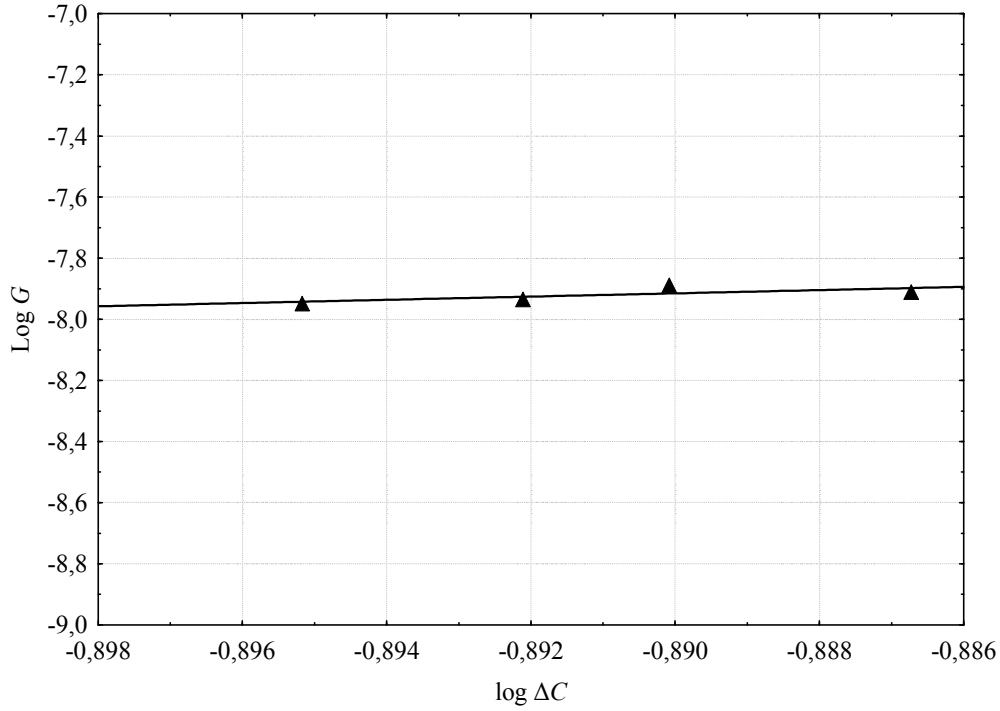


Figura 5.29 – Linearização dos dados de taxa de crescimento dos cristais de ácido cítrico em função da supersaturação.

A Equação (5.10) mostra o ajuste linear da taxa de crescimento em função da supersaturação. O coeficiente de correlação foi de 0,5194.

$$\log G = -3,2091 + 5,2876 \log \Delta C \tag{5.10}$$

Os valores de G determinados são diferentes para cada experimento devido à influência da hidrodinâmica durante a agitação. Partículas maiores têm comportamentos diferentes quando comparadas com partículas menores no leito de cristalização (MULLIN, 2001).

5.3.8 – Cinética de Crescimento nas Condições Otimizadas de Γ e *N* e com *S* =1,07

Para testar a variabilidade do sistema, utilizou-se uma supersaturação igual a trabalhada por BESSA (2001), em um estudo de cinética de crescimento. A intensidade de vibração e o número de sementes foram os mesmos da condição operacional otimizada, no entanto, a supersaturação foi igual a 1,07. A Tabela 5.24 apresenta a variação da dimensão característica e da massa em função do tempo de cristalização.

Tabela 5.24 – Cinética de crescimento para $\Gamma = 0{,}177; S = 1{,}07$ e $N = 145$.

$t_c\ (h)$	N_c	y	$\overline{L}_c \times 10^3$ m	$(\overline{m}_c \pm \sigma) \times 10^6$ kg
0,0	20	1,0000	1,11±0,04	1,4±0,2
0,5	16	1,2257	1,30±0,04	2,4±0,2
1,0	17	1,7615	1,45±0,04	3,1±0,3
1,5	16	2,0689	1,53±0,07	3,6±0,4
2,0	16	2,7619	1,66±0,05	4,4±0,5

Comparando os dados de dimensão característica e massa dos cristais apresentados na Tabela 5.24 com os dados de dimensão e massa reportados na Tabela 5.21, verifica-se que um aumento na supersaturação produz cristais maiores, confirmado que a supersaturação é uma variável extremamente importante em estudos de cristalização, conforme mencionado em NÝVLT *et al.* (2001). Para um tempo de cristalização de 2,0 h, verificou-se que a dimensão característica aumentou 5,06% e a massa aumentou 22,22%.

A Figura 5.30 apresenta o ajuste dos dados de dimensão característica média em função do tempo de cristalização.

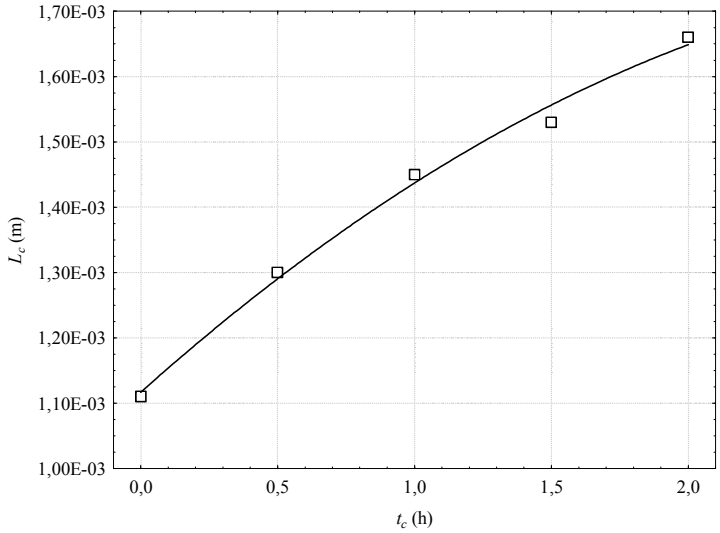


Figura 5.30 – Dimensão característica em função do tempo de cristalização.

A Equação (5.11) apresenta o ajuste polinomial dos dados de dimensão característica em função do tempo de cristalização. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99822.

$$\bar{L}_c = 1{,}1079 \cdot 10^{-3} + 5{,}0357 \cdot 10^{-4} t_c - 2{,}3429 \cdot 10^{-4} t_c^2 + 5{,}9999 \cdot 10^{-5} t_c^3 \qquad (5.11)$$

A Figura 5.31 mostra o ajuste polinomial dos dados de massa média dos cristais em função do tempo de cristalização.

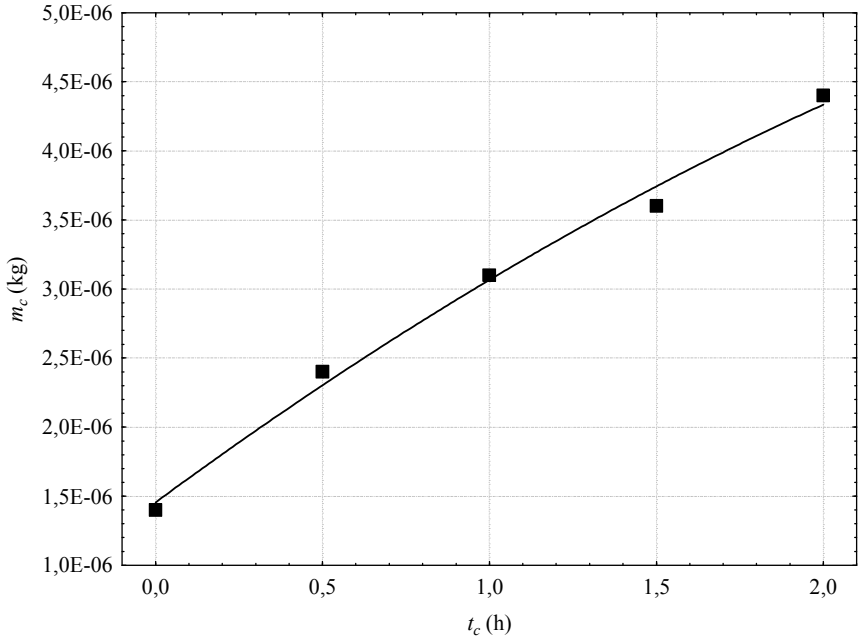


Figura 5.31 – Massa média dos cristais em função do tempo de cristalização.

A Equação (5.12) apresenta o ajuste polinomial dos dados de massa média em função do tempo de cristalização. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99270.

$$\bar{m}_c = 1{,}4543 \cdot 10^{-6} + 1{,}7829 \cdot 10^{-6} t_c - 1{,}7143 \cdot 10^{-7} t_c^2 \qquad (5.12)$$

5.3.9 – Estudo do Efeito da População nas Condições Otimizadas de Γ e *S*

Um estudo independente do efeito de população no processo de cristalização foi realizado para um faixa de população de sementes que variou de 100 a 900 cristais com um tempo de cristalização igual a 1,0 h. A intensidade de agitação do leito sob vibração e a supersaturação foram os mesmos valores obtidos pela otimização dos dados experimentais do

PCC. A Tabela 5.25 mostra as três dimensões lineares dos cristais de ácido cítrico no estudo do efeito da população de sementes.

Tabela 5.25 – Dimensões lineares dos cristais variando a população de sementes.

N	N_c	$(\overline{L}_1 \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{L}_2 \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{L}_3 \pm \delta)\times 10^3$ m
100	16	0,95±0,08	1,33±0,04	2,03±0,08
300	21	0,91±0,05	1,27±0,05	1,91±0,09
500	22	0,91±0,05	1,20±0,05	1,91±0,08
700	22	0,86±0,06	1,25±0,04	1,90±0,07
900	22	0,87±0,06	1,23±0,04	1,86±0,08

A Tabela 5.26 apresenta a dimensão característica e a massa média dos cristais para cada população estudada.

Tabela 5.26 – Dados de cristalização variando a população de sementes.

N	$(\overline{L}_c \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{m}_c \pm \sigma)\times 10^6$ kg
100	1,37±0,05	2,4±0,4
300	1,30±0,04	2,4±0,4
500	1,28±0,03	2,3±0,4
700	1,27±0,04	2,2±0,4
900	1,26±0,04	2,1±0,4

Esses experimentos mostram que com o aumento do número de sementes, ocorre uma diminuição no valor da dimensão característica (8,03%) e um decréscimo da massa do cristal (12,5%) para a faixa de população estudada que variou de 100 a 900 sementes.

A Figura 5.32 mostra a dimensão característica em função do número de sementes.

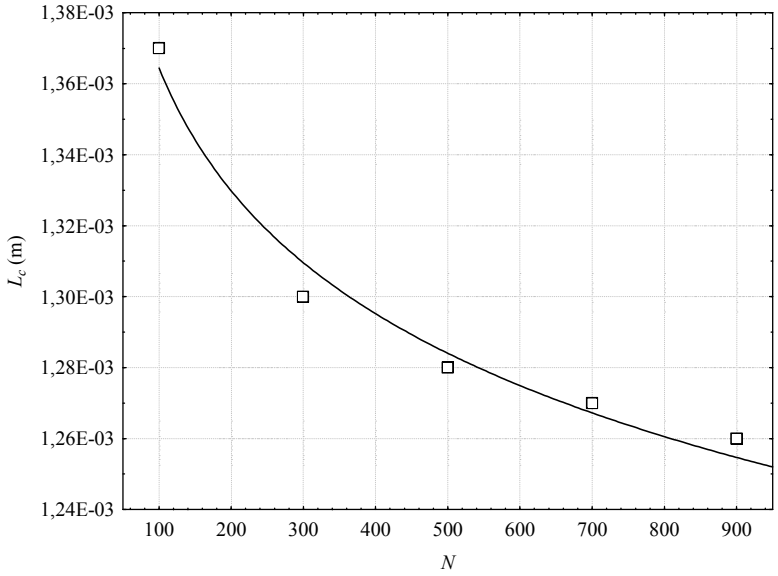


Figura 5.32 – Dimensão característica em função da população de sementes.

A Equação (5.12) mostra o ajuste logarítmico obtido da dimensão característica em função da população de sementes. O coeficiente de correlação foi de 0,97738.

$$\bar{L}_c = 1{,}5945 \cdot 10^{-3} - 1{,}1502 \cdot 10^{-4} \log(N) \tag{5.12}$$

O ajuste dos dados de massa média dos cristais em função do número de sementes é apresentado na Figura 5.33.

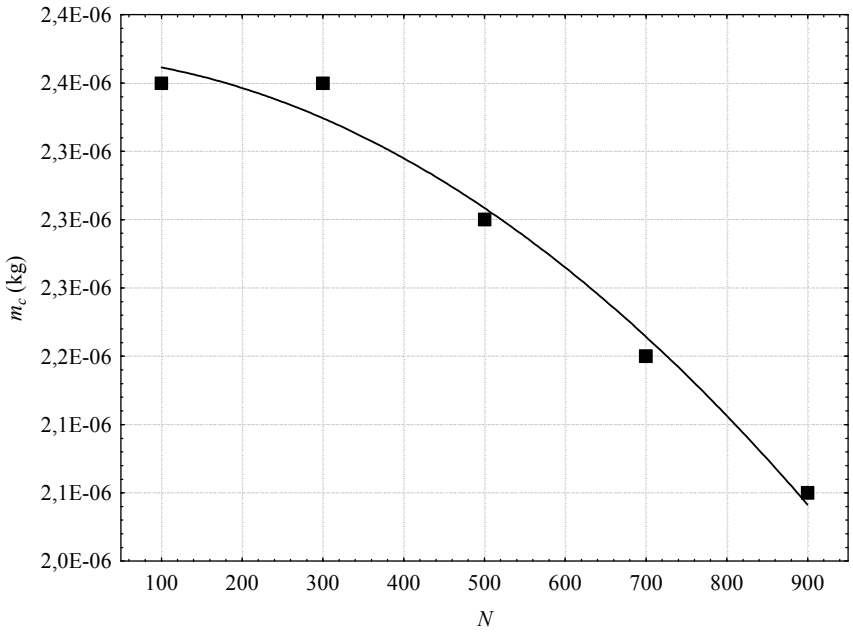


Figura 5.33 – Massa média dos cristais em função do número de sementes.

A Equação (5.13) apresenta o ajuste polinomial da massa dos cristais em função do número de sementes. O coeficiente de correlação foi de 0,98319.

$$\bar{m}_c = 2{,}4193 \cdot 10^{-6} - 4{,}2857 \times 10^{-11} N - 3{,}5714 \times 10^{-13} N^2 \tag{5.13}$$

No Capítulo 6 foram apresentadas as metodologias usadas na extração e purificação do ácido cítrico proveniente do fruto lima ácida 'Tahiti', além disso, foram reportados os dados de clarificação com carvão ativo em pó da solução contendo ácido cítrico e os resultados obtidos no processo de cristalização usando a condição operacional otimizada descrita nesse capítulo. Análises de cromatografia também foram realizadas para quantificar a pureza do ácido cítrico em soluções obtidas com limão, antes e após o tratamento com carvão ativo e com os cristais gerados na cristalização.

CAPÍTULO 6

CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO DO LIMÃO TAHITI

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias e os resultados e discussão dos experimentos usando a limeira ácida Tahiti. A metodologia de extração do suco foi descrita na Seção 6.1. No Item 6.3 foram mencionados os resultados dos experimentos sobre secagem e umidade do citrato. Os ensaios de obtenção do citrato de cálcio e da recuperação do ácido cítrico foram realizados em bateladas conforme descritos nas Seções 6.2 e 6.4. No Item 6.5 foi reportado um estudo de descoloração da solução de ácido cítrico com carvão ativo em pó conforme reportado por MARISON (1988) e HARRISON *et al.* (2003). A metodologia de descoloração usada foi a de FERNANDES (2007). Ao obter $2{,}6\times10^{-4}$ m^3 de solução saturada à 58,8ºC, resfriou-se a solução no cristalizador até a temperatura de 55,0ºC, ao obter a solução supersaturada, iniciou-se o estudo da cinética de crescimento (Item 6.6) do ácido cítrico usando a condição operacional otimizada de vibração, supersaturação e população de sementes mencionadas no Capítulo 5. Na seção 6.7 foram apresentadas as análises de cromatografia líquida realizadas em soluções obtidas em diferentes etapas do processo: na extração, precipitação, recuperação e cristalização.

6.1 – Extração do Suco

6.1.1 – Metodologia de Extração, Centrifugação e Filtração do Suco

Os limões Tahiti foram adquiridos na Central de Abastecimento Regional do Triângulo – CEART, localizada em Uberlândia – MG. A CEART é uma das filiais da Central de Abastecimento de Minas Gerais S/A – CEASA/MG. As caixas de limão foram compradas entre maio e setembro de 2008, sendo que, os preços das caixas neste período variaram de R$ 8,00 a R$ 25,00. A partir de meados de setembro os preços oscilam bastante devido ao período de entressafra podendo chegar a R$ 70,00 o preço da caixa. Geralmente, de fevereiro a agosto, encontram-se limões com preço bastante acessível ao consumidor.

As caixas foram adquiridas individualmente, de forma a evitar degradação dos mesmos durante o armazenamento. A seguir, foram realizadas as etapas de extração, centrifugação, filtração e reação do suco com hidróxido de cálcio, obtendo-se o precipitado

citrato de cálcio. Após essas etapas, utilizava-se outra caixa de limão no processamento descrito.

Os limões Tahiti foram lavados com detergente líquido neutro e enxaguados com água tratada pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto – DMAE para remover a terra e sujeiras provenientes da lavoura. A etapa seguinte consistiu em enxugar os limões com uma toalha e guardá-los em um refrigerador Prosdócimo à temperatura de 6ºC. É importante ressaltar que entre a etapa de extração e centrifugação, o suco foi mantido à temperatura de 6ºC e também nesta temperatura após remoção de material sólido do suco via centrifugação.

Cada batelada de extração foi realizada usando um extrator de suco de frutas de uso doméstico da marca Walita, modelo HL 3240 e série 4183 que operou a uma potência de 120 W, a uma rotação 60 Hz e na voltagem de 220 V. Utilizaram-se 15 limões por batelada, quantificando-se a massa dos frutos. A seguir, seccionou-se e comprimiu-os. Na extração, ocorreu a retirada inicial de material sólido presente no suco como mostra a Figura 6.1.



Figura 6.1 – Retirada de sólidos na extração.

Após extração, realizou-se o peneiramento do mesmo com uma peneira de uso doméstico (malha com abertura de 1×10^{-3} m) visando remover o material sólido de tamanho maior. Foram quantificadas a massa de suco extraído antes e após o peneiramento. Após este processo, o suco foi armazenado em recipientes de vidro hermeticamente fechados e mantido à temperatura de 6ºC.

A etapa de centrifugação consistiu em colocar o suco em 8 tubos de 4×10^{-5} m^3 cada específicos do equipamento que operou a 12.500 rpm durante 6 min na temperatura de 15ºC, usando a centrífuga (modelo: Avanti Centrifuge J-25, marca: Beckman Coulter). A rotação e tempo de centrifugação foram selecionados por meio de testes onde variou-se a rotação e o

tempo até observar a separação do material sólido fino presente no suco. Operou-se à temperatura média entre a ambiente (25ºC) e a de armazenagem do suco (6ºC). Na temperatura de 15ºC, a centrífuga aqueceu o suco rapidamente logo no início da operação, em aproximadamente, 30 segundos. No caso de centrifugações à 25ºC, a temperatura do suco variava de 6 a 25ºC em um intervalo de cerca de 2 min durante o processo de separação. Logo, decidiu-se, por uma questão operacional que o mesmo fosse centrifugado a 15ºC. Após centrifugação, retirou-se o suco dos tubos da centrifuga armazenando-o em recipientes de vidro que foram mantidos à temperatura de 6ºC. Os tubos da centrifuga foram lavados e preparados para uma nova centrifugação.

6.1.2 – Resultados e Discussão do Processo de Extração e Centrifugação

No Apêndice G foram reportados os dados de extração do suco de limão Tahiti, como: massa dos limões em cada batelada de extração, massa de suco obtido sem peneirar e massa de suco peneirado em cada batelada de extração. Os dados de extração de cada caixa de limão utilizada neste trabalho foram apresentados nas Tabelas G.1 a G.10.

A Tabela 6.1 reporta os valores médios das variáveis quantificadas durante a extração do suco das dez caixas de limão utilizadas neste trabalho, juntamente, com as médias globais obtidas a partir de todas as extrações onde se utilizaram 15 limões.

Tabela 6.1 – Médias dos dados de extração.

Caixas de limão	Massa média unitária dos limões$\times 10^3$ kg	Massa média de suco$\times 10^3$ kg	% média de suco
1	90,01	45,55	50,61
2	106,12	50,98	48,04
3	105,11	51,65	49,14
4	69,33	37,16	53,59
5	100,74	49,97	49,60
6	116,18	61,31	52,77
7	77,34	38,90	50,30
8	95,79	51,06	53,30
9	75,79	38,39	50,66
10	101,57	51,10	50,32
Média±desvio padrão	91,84±16,72	46,64±8,61	50,84±2,58

A Figura 6.2 apresenta os dados médios de massa do limão com os desvios padrão em função das caixas utilizadas na extração.

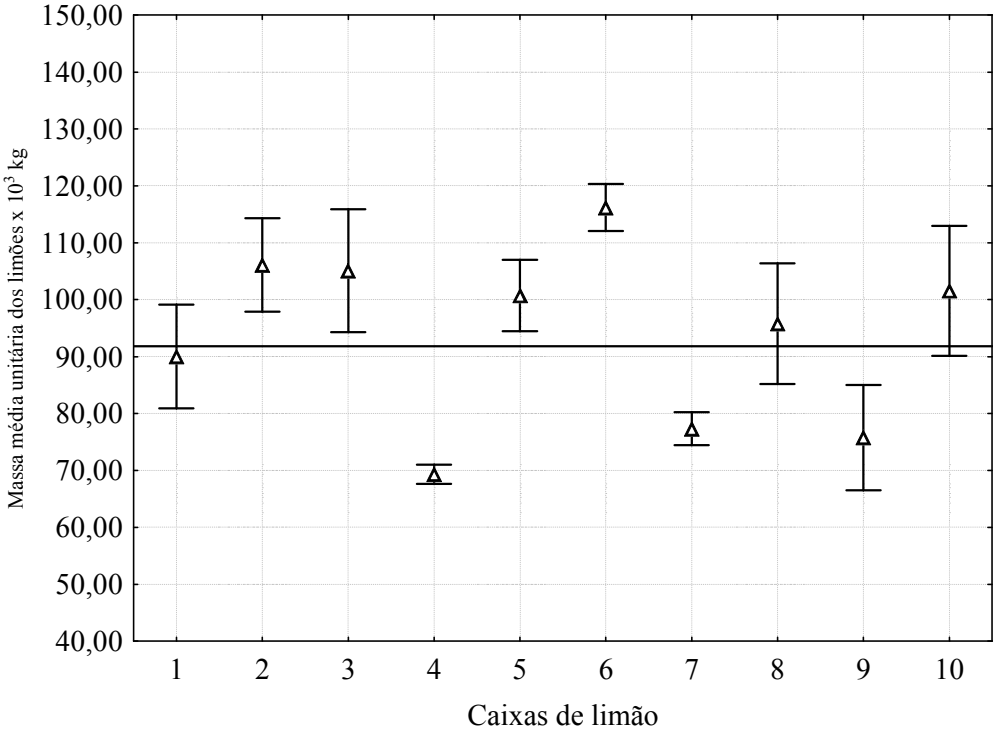


Figura 6.2 – Massa média unitária dos limões para cada caixa de limão.

A massa média unitária dos limões usados foi de $91{,}84\times10^{-3}$ kg.

A Figura 6.3 mostra os dados médios de massa de suco extraído de um fruto com os desvios padrão em função das caixas de limão utilizadas neste trabalho.

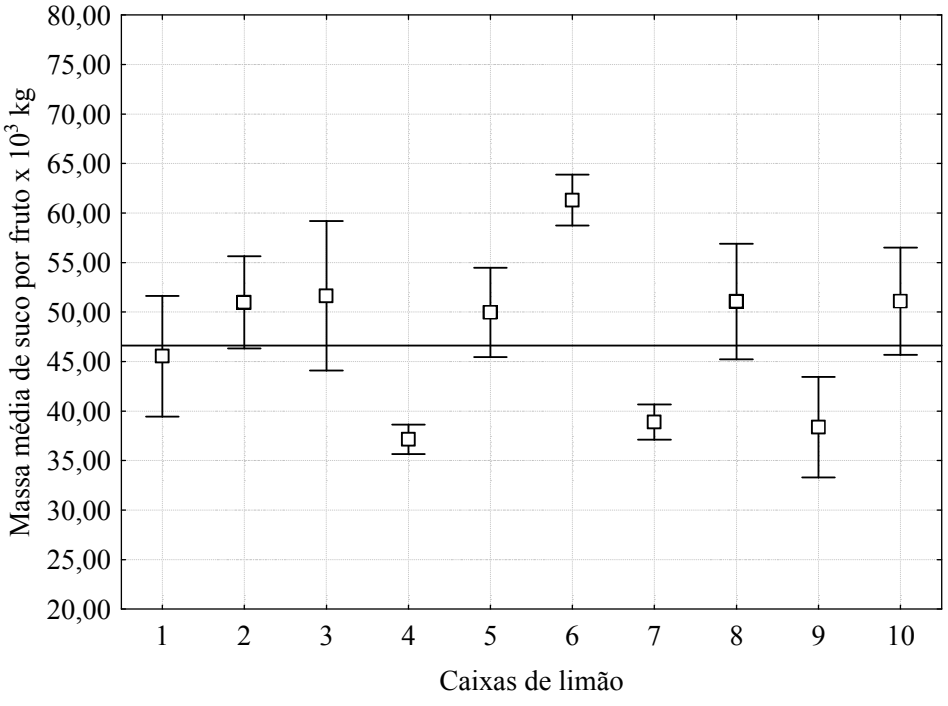


Figura 6.3 – Massa média de suco por fruto para cada caixa de limão.

A massa média de suco extraído em um limão foi de $46{,}64\times10^{-3}$ kg. Pode-se verificar neste trabalho que em média 50,84% da massa do limão é suco, o restante constitui a casca e outros materiais sólidos presentes no fruto.

A Figura 6.4 mostra aspectos do suco antes e depois a centrifugação. O tubo à esquerda (1) consiste no suco antes da centrifugação, já o tubo (2) é o suco após separação de material sólido fino presente no suco.

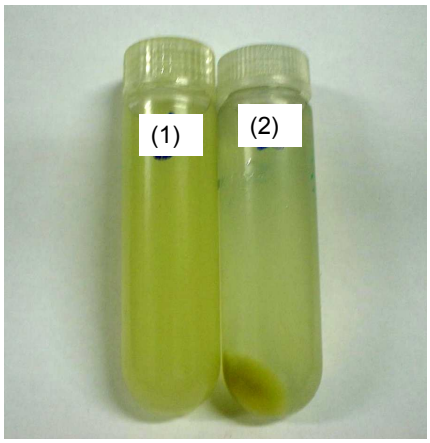


Figura 6.4 – Suco de limão antes e depois do processo de centrifugação.

A Figura 6.5 mostra com maiores detalhes o material sólido presente no suco que ficou retido nos tubos da centrífuga.



Figura 6.5 – Detalhes do material sólido retido no tubo da centrífuga.

A Tabela 6.2 mostra os resultados de três experimentos com oito tubos em cada ensaio, onde quantificou-se a massa de suco antes e após a centrifugação e também a massa de resíduo retido em cada um dos tubos da centrífuga.

Tabela 6.2 – Dados do suco antes e após centrifugação.

Tubos	$m_{suco\ sem\ centrifugar} \times 10^3$ kg	$m_{suco\ centrifugado} \times 10^3$ kg	$m_{resíduo} \times 10^3$ kg
1	39,3069	33,3924	5,9145
2	42,5987	36,5234	6,0753
3	41,3234	35,3888	5,9346
4	42,8145	36,5981	6,2164
5	38,9342	33,1773	5,7569
6	42,9026	37,0428	5,8598
7	39,6700	34,0283	5,6417
8	42,9835	37,0623	5,9212
Média	41,3167	35,4017	5,9151
Desvio padrão	1,7569	1,6480	0,1772
9	40,5919	34,5973	5,9946
10	42,4619	36,2277	6,2342
11	43,1241	36,8060	6,3181
12	42,4931	36,2997	6,1934
13	38,6223	32,8455	5,7768
14	43,8086	37,7005	6,1081
15	38,6334	33,0858	5,5476
16	42,8592	36,6958	6,1634
Média	41,5743	35,5323	6,0420
Desvio padrão	2,0356	1,8059	0,2597
17	39,6135	33,9509	5,6626
18	42,6207	36,2877	6,3330
19	42,3588	36,0782	6,2806
20	41,8390	35,7294	6,1096
21	39,6985	33,8563	5,8422
22	42,7950	36,6147	6,1803
23	38,9456	32,9357	6,0099
24	42,7105	36,4568	6,2537
Média	41,3227	35,2387	6,0840
Desvio padrão	1,6181	1,4291	0,2333
Média global	41,4046	35,3909	6,0137
Desvio padrão global	1,7357	1,5671	0,2281

Em média, para cada $41{,}4046\times10^{-3}$ kg de suco de limão tahiti, $6{,}0137\times10^{-3}$ kg ou 14,52% em massa é de resíduo, isto é, material sólido presente no suco que fica retido no tubo da centrifuga. Após separação do material sólido fino por centrifugação, o suco foi filtrado usando uma bomba de vácuo da marca Primar modelo 141 que operou a 50 mmHg, sendo utilizado no kitassato de 1×10^{-3} m^3 um funil de Buchner com papel de filtro qualitativo da

marca Qualy gramatura 8×10^{-2} kg.m^{-2} com diâmetro de $1{,}25\times10^{-1}$ m. A seguir, o suco foi aquecido e reagido com hidróxido de cálcio como apresentado no Item 6.2.1.

A Figura 6.6 mostra a massa média de suco antes e após o processo de centrifugação.

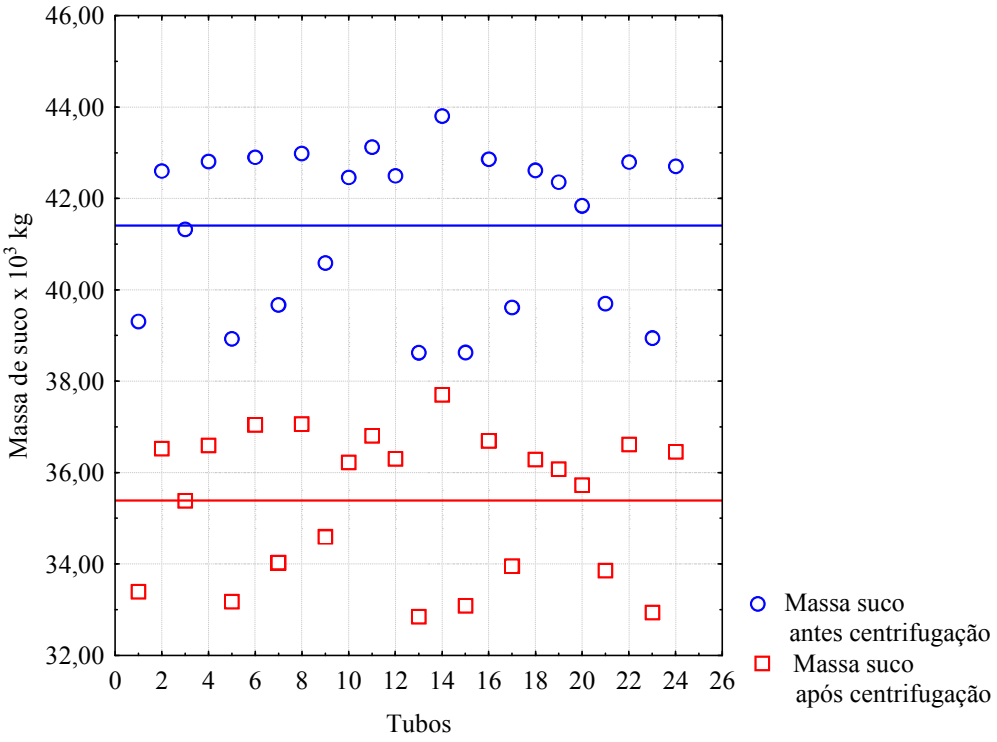


Figura 6.6 – Massa de suco antes e após centrifugação.

Os dados da Figura 6.6 permitem quantificar que houve uma redução de 14,52% da massa de suco durante o processo de centrifugação. Antes de centrifugar, a massa média de suco foi de 41,4146 $\times10^{-3}$ kg, após centrifugação, a massa média de suco foi de $35{,}3909\times10^{-3}$ kg. Embora este processo reduz a massa de suco extraído, testes titulométricos mostraram que a acidez do suco não variou após a etapa de centrifugação.

6.2 – Formação do Citrato de Cálcio

6.2.1 – Unidade Experimental

A reação do suco de limão com o hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ da marca Isofar (pureza: 95,0%), foi realizada usando o reator experimental montado conforme apresentado na Figura 6.7.



Figura 6.7 – Reator batelada experimental para reação de formação do citrato de cálcio.

A unidade experimental mostrada na Figura 6.7 consiste dos seguintes equipamentos e acessórios: (1) banho termostalizado, (2) agitador, (3) reator batelada de vidro borossilicato e (4) indicador de temperatura.

O banho termostatizado da Tecnal TE-184 foi operado com água destilada e deionizada na temperatura de 60,0ºC. No reator de vidro boro-silicado, colocou-se para todas as reações, 1×10^{-3} m^3 de suco de limão previamente centrifugado e filtrado sob vácuo conforme reportado na Seção 6.1.

6.2.2 – Determinação da Acidez do Suco

Determinou-se o teor de acidez do suco titulando-se três amostras de suco de 1×10^{-6} m^3 cada na temperatura ambiente com solução de NaOH 0,1 N e duas gotas de solução de fenolftaleína. A solução contendo fenolftaleína foi preparada em um balão volumétrico de 100×10^{-6} m^3. Adicionou-se 1×10^{-3} kg de fenolftaleína em 40×10^{-6} m^3 de água destilada e deionizada e, então, completou-se o balão com etanol P.A. A equação química a seguir, representa o processo químico entre o ácido cítrico e o hidróxido de sódio.

$$1C_6H_8O_{7(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \rightarrow 1Na_3C_6H_5O_{7(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

A normalidade do NaOH foi calculada usando a Equação (6.1).

$$N_{NaOH} = \frac{m_{NaOH} \cdot p_{NaOH}}{M_{NaOH} \cdot V_{sç}} \tag{6.1}$$

onde: N_{NaOH} é a normalidade da solução de hidróxido de sódio (N), m_{NaOH} a massa de NaOH (g), p_{NaOH} a pureza do NaOH (97%), M_{NaOH} a massa molar do NaOH (40 g·mol^{-1}) e $V_{sç}$ é o volume de solução desejada (L).

A massa de ácido da amostra de suco foi calculada pela Equação (6.2).

$$m_{C_6H_8O_7,a} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \frac{M_{m_{C_6H_8O_7}}}{3}}{1000} \tag{6.2}$$

sendo que: $m_{C_6H_8O_7,a}$ é a massa de ácido na amostra (g), N_{NaOH} normalidade da solução de NaOH, V_{NaOH} o volume de NaOH consumido na titulação (mL), $M_{m_{C_6H_8O_7}}$ massa molar do ácido cítrico (192,13 g.mol^{-1}), a relação 1/3 indica que 1 mol de ácido cítrico está para 3 mol de hidróxido de sódio e o valor 1000 é o fator de conversão da grandeza volume.

A massa total de ácido presente em 1×10^{-3} m^3 foi calculada pela Equação (6.3).

$$m_{C_6H_8O_7,t} = \frac{V_{sç,t} \cdot m_{C_6H_8O_7,a}}{V_a} \tag{6.3}$$

onde: $m_{C_6H_8O_7,t}$ é massa de ácido cítrico total presente no suco a ser reagido (g), $V_{sç,t}$ volume total de suco que reagirá com $Ca(OH)_2$, $m_{C_6H_8O_7,a}$ massa de ácido na amostra calculado pela Equação (6.2) e V_a é o volume de suco amostrado para o teste de titulação.

6.2.3 – Metodologia dos Ensaios de Precipitação

O reator operou imerso em banho-maria, sendo que a temperatura foi monitorada usando um termopar da marca Ecil, modelo TT-2 ligado a um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ-LH com resolução de 0,1°C. Um agitador da marca Ika

Laborteechnick RW 20n foi acionado quando o suco atingiu a temperatura de 60,0ºC em uma rotação de 663 rpm. O modelo de hélice usado foi tipo naval.

Quando o suco atingiu a temperatura de 60,0ºC, ligou-se o agitador e esperou-se cerca de 10 min para o suco atingir o equilíbrio. A seguir, adicionou-se o $Ca(OH)_2$ em quantidade estequiométrica na concentração de 30% (massa/massa) para que a reação abaixo se desenvolvesse.

$$\underset{384,24\ \text{kg}}{2C_3H_5O(COOH)_3} + \underset{222,27\ \text{kg}}{3Ca(OH)_2} \rightarrow \underset{498,46\ \text{kg}}{1[C_3H_5O(COO)_3]_2Ca_3}\downarrow + \underset{108,12\ \text{kg}}{6H_2O}$$

Esta concentração permitiu obter uma mistura de fácil manipulação e transferência para o reator. O tempo de agitação usado na reação de formação do precipitado foi de 5 min como reportado em MORAIS (2007). A Figura 6.8 mostra os detalhes do reator em operação durante um ensaio de formação do citrato de cálcio.



Figura 6.8 – Detalhes do reator em operação.

Nenhum cuidado especial foi tomado quanto ao aumento de temperatura de 8,0ºC promovido pela adição de NaOH no meio. Após o período de reação, desligou-se o agitador deixando o precipitado formado em meio aquoso resfriar até temperatura ambiente.

Foram usadas na separação do precipitado a mesma bomba e mesma especificação de papel de filtro mencionado no Item 6.1. Durante a filtração lavou-se o precipitado com água destilada e deionizada até a obtenção de um filtrado incolor, ou seja, livre de

contaminantes coloridos. Em média foram utilizados $1,5\times10^{-3}$ m^3 de água no processo de lavagem do sal.

6.2.4 – Resultados e Discussão do Processo de Precipitação do Sal

Os dados de cada batelada de produção do citrato de cálcio foram apresentados no Apêndice G (Tabelas G.11 a G.20). Esses dados incluem: volume de NaOH usado nas análises titulométricas, concentração da solução de NaOH, volume de suco usado em cada batelada de precipitação, massa de ácido cítrico presente em cada litro de suco, massa de $Ca(OH)_2$ consumida em cada reação, massa de citrato de cálcio produzido e os rendimentos de cada reação.

A Tabela 6.3 apresenta a média dos dados relacionados com a produção do citrato para cada caixa de limão utilizada, juntamente com as médias globais que foram obtidas usado os dados de todas as reações realizadas para um volume de suco igual a 1×10^{-3} m^3.

Tabela 6.3 – Médias dos dados de produção do citrato de cálcio.

Caixas de limão	$\overline{m}_{C_6H_8O_7}\times10^3$ (kg)	$\overline{m}_{Ca(OH)_2}\times10^3$ (kg)	$\overline{m}_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}\times10^3$ (kg)	$\overline{R}$ (-)
1	60,13	34,78	65,96	0,8450
2	62,92	36,39	65,39	0,8020
3	65,00	37,60	67,20	0,7980
4	59,63	34,49	66,74	0,8630
5	65,33	37,79	72,55	0,8560
6	65,33	37,87	73,67	0,8700
7	66,06	38,21	75,58	0,8820
8	61,72	35,70	64,27	0,8030
9	62,34	36,06	72,05	0,8910
10	63,67	36,95	70,53	0,8540
Média global±desvio padrão	63,16±2,77	36,55±1,61	69,34±6,37	0,8465± 0,0704

A Figura 6.9 mostra as concentrações médias de ácido cítrico para cada uma das caixas de limão utilizadas. Pode-se observar que a concentração média global de ácido é de 63,16 $kg.m^{-3}$.

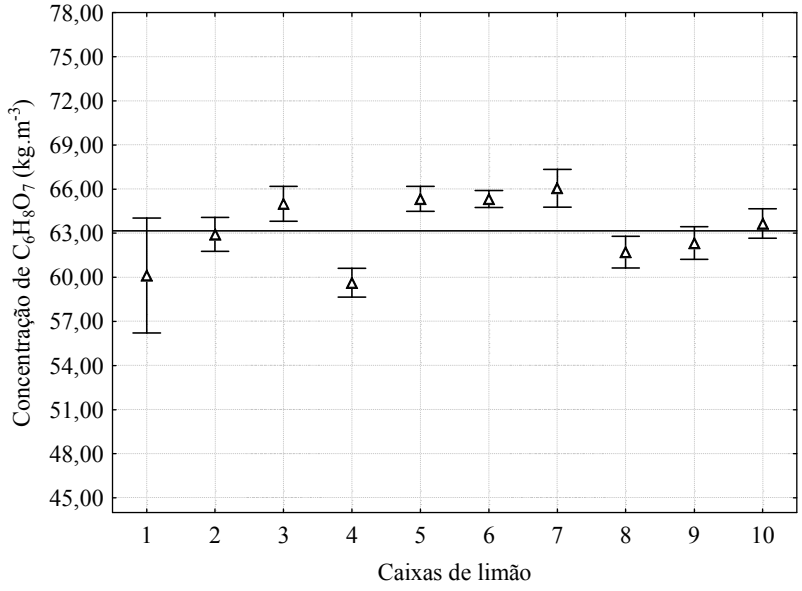


Figura 6.9 – Concentração média de ácido cítrico no suco de limão.

A Figura 6.10 mostra as massas médias de $Ca(OH)_2$ em função das caixas de limão utilizadas, juntamente com a massa média global que foi de $36{,}55\times10^{-3}$ kg.

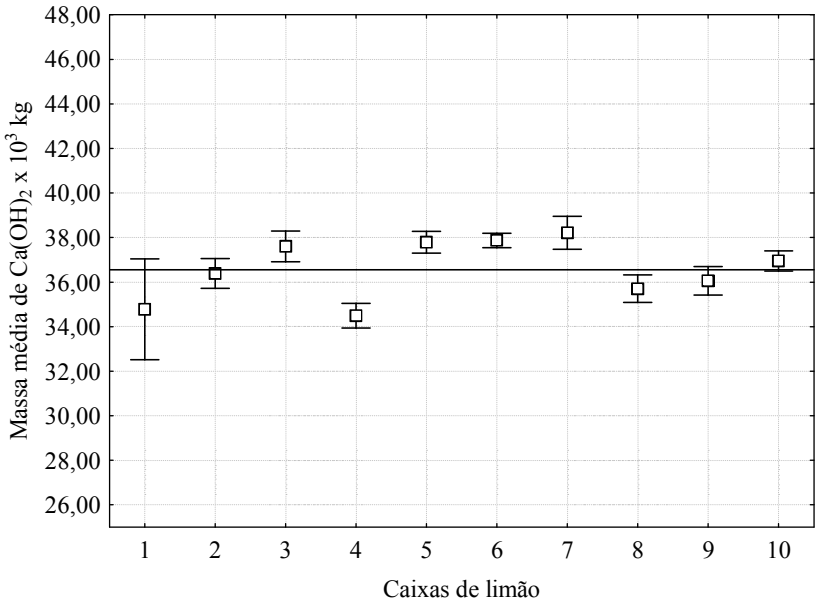


Figura 6.10 – Massa média de $Ca(OH)_2$ utilizada nas reações de precipitação.

A Figura 6.11 mostra os dados médios de produção do citrato de cálcio, juntamente, com a média global de todas as reações realizadas neste trabalho que foi igual a $69{,}34\times10^{-3}$ kg.

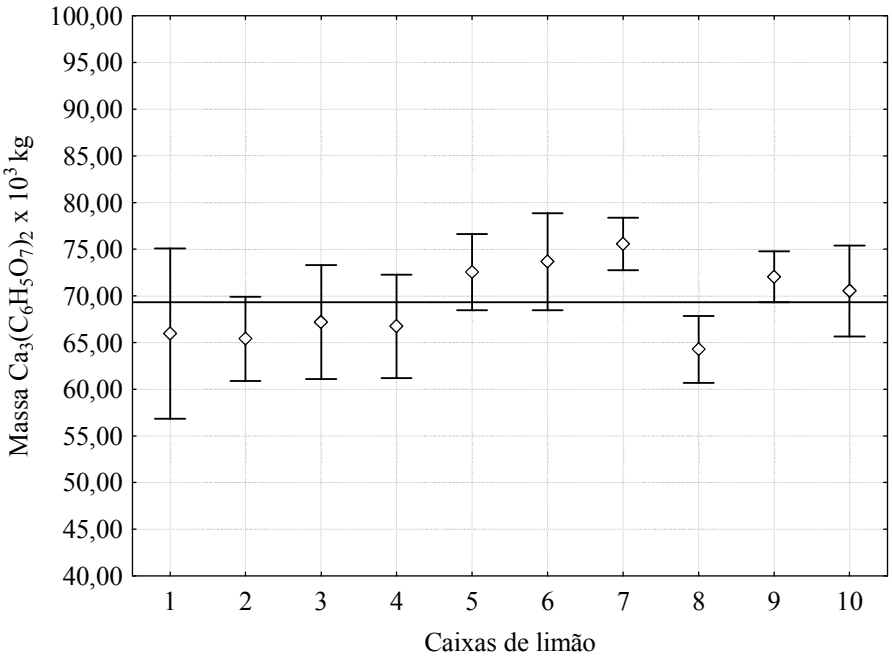


Figura 6.11 – Massa média de citrato de cálcio obtida por batelada.

Figura 6.12 mostra os rendimentos médios das reações realizadas neste trabalho, juntamente, com o rendimento global que foi de 0,8465 ou 84,65% de massa de sólido obtido em proporção estequiométrica.

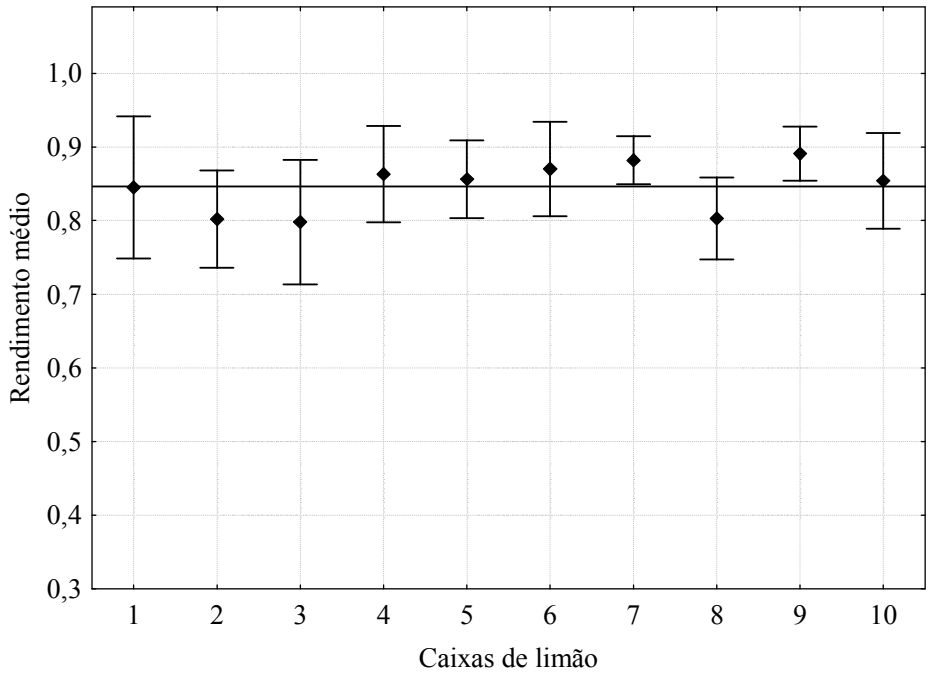


Figura 6.12 – Rendimento médio das reações de precipitação.

Não foram realizadas análises de pureza do citrato de cálcio. Após precipitação, o citrato de cálcio foi resfriado e lavado com água destilada e deionizada para eliminação de contaminantes de cor. Etapas preliminares do suco, tais como centrifugação e filtração já garantem bons resultados de formação do citrato de cálcio, pois elimina-se desse meio muito material sólido que poderia vir a precipitar junto com o citrato. A lavagem do citrato garante uma produção de citrato em pó de cor branca. Ensaios com suco onde não foram realizadas as etapas de centrifugação e lavagem mostraram resultados ruins, pois obteve-se solução de ácido cítrico após recuperação com ácido sulfúrico bastante escura (laranja escuro), o que mostra grande concentração de impurezas.

Após reação de formação do citrato de cálcio e resfriamento do meio aquoso à temperatura ambiente, verificaram-se duas situações durante os ensaios realizados neste trabalho. A Figura 6.13 apresenta a cor do suco após reações de precipitação.



Figura 6.13(a) – Suco após reação com 0,0 kg ácido/m^3 de suco.



Figura 6.13(b) – Suco após reação com 0,2 kg ácido/m^3 de suco.

Durante as reações de precipitação ocorria a situação apresentada na Figura 6.13(a) quando a concentração de ácido cítrico foi igual a zero. Quando o suco reagido ficava semelhante ao apresentado na Figura 6.13(b), a concentração média de ácido cítrico foi de 0,2 kg de ácido/m^3 de suco reagido com desvio padrão foi de 0,1 kg de ácido/m^3 de suco reagido.

6.3 – Secagem do Citrato de Cálcio

O processo de secagem do citrato de cálcio foi realizado colocando o sal após lavagem em formas de alumínio de tamanho ($9{,}164\times10^{-2}$ m de largura, 0,201 m de comprimento e $4{,}782\times10^{-2}$ m de altura) em uma estufa FANEM. O tempo necessário de secagem do citrato de cálcio foi determinado realizando nove experimentos de secagem na temperatura média de 75ºC, ou seja, utilizando o citrato de cálcio produzido em nove reações de precipitação, como mostra a Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Dados de secagem do citrato – 1º experimento.

Tempo (h)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}\times10^3$ (kg)
Citrato formado na reação 1	
24	74,28
48	72,88
72	72,86
96	72,79
120	72,76
144	72,63
Citrato formado na reação 2	
24	81,61
48	79,90
72	79,98
96	79,94
120	79,92
144	79,78
Citrato formado na reação 3	
24	63,23
48	62,49
72	62,42
96	62,59
120	62,59
144	62,84

A Figura 6.14 apresenta as curvas de secagem do 1º experimento de secagem.

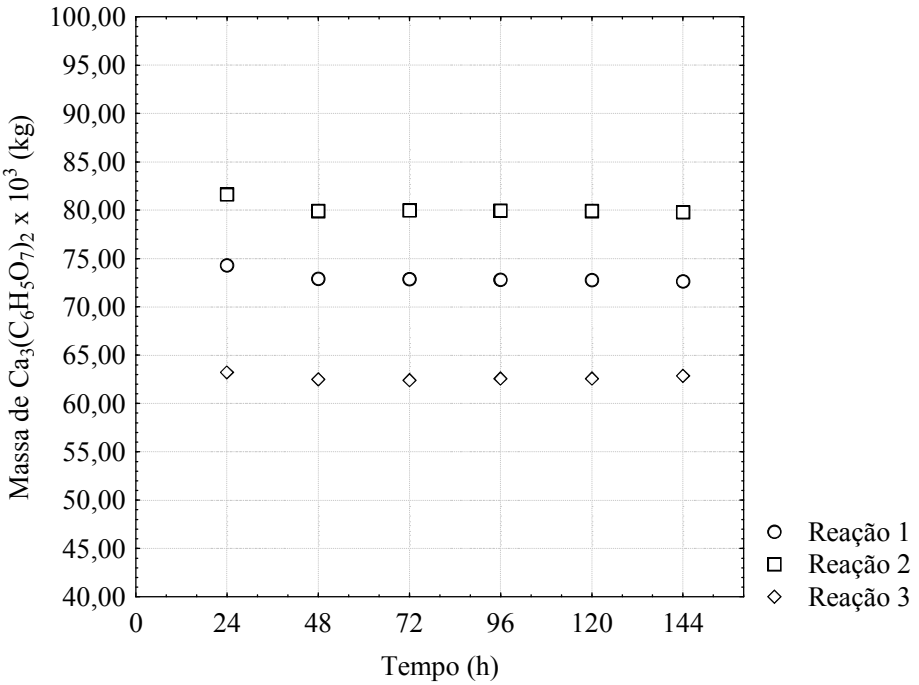


Figura 6.14 – Curvas de secagem do 1º experimento.

Verifica-se na Figura 6.14 que a massa de citrato torna-se constante a partir de 48 h de secagem.

A Tabela 6.5 apresenta dos dados de secagem do 2º experimento.

Tabela 6.5 – Dados de secagem do citrato – 2º experimento.

Tempo (h)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2} \times 10^3$ (kg)
Citrato formado na reação 4	
24	65,74
48	64,97
72	64,88
96	64,91
120	64,92
144	65,06
Citrato formado na reação 5	
24	64,56
48	63,60
72	63,50
96	63,52
120	63,52
144	63,72
Citrato formado na reação 6	
24	74,61
48	73,84
72	73,67
96	73,76
120	73,63
144	73,68

A Figura 6.15 mostra as curvas de secagem do 2º experimento. Foram usados os dados de 3 reações onde utilizou-se 1×10^{-3} m^3 de suco de limão tahiti.

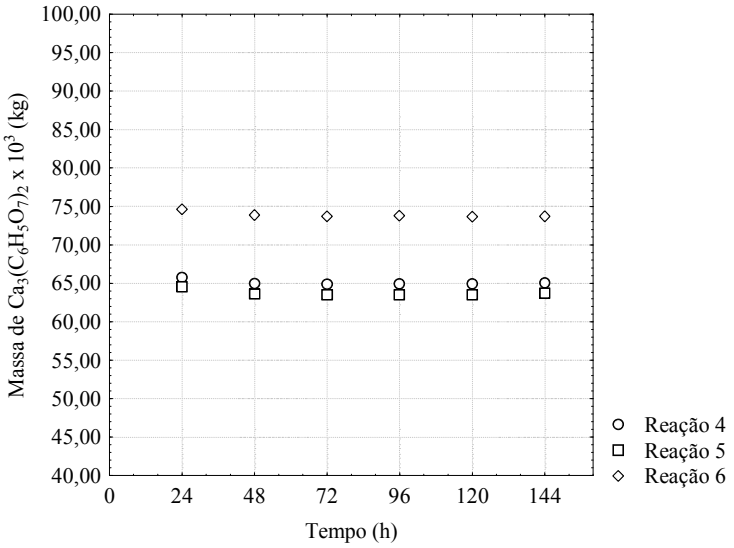


Figura 6.15 – Curvas de secagem do 2º experimento.

A Tabela 6.6 mostra os dados de secagem do citrato de cálcio do 3º experimento.

Tabela 6.6 – Dados de secagem do citrato – 3º experimento.

Tempo (h)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}\times10^3$ (kg)
Citrato formado na reação 7	
24	73,73
48	71,99
72	72,02
96	71,94
120	71,66
144	71,76
Citrato formado na reação 8	
24	71,50
48	66,40
72	66,56
96	66,52
120	66,72
144	66,69
Citrato formado na reação 9	
24	69,02
48	63,56
72	63,67
96	63,67
120	63,80
144	63,70

A Figura 6.16 mostra as curvas de secagem do 3º experimento.

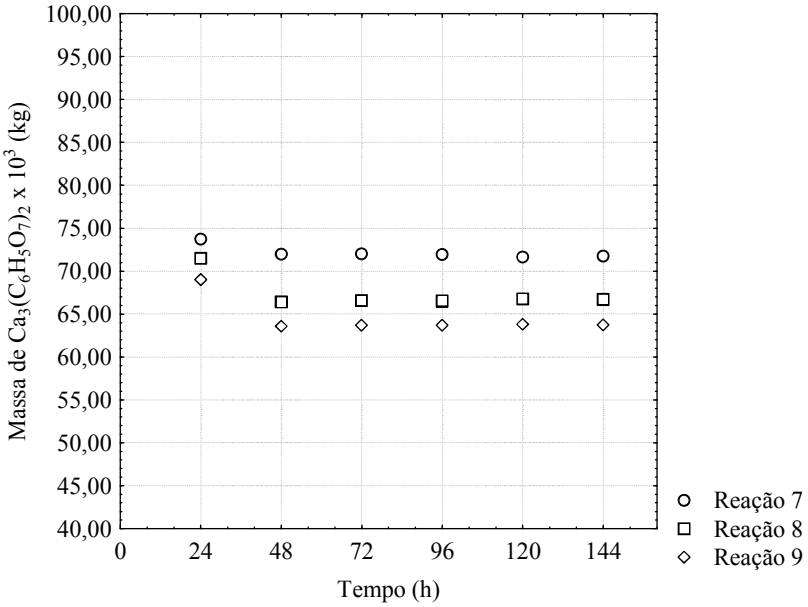


Figura 6.16 – Curvas de secagem do citrato para o 3º experimento.

Com esses experimentos de secagem, verificou-se que com essa metodologia um tempo de secagem de 48 h é suficiente para secar o citrato de cálcio à temperatura de 75ºC. Em todas as reações de precipitação em batelada deste trabalho o citrato foi seco nessas condições.

6.3.1 – Umidade do Citrato de Cálcio

Na determinação da umidade do citrato de cálcio foram utilizadas três placas petri de $9{,}578\times10^{-2}$ m de diâmetro. Colocou-se em cada uma dessas placas uma camada do sal cujas massas são reportadas na Tabela 6.7. O citrato de cálcio foi seco em uma estufa para secagem e esterilização da marca Marconi modelo MA 033 à temperatura de 105,0ºC.

Tabela 6.7 – Dados de umidade do citrato de cálcio.

Tempo (h)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}(1)\times10^3$ kg	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}(2)\times10^3$ kg	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}(3)\times10^3$ kg
0	2,8940	2,8911	2,8990
24	2,7616	2,7565	2,7688
48	2,7558	2,7527	2,7595
72	2,7496	2,7477	2,7527
Cálculo da umidade			
Umidade (base seca)	5,02%	5,04%	5,02%
Umidade (base úmida)	4,78%	4,80%	4,78%

No cálculo da umidade, base seca e base úmida, foram utilizadas as Equações (6.4) e (6.5).

$$X_{bs} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100\% \tag{6.4}$$

$$X_{bu} = \frac{m_u - m_s}{m_u} \times 100\% \tag{6.5}$$

sendo que: X_{bs} é a umidade em base seca, X_{bu} é a umidade em base úmida, m_u a massa de citrato úmido e m_s a massa de citrato seco.

A umidade em base seca do citrato de cálcio produzido neste trabalho foi de 5,03%. Já a umidade em base úmida do citrato é de 4,79%.

6.4 – Recuperação do Ácido Cítrico com Ácido Sulfúrico

6.4.1 – Unidade Experimental e Metodologia dos Ensaios

Na etapa de recuperação do ácido cítrico usando ácido sulfúrico diluído foi usada a unidade experimental apresentada na Figura 6.17.



Figura 6.17 – Aparato experimental de formação do ácido cítrico e gesso.

A unidade experimental mostrada na Figura 6.18 foi constituída de um banho termostatizado da Tecnal TE-184, de um béquer de vidro de capacidade de 1×10^{-3} m^3, de um agitador Fisatom com hélice do tipo naval e de um sensor de temperatura acoplado a um indicador da marca Every Control do tipo FK 100A / C3V001. O sensor de temperatura foi inserido no interior do reator batelada durante a reação de recuperação do ácido cítrico.

A quantidade de citrato de cálcio utilizada em cada batelada do processo de recuperação do ácido cítrico foi definida através de cálculos estequiométricos como mostra a equação química a seguir.

$$1[C_3H_5O(COO)_3]_2Ca_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2C_3H_5O(COOH)_3 + 3CaSO_4.2H_2O\downarrow$$
$$498,46\text{ kg} - - - - - - - - - 294,24\text{ kg} - - 108,12\text{ kg} - - - - 384,26\text{ kg} - - - - - - - - 516,51\text{ kg}$$
$$129,73\text{ kg} - - - - - - - - - 76,58\text{ kg} - - - - - - - - - - - - - 100,00\text{ kg}$$
$$(129,73\times1,10)$$
$$142,70\text{ kg} - - - - - - - - - 76,58\text{ kg} - - - - - - - - - - - - - 100,00\text{ kg}$$

Com o objetivo de produzir de 100×10^{-3} kg de ácido cítrico por batelada foram utilizados $142,70\times10^{-3}$ kg de citrato de cálcio (10% de excesso) e $76,58\times10^{-3}$ kg de ácido sulfúrico (Vetec, pureza: 95,0-99,0%) diluído ou $41,85\times10^{-6}$ m^3 com densidade igual a 1830 kg.m^{-3}.

Nessa reação, é extremamente importante garantir que todo o ácido sulfúrico seja consumido, caso contrário, ocorrerá interferência na quantificação da acidez via método titulométrico da solução aquosa de ácido cítrico obtida.

A concentração (massa/massa) da solução diluída de H_2SO_4 foi de 17,95%. Através de ensaios preliminares verificou-se que esta concentração permite realizar a reação de modo que o efeito de mistura possa ser visualmente observado de forma eficaz. Quando se colocou $76,58\times10^{-3}$ kg de ácido sulfúrico em 350×10^{-6} m^3 de água destilada e deionizada, e adicionou-se $142,70\times10^{-3}$ kg de citrato de cálcio, foi possível reagir e agitar o meio a 1500 rpm. Em soluções de ácido sulfúrico com concentração acima de 17,95% o processo de agitação e mistura não ocorreu efetivamente. Soluções mais diluídas de ácido sulfúrico poderiam ter sido utilizadas, porém, na etapa de evaporação o gasto de energia e tempo seriam maiores, dificultando a obtenção da solução saturada a ser utilizada no processo de cristalização do ácido cítrico.

Em síntese, o banho termostatizado foi acionado e operado à 25,0ºC, a seguir, ligou-se o agitador em baixa rotação (300 rpm) e foi adicionando-se aos poucos citrato na forma sólida e ácido sulfúrico diluído (25,0ºC), com o reator em banho-maria. Segurou-se o béquer em banho-maria com as mãos no início do processo de mistura para evitar-se qualquer tipo de acidente. Ao adicionar, aproximadamente 50% do citrato e da solução de ácido sulfúrico, aumentou-se a rotação do agitador para 1500 rpm e esta permaneceu por um período de 30 min. A Figura 6.18 mostra um ensaio de produção do ácido cítrico e do gesso.



Figura 6.18 – Ensaio de produção de ácido cítrico e gesso.

Após o tempo de reação de 30 min, separou-se o gesso da solução aquosa de ácido cítrico usando uma bomba de vácuo Primar modelo 141 na pressão de 50 mmHg com papel de filtro qualitativo da marca Qualy gramatura 8×10^{-2} kg.m^{-2} com diâmetro de $1{,}25\times10^{-1}$ m. A solução de ácido cítrico produzida foi armazenada em balões volumétricos e, então, iniciou-se nova batelada.

6.4.2 – Determinação da Acidez da Solução Aquosa de Ácido Cítrico

O teor de ácido cítrico presente na solução obtida foi determinado usando as Equações (6.6) a (6.13).

$$\eta_{NaOH} = \frac{\frac{m_{NaOH} \cdot p_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{V_{sç}} \tag{6.6}$$

onde: η_{NaOH} é a molaridade da solução de NaOH (M), m_{NaOH} a massa de NaOH (g), p_{NaOH} a pureza do NaOH (97%), M_{NaOH} a massa molar do hidróxido de sódio (40 g.mol^{-1}) e $V_{sç}$ o volume de solução (L).

A quantidade em mol de NaOH é determinada pela Equação (6.7).

$$n_{NaOH} = \frac{V_{NaOH} \cdot \eta_{NaOH}}{1000} \tag{6.7}$$

sendo que: V_{NaOH} é o volume de NaOH consumido na titulação e 1000 o fator de conversão da grandeza volume.

O número de mol de ácido cítrico é calculado pela Equação (6.8).

$$n_{C_6H_8O_7} = \frac{n_{NaOH} \cdot 1}{3} \tag{6.8}$$

A relação 1/3 indica que 1 mol de ácido cítrico está para 3 mol de hidróxido de sódio.

A massa de ácido amostrada é dado pela Equação (6.9).

$$m_{C_6H_8O_7} = n_{C_6H_8O_7} \cdot 192{,}13 \tag{6.9}$$

A massa de água presente na amostra é determinada pela Equação (6.10).

$$m_{H_2O} = m_a - m_{C_6H_8O_7} \tag{6.10}$$

onde: m_{H_2O} é a massa de água na amostra, m_a a massa da amostra e $m_{C_6H_8O_7}$ a massa de ácido cítrico.

A molalidade da amostra é calculada pela Equação (6.11).

$$\mu = \frac{n_{C_6H_8O_7}}{m_{H_2O} \cdot 10^{-3}} \tag{6.11}$$

sendo: μ é a molalidade (mol de $C_6H_8O_7$/kg de solvente).

A concentração (C) da solução em kg de ácido cítrico por 100 kg de água é dada pela Equação (6.12).

$$C = 100 \cdot \frac{m_{C_6H_8O_7}}{m_{H_2O}} \tag{6.12}$$

A acidez da solução em percentagem (%) é determinada pela Equação (6.13).

$$\% = \frac{m_{C_6H_8O_7}}{m_a} \cdot 100 \tag{6.13}$$

Quando se trabalha com soluções aquecidas devem-se utilizar as Equações (6.6) a (6.13), pois com essas equações trabalha-se com massa de amostra. Quando a solução está aquecida, medir volume com pipeta graduada é incorreto, devido à variação de volume que ocorre durante o processo de amostragem, o qual é causado pela diferença de temperatura entre a amostra e o meio em que se trabalha.

6.4.3 – Resultados e Discussão do Processo de Formação do Ácido Cítrico

Os dados das sete primeiras batelada realizadas foram mostrados na Tabela 6.8. Nesta tabela foram reportadas para cada batelada, a temperatura na qual a mistura atingiu durante a reação, a massa de água utilizada na lavagem do gesso, o volume de solução obtido, assim como a concentração em kg de ácido/100 kg de água usando as Equações de (6.6) a (6.12) e também a concentração em percentagem (massa de soluto/massa de solução) através da Equação (6.13).

Tabela 6.8 – Dados de 7 bateladas de formação do ácido cítrico.

Reação	$T_r(^oC)$	$m_{H_2O,L} \times 10^3$ (kg)	$V_{sç} \times 10^6$ (m^3)	$\overline{C}$ (kg Ác./100 kg H_2O)	Acidez (%)
1ª	48,5	124,25	280	26,00±0,21	20,66±0,13
2ª	37,2	102,65	265	29,10±0,22	22,59±0,06
3ª	44,1	132,91	320	24,32±0,54	19,56±0,35
4ª	47,9	125,89	310	21,96±0,05	18,00±0,04
5ª	38,4	109,76	335	21,87±0,91	17,94±0,61
6ª	31,7	110,54	325	21,50±0,14	17,70±0,09
7ª	43,8	110,05	345	20,45±0,00	16,98±0,00
Média global±desvio padrão	41,7±6,1	116,58±11,04	311,43±29,11	23,60±3,07	19,06±1,99

Em média, a temperatura de reação foi de 41,7ºC, a massa de água utilizada foi de $116{,}58\times10^{-3}$ kg, o volume de solução obtido para cada reação foi de $311{,}43\times10^{-6}$ m^3 e a concentração foi de 23,60 kg ácido/100 kg de H_2O ou de 19,06%. Os desvios padrão apresentados na Tabela 6.8 foram obtidos a partir das três análises titulométricas realizadas para quantificar a concentração de ácido cítrico.

A Tabela 6.9 mostra os rendimentos de cada batelada, calculados usando as Equações (6.1) a (6.3). O rendimento médio dessas reações (em percentagem de ácido cítrico) foi de 61,07%.

Tabela 6.9 – Dados de rendimento das 7 bateladas.

Reação	Rendimento (%)
1ª	62,03
2ª	50,10
3ª	65,20
4ª	59,69
5ª	67,10
6ª	61,23
7ª	62,14
Média±desvio padrão	61,07±5,44

Visando obter uma quantidade de ácido cítrico suficiente para estudar o processo de remoção de pigmentos de cor usando carvão ativo e o processo de cristalização para os tempos de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h, estudou-se a precipitação do citrato de cálcio em mais oito bateladas. A Tabela 6.10 apresenta para cada batelada, a temperatura de reação, a massa de água utilizada na lavagem do gesso, o volume de solução obtida, assim como, a concentração em kg de ácido/100 kg de água e também a concentração em percentagem (massa de soluto/massa de solução).

Tabela 6.10 – Dados de 8 bateladas de formação do ácido cítrico.

Reação	$T_r(^{o}C)$	$m_{H_2O,L}\times10^3$ (kg)	$V_{sç}\times10^6$ (m^3)	$\overline{C}$ (kg Ác./100 kg H_2O)	Acidez (%)
8ª	34,8	114,89	320	22,47±0,13	18,35±0,09
9ª	28,0	94,52	310	23,07±0,20	18,75±0,13
10ª	45,0	76,14	325	24,49±0,27	19,68±0,18
11ª	39,9	89,54	330	22,93±0,35	18,65±0,23
12ª	45,5	105,46	355	22,64±0,08	18,46±0,06
13ª	47,4	87,37	330	22,46±0,08	18,34±0,06
14ª	45,3	70,88	320	23,56±0,07	19,07±0,05
15ª	29,7	91,35	315	22,49±0,28	18,36±0,18
Média global±desvio padrão	39,5±7,7	91,27±14,31	325,63±13,74	23,01±0,71	18,71±0,47

Os resultados das oito últimas reações em batelada foram em média os seguintes: a temperatura de reação foi de 39,5ºC, a massa de água utilizada foi de $91,27\times10^{-3}$ kg, o volume de solução obtida para cada reação foi de $325,63\times10^{-6}$ m^3 e a concentração foi de 23,01 kg ácido/100 kg de H_2O ou de 18,71%.

A Tabela 6.11 apresenta os rendimentos de cada batelada, calculados usando as Equações (6.1) a (6.3). O rendimento médio dessas reações (em percentagem de ácido cítrico) foi de 66,61%.

Tabela 6.11 – Dados de rendimento das 8 bateladas.

Reação	Rendimento (%)
8ª	64,60
9ª	63,54
10ª	68,63
11ª	67,64
12ª	71,66
13ª	66,61
14ª	66,58
15ª	63,60
Média±desvio padrão	66,61±2,76

6.5 – Concentração e Descoloração da Solução de Ácido Cítrico com Carvão Ativo

Após recuperação do ácido cítrico proveniente do limão Tahiti com ácido sulfúrico, concentrou-se as soluções obtidas à uma concentração média de 84,00±0,45 kg de ácido/ 100 kg de H_2O ou de 45,66±0,13% para as sete primeiras bateladas realizadas. Já para as oito últimas bateladas realizadas, concentrou-se as soluções obtidas à uma concentração média de 108,75±0,43 kg de ácido/100 kg de H_2O ou de 52,09±0,10%.

O aparato experimental usado para concentrar as soluções de ácido cítrico é apresentado na Figura 6.19.

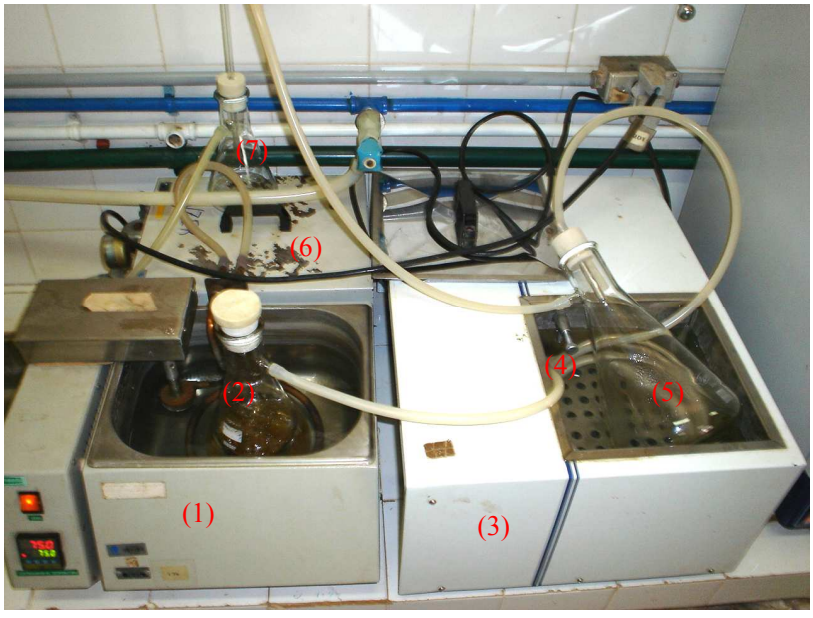


Figura 6.19 – Foto ilustrativa do aparato experimental de evaporação.

A unidade experimental de evaporação foi constituída por: (1) banho termostatizado da marca Marconi modelo MA 159/8 que operou a 75,0ºC, (2) frasco kitassato de 1×10^{-3} m^3, (3) banho termostatizado da marca Tecnal modelo TE-184 que operou a 5,0ºC, (4) mangueira de látex com 5 m, (5) frasco kitassato de 2×10^{-3} m^3 usado no recolhimento da água evaporada e condensada, (6) bomba de vácuo da marca Marconi modelo MA 058 que operou a 65 mmHg e (7) kitassato de $0,5\times10^{-3}$ m^3 usado como frasco de segurança.

Com este conjunto de equipamentos, as soluções de ácido cítrico foram concentradas até valores desejados para o estudo da descoloração, e também, até saturação desejada (concentração de saturação na temperatura de 58,8ºC). Foram colocados no primeiro kitassato (2) um volume de $0,4\times10^{-3}$ m^3, de forma que o vácuo gerado não arrastasse a solução a ser concentrada. As soluções de ácido cítrico foram sendo concentradas aos poucos. Verificou-se através de titulação que a água condensada no kitassato (5) não possuía ácido cítrico. À medida que a solução ficava mais concentrada, a taxa de remoção de água diminuía tornando-se esta etapa dos ensaios experimentais bastante lenta.

As soluções obtidas e concentradas a 45,66 e 52,09% foram misturadas e armazenadas em um balão volumétrico de 1×10^{-3} m^3. Verificou-se que o volume dessa solução foi de $0,990\times10^{-3}$ m^3 e que a concentração obtida a partir de três titulações foi de 94,47±2,49 kg de ácido/100 kg de H_2O ou de 48,57±0,66%. Na titulação utilizou-se solução de NaOH 0,97 M ou 0,97 N e solução de fenolftaleína como descrito no Item 6.2.2 e 6.5.2. A seguir, a solução foi clarificada com carvão ativo em pó da marca Cromoline Química Fina.

O conjunto de peneiras usado na etapa de peneiramento do carvão ativo foi constituído pelas peneiras Tyler 270 (abertura de $5,3\times10^{-5}$ m), Tyler 325 (abertura de $4,4\times10^{-5}$ m) e Tyler 400 (abertura de $3,8\times10^{-5}$ m), juntamente, com o prato de fundo.

Foram adicionados 30×10^{-3} kg de carvão ativo na peneira Tyler 270, a seguir, o vibrador de peneiras foi ligado por um período de 0,5 h. Após período de vibração, quantificou-se a massa de carvão retida em cada peneira e no prato de fundo. Foram realizados experimentos com três réplicas para determinar a granulometria do carvão usado na descoloração da solução de ácido cítrico. O reostato do vibrador de peneiras foi colocado na posição 10 em todos os ensaios. A Tabela 6.12 mostra os resultados obtidos nos três experimentos.

Tabela 6.12 – Classificação do carvão ativo em pó.

Tempo (h)	(Tyler 270)×10^3 (kg)	(Tyler 325)×10^3 (kg)	(Tyler 400)×10^3 (kg)	Prato de fundo×10^3 (kg)
		1ª réplica		
0,5	12,87	3,25	3,65	10,31
		2ª réplica		
0,5	13,46	3,39	5,79	8,43
		3ª réplica		
0,5	13,20	2,91	8,08	5,9
		Média±desvio padrão		
0,5	13,18±0,30	3,18±0,25	5,84±2,22	8,21±2,21

Ensaios preliminares mostraram que o carvão ativo usado na descoloração passavam pelos papéis de filtro existentes no Laboratório de Cristalização. Logo, com o objetivo de minimizar este problema trabalhou-se com carvão ativo retido na peneira Tyler 325. O tempo de peneiramento foi definido realizando-se experimentos com três réplicas onde variou-se o tempo de vibração de 0,5 a 3,0 h. A Tabela 6.13 mostra a 1ª réplica de separação.

Tabela 6.13 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (1ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 325)×10^3 (kg)	Prato de fundo×10^3 (kg)
0,5	15,69	14,27
1,0	15,43	14,59
1,5	15,34	14,71
2,0	15,26	14,83
2,5	15,28	14,95
3,0	15,31	14,99

A Tabela 6.14 apresenta a 2ª réplica de separação.

Tabela 6.14 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (2ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 325)×10^3 (kg)	Prato de fundo×10^3 (kg)
0,5	15,28	14,68
1,0	14,94	15,13
1,5	14,85	15,13
2,0	14,77	15,29
2,5	14,77	15,39
3,0	14,77	15,40

A Tabela 6.15 reporta os resultados da 3ª réplica de separação.

Tabela 6.15 – Separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo (3ª réplica).

Tempo (h)	(Tyler 325)$\times10^{3}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{3}$ (kg)
0,5	15,38	14,81
1,0	14,92	15,21
1,5	14,86	15,29
2,0	14,76	15,44
2,5	14,64	15,42
3,0	14,56	15,44

A Tabela 6.16 apresenta as médias e os desvios padrões dos resultados obtidos nos experimentos para definir o melhor tempo de separação do carvão a ser utilizado na descoloração.

Tabela 6.16 – Dados médios da separação de 30×10^{-3} kg de carvão ativo em função do tempo de vibração.

Tempo (h)	(Tyler 325)$\times10^{3}$ (kg)	Prato de fundo$\times10^{3}$ (kg)
0,5	15,45±0,21	14,59±0,28
1,0	15,10±0,29	14,98±0,34
1,5	15,02±0,28	15,04±0,30
2,0	14,93±0,29	15,19±0,32
2,5	14,90±0,34	15,25±0,26
3,0	14,88±0,39	15,28±0,25

Neste experimento, nota-se que o tempo de separação de 1,0 hora foi suficiente, pois de 0,5 h para 1,0 hora tem-se uma redução mais significativa na massa retida na peneira Tyler 325, ou seja, uma redução de 2,27%. Nos outros tempos a redução é de 0,37%. No caso do prato de fundo, de 0,5 h para 1,0 h tem-se um aumento de 2,67%, nos outros tempos o aumento foi de 0,50% em média. Portanto, o carvão usado na descoloração foi carvão obtido na peneira Tyler 325 para um tempo de separação de 1,0 hora.

Segundo especificações técnicas do fabricante, o carvão ativado pulverizado CRL W 610 (Cromoline Química Fina), utilizado neste trabalho é de origem vegetal, produzido a partir da reação do pinus carbonizado com vapor de água e oxigênio, em temperaturas superiores a 600ºC. Segundo Cromoline, este produto é indicado para o tratamento de águas municipais, águas industriais, purificação de soluções, tratamento de efluentes industriais, entre outras. O produto tem uma grande área superficial capaz de adsorver substâncias causadoras de odores, gosto e cor em soluções, com grande eficiência. A Tabela 6.17 apresenta as principais características do carvão ativado, conforme fabricante do produto.

Tabela 6.17 – Características do carvão ativado utilizado na purificação da solução de ácido cítrico.

Produto	CRL W 610
Aspecto	Pó preto, insípido e inodoro
Umidade	8% (máximo)
Granulometria	99% passa pela peneira de 100 Mesh (mínimo) 95% passa pela peneira de 200 Mesh (mínimo) 90% passa pela peneira de 325 Mesh (mínimo)
Cinzas	15%
pH	Alcalino
Densidade aparente	0,20 – 0,75 $g.cm^{-3}$
Fenol	2,5 $g.L^{-1}$ (máximo)

A etapa de descoloração foi realizada dividindo a solução obtida em alíquotas de 20×10^{-6} m^3. Essas amostras foram colocadas em erlenmeyer de 250×10^{-6} m^3 e, então, agitadas usando um Shaker que operou a uma rotação de 100 rpm na temperatura de 25ºC. A descoloração foi estudada usando as concentrações de 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10, 0,15 e 0,20 g de carvão/10 mL de solução. Essas concentrações foram estudas para os tempos de 1, 3, 5, 7 e 10 min, conforme metodologia usada por FERNANDES (2007). Na filtração da solução foi utilizado papel de filtro quantitativo ($D=12,5\times10^{-2}$ m) Framex 389[3].

O comprimento de onda (λ) usado para quantificar a redução de cor das amostras foi definido usando um espectrofotômetro UV mini – 1240 / UV – VIS Spectrophotometers Shimadzu e uma cubeta de Quartzo. Uma alíquota da solução de ácido cítrico com concentração de 48,57% foi colocada em uma cubeta e, então, estudou-se o gráfico de comprimento de onda para esta solução como apresentada na Figura 6.20.

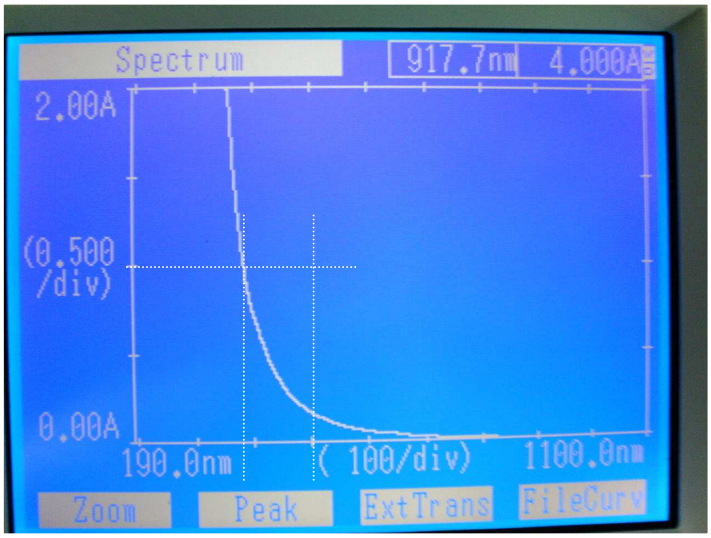


Figura 6.20 – Curva de calibração do comprimento de onda.

Com a Figura 6.20, pôde-se definir o melhor comprimento de onda, ou seja, para a solução em estudo verificou-se um valor de absorbância igual a 0,988 ABS em um comprimento de 385 nm. Neste trabalho, iniciou-se o estudo de redução de cor em uma solução onde se tinha uma absorbância de 0,988 ABS; trabalhou-se com valores de absorbância entre 0 e 1 ABS. A partir disso, quantificou-se quanto de pigmento de cor foi removido a partir da redução dos valores de absorbância.

A percentagem de impurezas adsorvidas (expressa em termos de cor) em função da massa de carvão ativado em diferentes tempos de agitação é indicada na Tabela 6.18, e representada graficamente na Figura 6.21.

Tabela 6.18 – Teor de pigmento removido (%) em função da massa de carvão ativo.

Massa de carvão (g)/ 10 mL solução	Teor de pigmento removido (%) Tempo de agitação (min)				
	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min
0,01	26,62	12,15	1,82	1,32	0,00
0,03	29,96	23,08	13,06	7,89	6,65
0,05	43,93	29,45	21,66	14,78	13,21
0,07	50,30	32,87	25,61	30,47	25,02
0,10	48,99	40,70	40,79	36,64	33,92
0,15	50,10	43,17	43,43	42,86	41,87
0,20	54,05	46,89	45,96	45,85	45,34

Pela Tabela 6.18, verifica-se que para menores tempos de agitação, conseguiram-se maiores remoções de cor. Esta remoção aumentou em todos os tempos estudados com o aumento da massa de carvão ativo. Durante a realização deste estudo de purificação, para tempos superiores a 1 min ocorreram dificuldades na separação do carvão ativo do meio aquoso. Foi necessário filtrar várias vezes a solução até completa remoção do carvão para, então, quantificar a remoção de cor.

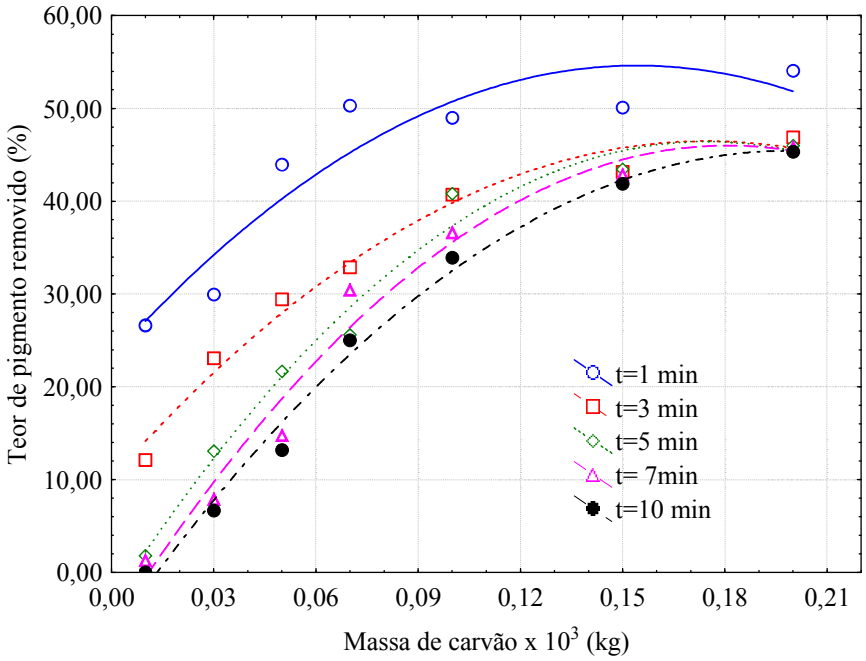


Figura 6.21 – Teor de pigmento removido em função do tempo de agitação e massa de carvão ativado.

A Figura 6.22 mostra um esquema da remoção de cor da solução de ácido cítrico proveniente do limão com carvão ativo.

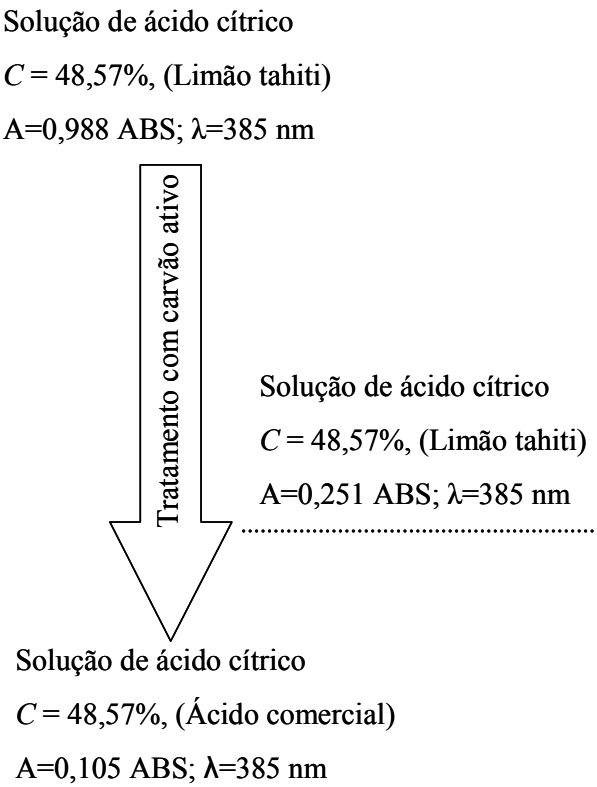


Figura 6.22 – Esquema do estudo de redução de cor da solução de ácido cítrico.

Após realizar o estudo apresentado pela Figura 6.21, a solução final apresentou uma absorbância de 0,554. Logo, um novo tratamento usando 0,20 g de carvão/10 mL de solução foi realizado agitando-se a mesma por um período de 1 min. Obteve-se uma redução final de cor de 74,60% (0,251 ABS). Uma solução de ácido cítrico comercial com a mesma concentração apresentou uma absorbância de 0,105 ABS.

A metodologia usada apresentou-se satisfatória na redução de cor, porém, nesses experimentos observou-se uma perda significativa de ácido cítrico. Ao manipular a solução, transferindo-a para outros erlenmeyers e filtrando-a várias vezes para remoção do carvão ativo, perdeu-se ácido. No início dos experimentos, o volume de solução foi de 990×10^{-6} m^3, no final dos experimentos, o volume de solução foi de 820×10^{-6} m^3.

A Figura 6.23 mostra a solução antes (a esquerda) e após a descoloração com carvão ativo (a direita).



Figura 6.23 – Soluções de ácido cítrico: antes e após o tratamento com carvão ativo.

Utilizando a solução purificada de ácido cítrico com carvão ativo, concentrou-se a até saturação da condição otimizada (273,04 kg ácido/100 kg H_2O) seguindo a metodologia descrita no Item 6.5.3.1.

6.6 – Cristalização de Ácido Cítrico em Leito Vibrado Usando Limões Tahiti

As taxas de crescimento dos cristais usando a solução obtida com os limões Tahiti foram determinadas através de experimentos na condição otimizada de vibração, supersaturação e população de sementes. A Tabela 6.19 reporta as dimensões características em função do tempo de cristalização (t_c) juntamente com a quantidade de cristais (N_c) que foram utilizados na quantificação das variáveis dimensão e massa.

Tabela 6.19 – Dimensões características e massas dos cristais obtidos no estudo da cinética de crescimento com a solução tratada proveniente do limão Tahiti.

Γ=0,177 e *N*=145					
t_c (h)	N_c	$y = m_c / m_s$	$\overline{S}$	$(\overline{L}_c \pm \delta)\times 10^3$ m	$(\overline{m}_c \pm \sigma)\times 10^6$ kg
0,0	20	1,0000	-	1,11±0,04	1,4±0,2
0,5	15	1,1207	1,05	1,20±0,06	2,1±0,3
1,0	16	1,7092	1,05	1,43±0,05	3,5±0,3
1,5	15	2,0535	1,07	1,54±0,06	4,1±0,3
2,0	15	2,7751	1,07	1,66±0,10	4,8±0,5

Quando se trabalhou com o ácido cítrico comercial, a supersaturação foi obtida preparando-se uma solução cujo valor de concentração foi calculado a partir de quantidades específicas de soluto e solvente mensuradas usando uma balança analítica. Logo, o valor de supersaturação encontrado foi igual a 1,05. Contudo, ao verificar esta supersaturação por método titulométrico, encontrou-se o valor de 1,07. Na solução obtida a partir do limão, a supersaturação foi determinada por titulação, logo, trabalhou-se com supersaturações médias, próximas à da solução padrão que mostrou por titulação um valor de 1,07. Pode-se verificar que os dados obtidos com o limão aproximaram bastante com os dados reportados na Tabela 5.24, que foram realizados em uma supersaturação de 1,07.

A Tabela 6.20 mostra as concentrações das soluções de ácido cítrico saturadas a 58,8ºC que foram usadas em cada experimento de cristalização. Essas soluções foram resfriadas à 55,0ºC e, então, procedeu-se com as etapas de semeadura e cristalização.

Tabela 6.20 – Dados de concentração da solução de ácido cítrico nos experimentos de cristalização.

t_c (h)	C (kg ácido cítrico/100 kg H_2O)	C (% ácido cítrico)
	Solução padrão ($C_{teórica}$=273,04 kg ácido comercial/100 kg H_2O)	
-	283,62	73,93
	276,69	73,45
	273,06	73,19
	277,79±5,37	73,52±0,38
0,5	268,30	72,85
	279,47	73,65
	270,18	72,99
	272,65±5,98	73,16±0,43
1,0	276,21	73,42
	271,84	73,11
	274,54	73,30
	274,20±5,98	73,28±0,16
1,5	279,57	73,65
	280,33	73,71
	274,04	73,26
	277,98±3,43	73,54±0,24
2,0	272,70	73,17
	279,45	73,65
	281,77	73,81
	277,97±4,71	73,54±0,33

Com os resultados apresentados nas Tabelas 6.19 e 6.20, verificou-se que a supersaturação média foi de 1,06 nos ensaios de cinética de crescimento com a solução tratada obtida com os limões Tahiti. A Figura 6.24 apresenta o ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização. Esse ajuste foi comparado com os dados de cristalização usando ácido cítrico comercial reportado no Capítulo 5.

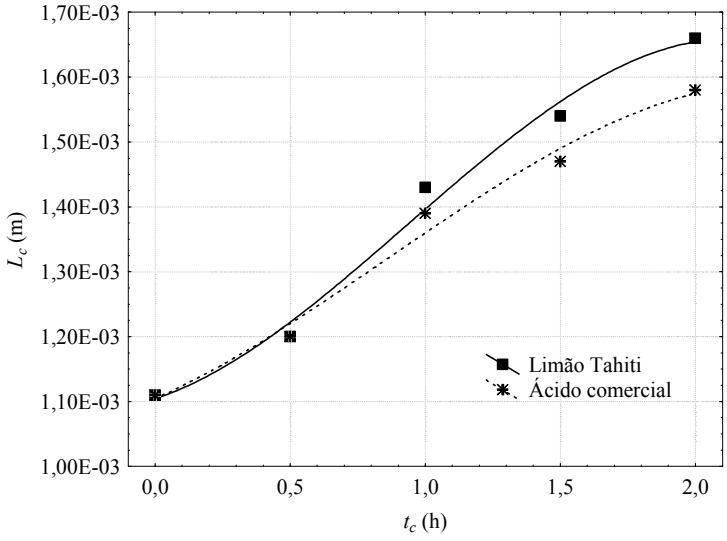


Figura 6.24 – Dimensão característica dos cristais em função do tempo de cristalização.

Os dados de dimensão característica foram ajustados em função do tempo de cristalização conforme apresentado na Equação (6.14). O coeficiente de correlação foi de 0,98972.

$$\bar{L}_c = 1{,}104 \cdot 10^{-3} + 1{,}360 \cdot 10^{-4} t_c + 2{,}429 \cdot 10^{-4} t_c^2 - 8{,}666 \cdot 10^{-5} t_c^3 \quad (6.14)$$

A cristalização usando o limão Tahiti apresentou resultados bem próximos aos dos dados com ácido cítrico comercial. Desvios podem ser verificados na Figura 6.24, devido à dificuldade em manter a mesma supersaturação usada no estudo com ácido comercial. O método titulométrico apresentou pequenos desvios no valor de concentração, porém, isto causa diferenças na segunda casa decimal da variável supersaturação. E, quando se trabalha com cristalização qualquer diferença na supersaturação gera desvios nos dados.

A Equação (6.15) apresenta o ajuste dos dados de massa média dos cristais em função do tempo de cristalização. Nesse ajuste, o coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0,9793.

$$\bar{m}_c = 1{,}42 \cdot 10^{-6} + 1{,}76 \cdot 10^{-6} t_c \quad (6.15)$$

A Figura 6.25 mostra os pontos experimentais, juntamente com a curva do ajuste da massa dos cristais em função do tempo de cristalização. Nota-se nesse caso, que o ajuste foi linear.

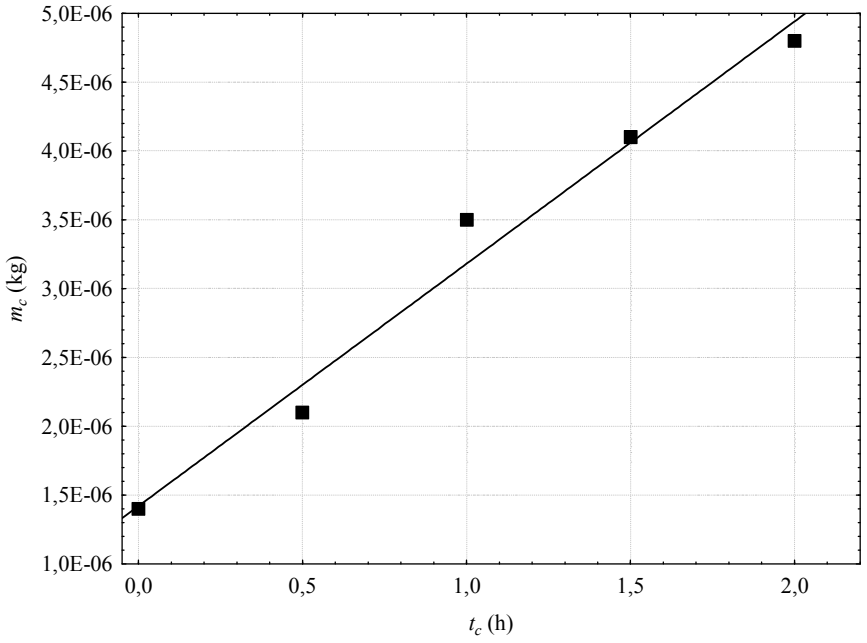


Figura 6.25 – Ajuste linear da massa dos cristais em função do tempo de cristalização.

O fator de forma volumétrico (α) e o fator de forma superficial do cristal (β) foram determinados usando as Equações (3.19) e (3.20).

A Tabela 6.21 mostra o fator de forma volumétrico e superficial para cada experimento.

Tabela 6.21 – Fator de forma volumétrico e superficial dos cristais usando limão Tahiti.

Exp.	t_c(h)	α	a_s x 10^5 (m^2)	β
0	0,0	0,6148	0,7687	6,2389
1	0,5	0,7299	0,9168	6,3665
2	1,0	0,7189	1,2712	6,2166
3	1,5	0,6742	1,4758	6,2230
4	2,0	0,6302	1,7107	6,2081

A taxa de crescimento (G) foi determinada pela Equação (3.19) usando os resultados mostrados nas Tabelas 6.39 e 6.41. A Tabela 6.22 mostra a taxa de crescimento para cada experimento. Nesta tabela, também estão listados os valores de taxa de crescimento determinados derivando-se a Equação (6.14) em função do tempo.

Tabela 6.22 – Taxa de crescimento (G) da solução obtida com limão.

Exp.	t_c (h)	$G \times 10^8$ ($m.s^{-1}$)	G =d[Eq. 5.8a]/dt $\times 10^8$ ($m.s^{-1}$)	$C_{inicial}$ (kg ácido/100 kg H_2O)
1	0,5	1,6042	8,7201	272,65
2	1,0	1,9900	10,0528	274,20
3	1,5	1,6342	7,7757	277,98
4	2,0	1,4782	1,8889	277,97

Pela Tabela 6.22, observa-se que a taxa de crescimento dos experimentos de 1 a 4 são próximas, pois a supersaturação do meio variou muito pouco devido a pequena quantidade de sementes (145). Como as concentrações iniciais não foram exatamente as mesmas nos quatro experimentos, não foi possível fazer o ajuste dos dados para determinar o coeficiente global de transferência de massa e a ordem da cinética de crescimento. Essas variáveis foram obtidas no Capítulo 5 para o ácido cítrico comercial, pois naquela ocasião tinham-se valores exatos de concentrações iniciais ou de supersaturações, nos quais se podiam calcular com exatidão o decréscimo da supersaturação da solução em função do aumento do tempo de cristalização.

A Figura 6.26 mostra a taxa de crescimento obtida derivando a Equação (6.14) em função do tempo com a taxa de crescimento calculada pela Equação (3.19) como apresentado na Tabela 6.42, para os ensaios com o limão Tahiti. Nesta figura são apresentadas também as taxas obtidas usando ácido cítrico comercial.

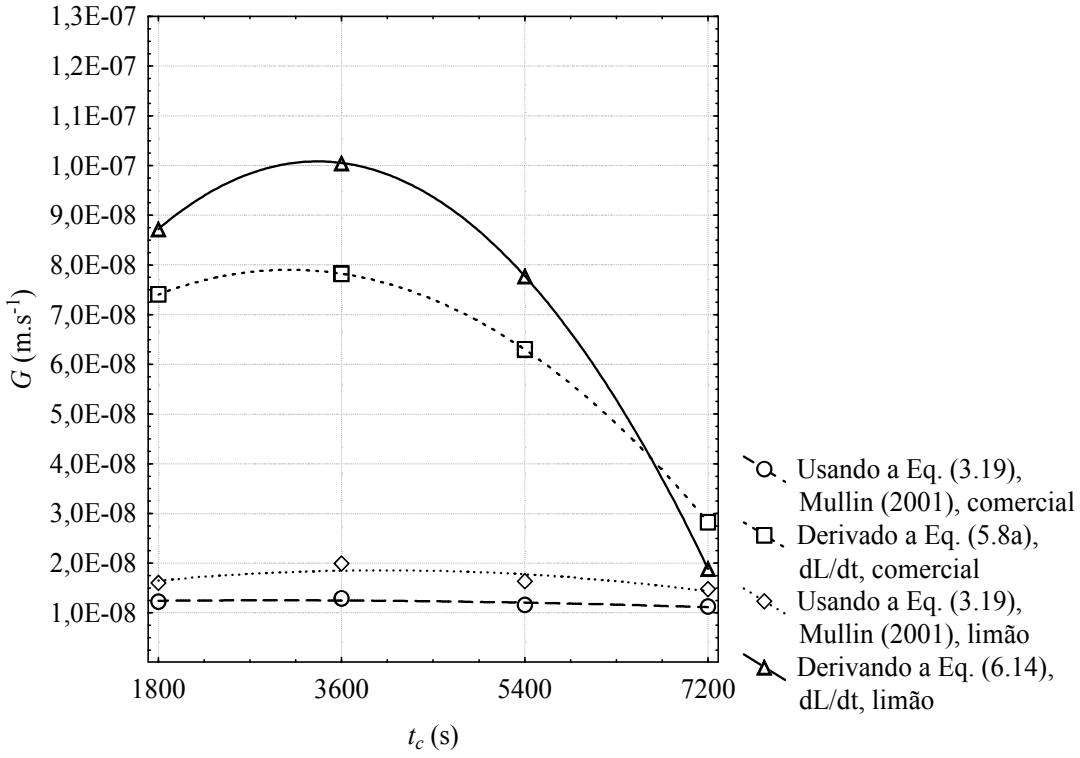


Figura 6.26 – Taxa de crescimento em função do tempo de cristalização.

Pela Figura 6.26, observa-se que as taxas calculadas pela Eq. (3.19) estão próximas quando se compara ácido comercial com dados do limão. As taxas obtidas derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização fornecem valores superiores aos da Equação (3.19) de MULLIN (2001), isto ocorreu para o ácido cítrico comercial e para o ácido proveniente do limão. No caso do limão, as taxas de crescimento foram superiores aquelas obtidas com o ácido comercial, pois o meio estava ligeiramente mais concentrado.

Os desvios relativos entre as taxas obtidas entre o ácido comercial e o proveniente do limão foram calculados de acordo com as Equações (6.16) e (6.17).

$$D.R._1 = \frac{(G_{\text{Mullin,limão}} - G_{\text{Mullin,comercial}})}{G_{\text{Mullin,comercial}}} \cdot 100 \qquad (6.16)$$

$$D.R._2 = \frac{(G_{\text{dL/dt,limão}} - G_{\text{dL/dt,comercial}})}{G_{\text{dL/dt,comercial}}} \cdot 100 \tag{6.17}$$

Na Tabela 6.23 estão os valores de desvios relativos encontrados neste trabalho.

Tabela 6.23 – Desvios relativos entre as taxas calculadas.

t_c (s)	$G_{\text{Mullin,comercial}}$ $\times 10^8 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$G_{\text{Mullin,limão}}$ $\times 10^8 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$D.R._1$ (%)	$G_{\text{dL/dt,comercial}}$ $\times 10^8 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$G_{\text{dL/dt,limão}}$ $\times 10^8 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$D.R._2$ (%)
1800	1,2282	1,6042	30,61	7,4075	8,7201	17,72
3600	1,2916	1,9900	54,07	7,8241	10,0530	28,48
5400	1,1625	1,6342	40,58	6,2963	7,7757	23,50
7200	1,1281	1,4782	31,03	2,8241	1,8889	33,11

Os desvios relativos entre as taxas de crescimento obtidas usando ácido comercial e obtido do limão Tahiti, foram de 39,07% quando se compara as taxas usando a equação de MULLIN (2001), $D.R._1$, e de 25,70% quando se compara as taxas derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização $(D.R._2)$. Observa-se que, de forma geral, as taxas aumentaram de 1800 s até 3600 s, após este período as taxas decresceram. Isto mostra que o crescimento dos cristais é mais pronunciado em tempos de cristalização de até 1 h. Com esta conclusão, pode-se falar que o planejamento de experimentos deste trabalho, neste caso o PCC, foi realizado corretamente, ao decidir que todos os dezessete experimentos fossem realizados em 1 h de cristalização. Nesta condição, obteve-se a otimização dos dados em uma condição favorável à maior produção de ácido, ou seja, no momento de maior taxa de crescimento.

6.7 – Análises das Soluções de Ácido Cítrico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

6.7.1 – Metodologia dos Ensaios de Cromatografia

O procedimento experimental de quantificação da concentração de ácido cítrico das soluções utilizadas neste trabalho, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi desenvolvido pelo Laboratório de Química Analítica e Metrologia em Química (LAQAM) do Instituo Nacional de Tecnologia (INT).

As soluções aquosas de ácido cítrico (concentração = 0,50%) enviadas ao INT foram as seguintes:

- Amostra 1: Solução aquosa obtida a partir do suco de limão Tahiti centrifugado e filtrado;
- Amostra 2: Solução aquosa de ácido cítrico comercial (embalagem de 25kg);
- Amostra 3: Solução aquosa de ácido cítrico obtida a partir da precipitação do citrato de cálcio e recuperação com ácido sulfúrico, *sem tratamento com carvão ativo*;
- Amostra 4: Solução aquosa de ácido cítrico (Amostra 3), porém, *tratada com carvão ativo* visando a redução de cor ou de impurezas;
- Amostra 5: Solução aquosa de ácido cítrico preparada com cristais obtidos no processo de cristalização;
- Amostra 6: Solução aquosa de ácido cítrico P.A. (embalagem de 1 kg, pureza: 99,5%).

Na quantificação do ácido cítrico por CLAE com detecção por ultravioleta com arranjo de diodos foi utilizado um cromatógrafo Agilent série 1100, sendo que a coluna usada foi a Zorbax SB-C18 – 4,6×250 mm 5 micrômetros. A fase móvel foi tampão fosfato 0,2 M - pH 2,5: metanol (90:10, %v,v). A vazão foi de 1,5 $mL \cdot min^{-1}$. As amostras foram injetadas três vezes e o volume de cada injeção foi de 5 μL. O comprimento de onda durante as análises foi de 214±4 nm e a temperatura de operação foi de 30ºC.

A curva de calibração para quantificar a concentração de ácido cítrico por cromatografia líquida das amostras mencionadas anteriormente, foi elaborada preparando-se cinco soluções de ácido cítrico P.A. (pureza: 99,5%) em concentrações que variaram de 2856 ppm a 7140 ppm.

6.7.2 – Resultadas das Análises de Cromatografia

A Tabela 6.24 apresenta as concentrações em ppm em função das áreas cromatográficas médias (mAU) obtidas em injeções realizadas em triplicatas.

Tabela 6.24 – Dados da curva de calibração.

Concentração (ppm)	Área média (mAU)
2856	608,20
3570	736,40
4998	1025,40
6426	1312,30
7140	1453,60

Com os dados mostrados na Tabela 6.24, obteve-se a Figura 6.27.

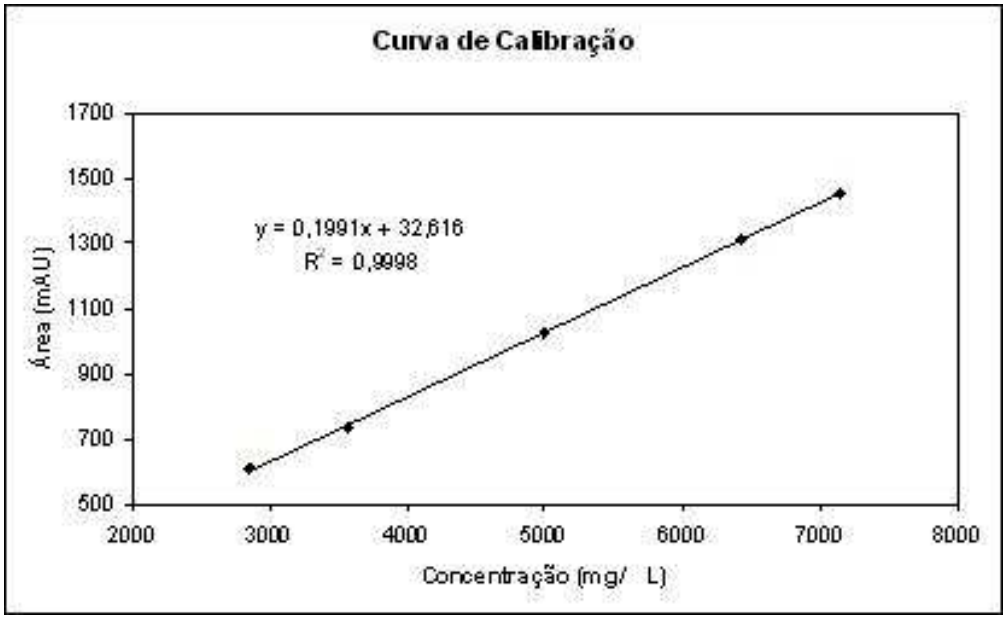


Figura 6.27 – Curva de calibração para o ácido cítrico.

A Figura 6.28 mostra o cromatograma de uma solução de ácido cítrico P.A. O pico do ácido cítrico saiu no tempo de 2,443 min e teve uma área média de 1025,40 mAU. Esta solução foi preparada quantificando-se a massa de soluto e solvente de forma a se ter uma solução com concentração de 4998 ppm.

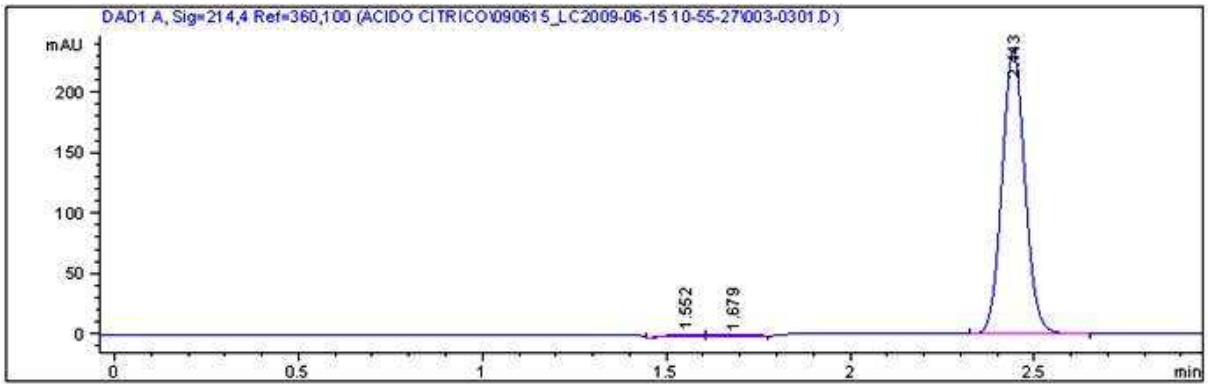


Figura 6.28 – Cromatograma da solução de ácido cítrico P.A.

As áreas cromatográficas em triplicatas referentes ao cromatograma apresentado na Figura 6.28 estão reportadas na Tabela 6.25.

Tabela 6.25 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico P.A.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,552	11,63285
1,679	12,39236
2,443	1024,18420
2ª injeção	
1,552	14,54143
1,679	13,32875
2,443	1026,11169
3ª injeção	
1,552	-
1,679	9,85714
2,443	1025,91516
Médias e desvios padrão	
1,552	13,08714±2,05668
1,679	11,85942 ±1,79612
2,443	1025,40368±1,06066

Pode-se observar que para uma área média de 1025,40368 mAU e com a curva de calibração mostrada na Figura 6.27, chega-se em uma concentração de 4998 ppm ou 0,50%.

O ácido cítrico comercial foi usado em todos os experimentos do Planejamento Composto Central desta tese, além disso, este ácido foi peneirado como citado no Capítulo 5 para obter as sementes usadas nas corridas de cristalização. A Figura 6.29 apresenta o cromatograma de uma solução de 4951 ppm preparada com este ácido comercial.

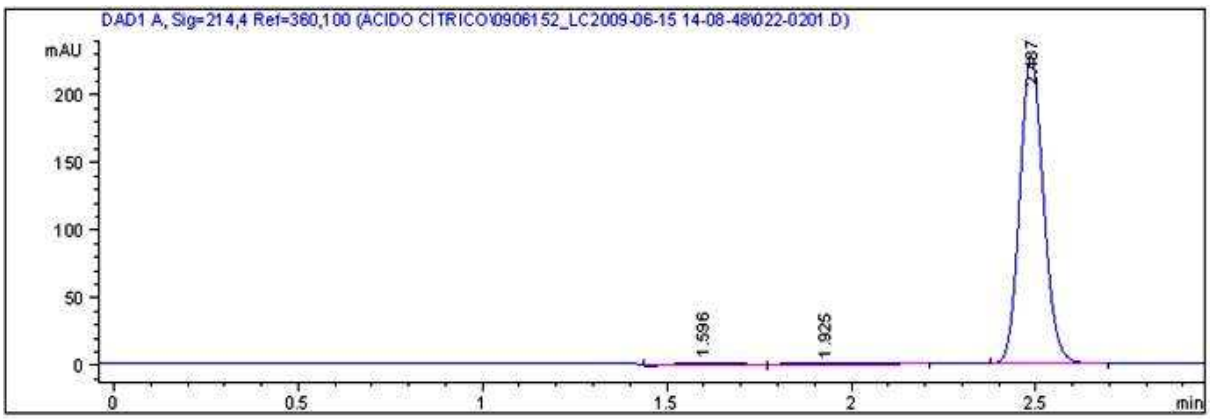


Figura 6.29 – Cromatograma da solução de ácido cítrico comercial.

As áreas cromatográficas das três injeções referentes ao cromatograma apresentado na Figura 6.29 estão reportadas na Tabela 6.26.

Tabela 6.26 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico comercial.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,596	20,19081
1,925	21,15484
2,487	1017,02802
2ª injeção	
1,595	25,52519
1,925	19,45877
2,489	1018,45923
3ª injeção	
1,595	19,95954
1,926	21,31033
2,493	1019,44305
Médias e desvios padrão	
1,595	21,89185±3,14869
1,925	20,64131±1,02706
2,490	1018,31010±1,21440

Pode-se observar que para uma área média de 1018,31010 mAU e com a curva de calibração mostrada na Figura 6.27, chega-se em uma concentração de 4951 ppm ou 0,50%.

Uma solução de ácido cítrico (*C*=0,50%) preparada com suco de limão centrifugado e filtrado mostra através de análise cromatográfica que existem outras substâncias neste meio além do ácido cítrico como pode ser visto na Figura 6.30.

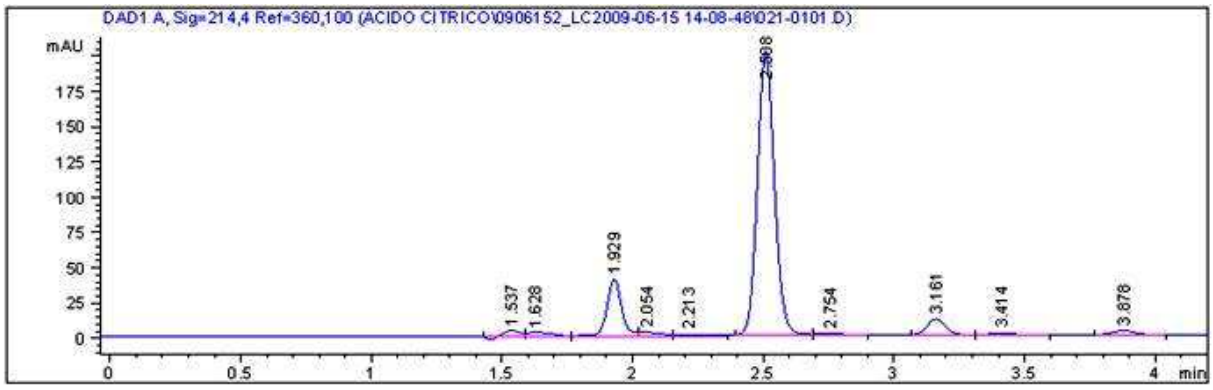


Figura 6.30 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida com suco de limão Tahiti.

Verifica-se pela Figura 6.30 que o pico do ácido cítrico saiu no tempo de 2,508 min e que a área cromatográfica média foi de 923,23171 mAU para três injeções realizadas. Neste cromatograma, observa-se a presença de outras substâncias além do ácido cítrico, já que o

suco é um meio onde se tem uma grande variedade de espécies químicas como reportado no Capítulo 2.

Foram realizadas três injeções no cromatógrafo com a solução de ácido cítrico obtida com o limão Tahti, essas áreas estão na Tabela 6.27, juntamente com as médias de tempo e área cromatográfica.

Tabela 6.27 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico proveniente do suco de limão Tahiti.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,537	17,71793
1,628	22,66538
1,929	163,89687
2,054	16,17149
2,213	14,04995
2,508	919,29730
2,754	9,97388
3,161	54,95342
3,414	8,05260
3,878	19,47022
2ª injeção	
1,536	29,23627
1,626	21,72210
1,926	162,96303
2,050	15,50158
2,200	14,60066
2,491	920,71295
2,733	9,53822
3ª injeção	
1,469	68,70091
1,621	23,17861
1,925	166,57822
2,207	15,57745
2,488	929,68488
2,732	6,79604
Médias e desvios padrão	
1,514	38,55170±26,73760
1,625	22,52203±0,73876
1,927	164,47937±1,87667
2,052	15,83654±0,47370
2,207	14,74268±0,77359
2,496	923,23171±5,63326
2,740	8,76938±1,72279
3,161	54,95342±0,00000
3,414	8,05260±0,00000
3,878	19,47022±0,00000

Pode-se verificar que substituindo a área cromatográfica média de 923,23171 mAU na curva de calibração apresentada na Figura 6.27, obtem-se a concentração de 4473 ppm ou 0,45%.

A solução de ácido cítrico obtida após a recuperação do citrato de cálcio com ácido sulfúrico diluído foi usada para obter uma solução com uma concentração de 0,50%. Esta sem tratamento com carvão ativo foi injetada no cromatógrafo três vezes e, então, através do cromatograma apresentado na Figura 6.31, pode-se verificar, qualitativamente, que umas partes significativas das impurezas reduzem ao longo das etapas de precipitação e recuperação.

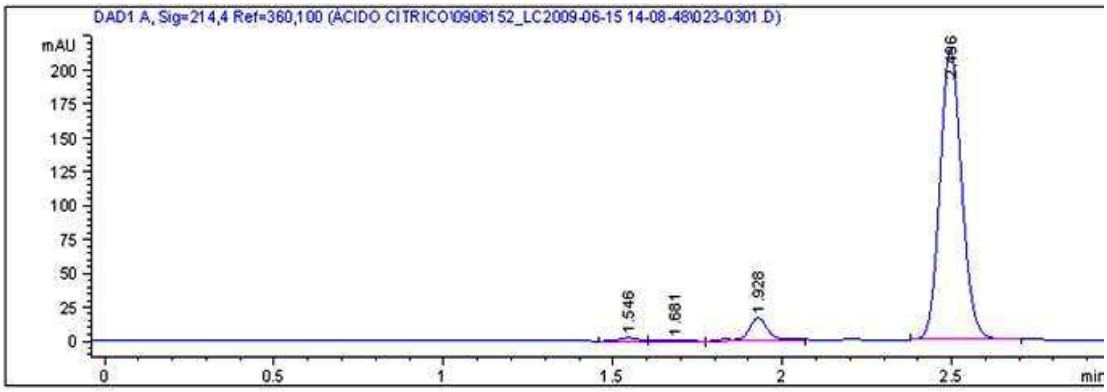


Figura 6.31 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida após a etapa de recuperação com ácido sulfúrico diluído e antes do tratamento com carvão ativo.

As áreas das injeções em triplicatas referentes ao cromatograma apresentado na Figura 6.31 estão reportadas na Tabela 6.28.

Tabela 6.28 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico após recuperação e sem tratamento com carvão ativo.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,546	13,76541
1,681	9,76560
1,928	70,85437
2,496	956,89874
2ª injeção	
1,546	13,71688
1,685	9,50121
1,929	70,55096
2,497	954,95300
3ª injeção	
1,545	14,02721
1,689	9,87898
1,929	71,42229
2,498	957,44208
Médias e desvios padrão	
1,546	13,83650±0,16693
1,685	9,71526±0,19385
1,929	70,94254±0,44231
2,497	956,43127±1,30873

Verifica-se que substituindo a área cromatográfica média de 956,43127 mAU na curva de calibração apresentada na Figura 6.27, obtem-se a concentração de 4640 ppm ou 0,46%.

A solução de ácido cítrico obtida após a recuperação do citrato de cálcio com ácido sulfúrico diluído, foi tratada com carvão ativo e injetada no cromatógrafo três vezes. Pode-se observar, qualitativamente, que as concentrações de algumas impurezas diminuem, enquanto que, novas substâncias aparecem, mostrando que o carvão diminuiu a cor da solução, porém, promove o aparecimento de compostos não identificados. A Figura 6.32 apresenta o cromatograma da solução tratada com carvão ativo.

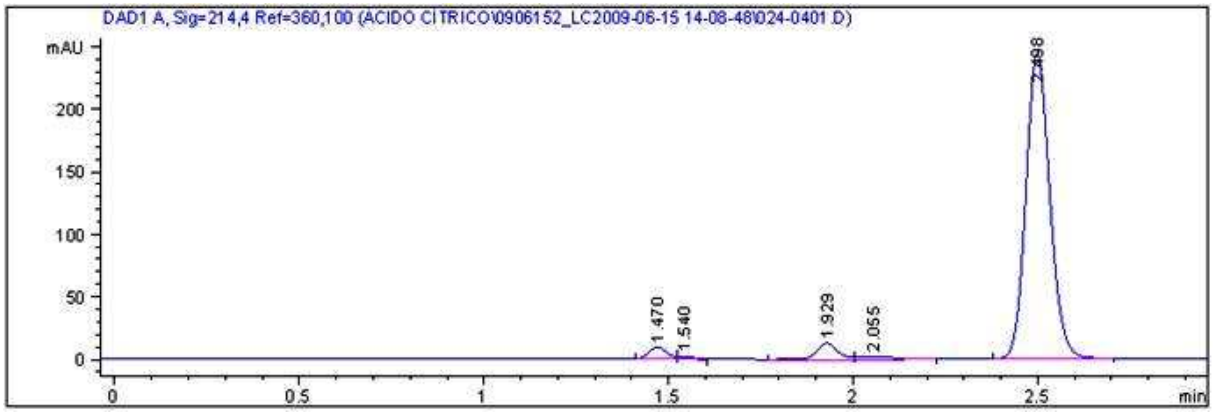


Figura 6.32 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida após a etapa de recuperação com ácido sulfúrico diluído e tratada com carvão ativo.

Pela Tabela 6.29, observa-se os tempos e as áreas cromatográficas de cada injeção, além disso, reportam-se também as médias desses dados.

Substituindo-se a área cromatográfica média de 1094,97522 mAU na curva de calibração apresentada na Figura 6.27, obtem-se a concentração de 5336 ppm ou 0,53%.

Tabela 6.29 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico tratada com carvão ativo.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,470	33,36009
1,540	8,18639
1,929	58,89920
2,055	18,94465
2,498	1099,30310
2ª injeção	
1,470	34,24184
1,541	8,65066
1,928	56,93870
2,054	13,89298
2,495	1091,06311
3ª injeção	
1,470	34,13702
1,541	8,69286
1,928	57,75439
2,055	15,37882
2,494	1094,55945
Médias e desvios padrão	
1,470	33,91298±0,48168
1,541	8,50997±0,28102
1,928	57,86410±0,98484
2,055	16,07215±2,59622
2,496	1094,97522±4,13570

Alguns cristais de ácido cítrico obtidos no processo de cristalização em leito vibrado, foram dissolvidos em água destilada e deionizada de forma a se obter um solução de concentração igual a 0,50%. A análise cromatográfica dessa solução é apresentada na Figura 6.33.

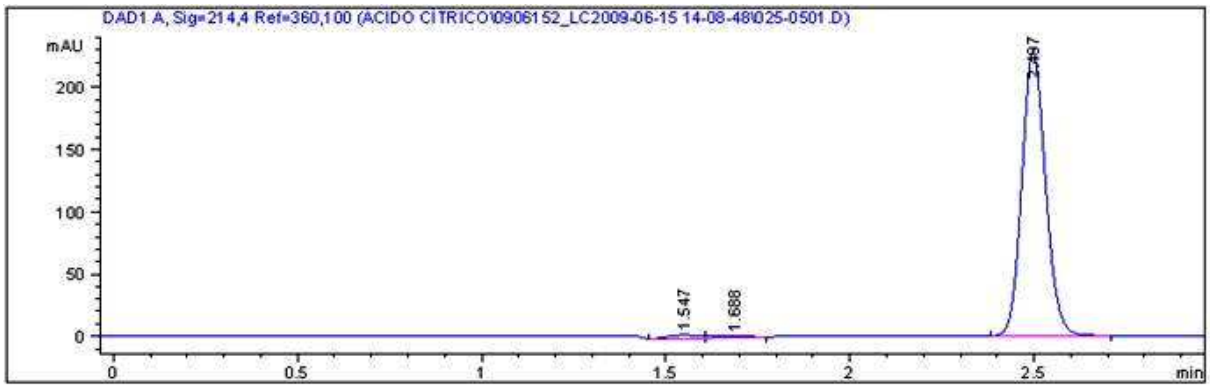


Figura 6.33 – Cromatograma da solução de ácido cítrico obtida com cristais do processo de cristalização em leito vibrado.

Os tempos e as áreas cromatográficas de cada injeção estão reportados na Tabela 6.30, além disso, reportam-se também as médias desses dados. Nas Figuras 6.31 a 6.33, os tempos de saída foram interrompidos em 3 min, porque em ensaios preliminares verificou-se que não saia mais impurezas após o pico do ácido cítrico.

Tabela 6.30 – Áreas cromatográficas da solução de ácido cítrico obtida com cristais do processo de cristalização em leito vibrado.

Tempo (min)	Área cromatográfica (mAU)
1ª injeção	
1,547	16,01014
1,688	12,48456
2,497	1021,38513
2ª injeção	
1,547	15,87549
1,702	12,44989
2,498	1020,73608
3ª injeção	
1,546	12,22962
1,695	9,67474
2,493	1021,05072
Médias e desvios padrão	
1,547	14,70508±2,14487
1,695	11,53640±1,61234
2,496	1021,05731±0,32458

Com a área cromatográfica média de 1021,05731 mAU reportada na Tabela 6.30 e com a curva de calibração apresentada na Figura 6.27, obtem-se a concentração de 4965 ppm ou 0,50%.

Baseado nas análises de CLAE apresentadas, a Tabela 6.31 mostra as concentrações das soluções de ácido cítrico preparadas em diferentes etapas do desenvolvimento experimental deste trabalho. Foram reportados também, os desvios padrão (D.P.) das concentrações em percentagem e em ppm.

Tabela 6.31 – Concentrações de ácido cítrico nas soluções estudadas.

Soluções de ácido cítrico	Amostra	Teor (%)	D.P. (%)	Teor (ppm)	D.P (ppm)
Suco de limão	1	0,45	0,002729	4473,21	27,29
Ácido comercial	2	0,50	0,000594	4950,75	5,94
Sem tratamento com carvão ativo	3	0,46	0,000650	4639,96	6,50
Tratada com carvão ativo	4	0,53	0,002028	5335,81	20,28
Com cristais da cristalização	5	0,50	0,000149	4964,55	1,49

Todas as amostras foram preparadas de forma a se ter soluções com concentrações de 0,50%, porém, pela Tabela 6.31, nota-se que as soluções preparadas quantificando-se as

massas de soluto e solvente apresentaram valores de concentração próximos aos determinados pela cromatografia (amostras 2 e 5). Verifica-se que ao preparar soluções a partir de diluições e de análises titulométricas (amostras 1, 3 e 4), obtem-se valores pela cromatografia que ao serem comparados com o valor de teórico de 0,50% apresentam desvios maiores.

Um estudo de pureza das amostras foi realizado utilizando duas técnicas. A primeira consistiu em recortar os picos que saíram em cada análise, mensurando as massas de cada pico, já que a gramatura do papel não se altera. Na segunda técnica, a pureza foi determinada a partir das áreas cromatográficas de cada substância que saiu durante cada análise cromatográfica. A Tabela 6.32 mostra os valores de pureza usando as duas técnicas para cada amostra estudada.

Tabela 6.32 – Cálculos de pureza utilizando a massa dos picos e as áreas cromatográficas.

Tempo de retenção (min)	Massa$\times 10^3$ (kg)	Pureza (massa dos picos recortados) (%)	Pureza (área cromatográfica) (%)
Solução de ácido cítrico P.A.			
1,552	0,0002	1,31	1,25
1,679	0,0003	1,96	1,13
2,443	0,0148	96,73	97,62
Solução de ácido cítrico comercial			
1,596	0,0000	0,00	2,06
1,925	0,0009	5,52	1,95
2,487	0,0154	94,48	95,99
Solução de ácido cítrico com suco de limão			
1,537	0,0000	0,00	3,03
1,628	0,0000	0,00	1,77
1,929	0,0022	14,97	12,94
2,054	0,0008	5,44	1,25
2,213	0,0006	4,08	1,16
2,508	0,0104	70,75	72,66
2,754	0,0000	0,00	0,69
3,161	0,0007	4,76	4,32
3,414	0,0000	0,00	0,63
3,878	0,0000	0,00	1,53
Solução de ácido cítrico sem tratamento com carvão ativo			
1,546	0,0005	2,91	1,32
1,681	0,0007	4,07	0,92
1,928	0,0006	3,49	6,75
2,496	0,0154	89,53	91,01
Solução de ácido cítrico tratada com carvão ativo			
1,470	0,0005	2,81	2,80
1,540	0,0000	0,00	0,70
1,929	0,0010	5,62	4,78
2,055	0,0006	3,37	1,33
2,498	0,0157	88,20	90,39
Solução de ácido cítrico com cristais da cristalização em leito vibrado			
1,547	0,0006	4,08	1,40
1,688	0,0000	0,00	1,10
2,487	0,0141	95,92	97,49

Pode-se observar que a pureza de cada amostra apresenta valores próximos quando se compara as duas técnicas. Os valores de *pureza* de cada amostra para o *ácido cítrico* apresentaram os seguintes desvios relativos entre as duas técnicas: 0,91%, 1,57%, 2,63%, 1,63%, 2,42% e 1,61% para as soluções de ácido cítrico P.A, comercial, com suco de limão, sem tratamento com carvão ativo, tratado e com cristais da cristalização, respectivamente. A obtenção da pureza é mais precisa quando se utiliza as áreas cromatográficas obtidas pelo *software* do cromatógrafo, pois na técnica de recortar os picos quando se tem pequenos traços de impurezas recortar "o pico" torna-se extremamente difícil aumentando o erro experimental.

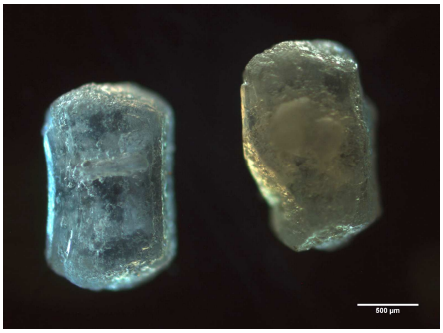
Com este estudo de cromatografia, fica claro o quanto a cristalização é uma operação unitária importante em indústrias químicas e farmacêuticas, pois é um método de purificação de compostos químicos.

Neste trabalho, utilizou-se uma mistura onde se tinha uma pureza de 72,66% de ácido cítrico, porém, ao realizar as etapas de centrifugação, filtração, precipitação, recuperação e tratamento com carvão ativo, esta foi aumentando até chegar a um valor de 97,49%. Esta pureza, como pode ser visto na Tabela 6.32, está acima do valor apresentado pelo ácido cítrico comercial (95,99%) que foi usado como sementes, mostrando que o procedimento experimental desenvolvido foi bastante eficiente no item purificação. É importante lembrar que, na fabricação do ácido cítrico comercial usado, a precipitação e recuperação com ácido sulfúrico diluído não ocorre, pois o fabricante utiliza-se o processo de extração por solvente, além disso, o ácido é fabricado por fermentação.

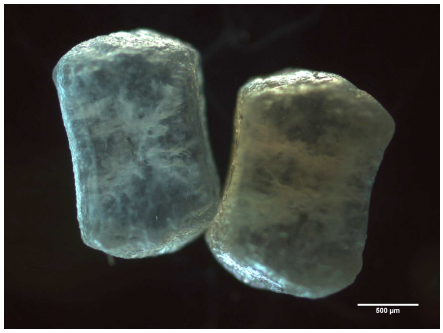
6.8 – Fotos das Sementes e dos Cristais Obtidos Usando a Solução Supersaturada Proveniente dos Limões Tahiti

A Figura 6.34 mostra as fotos das sementes e dos cristais para os tempos de cristalização de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h, respectivamente. Os cristais fotografados foram obtidos no estudo de cristalização do Item 6.6, ou seja, no processo de cristalização do ácido cítrico usando a solução supersaturada obtida a partir do suco de limão Tahiti.

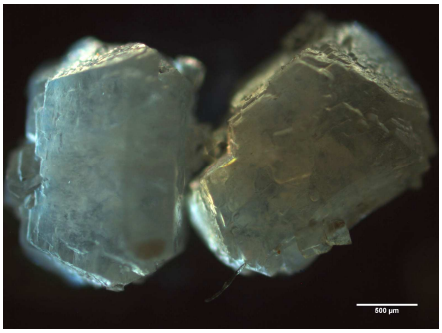
Dentre os cristais amostrados no Item 6.6, para quantificação de dimensão característica e de massa, retirou-se dois cristais para cada tempo e, então, realizou-se a aquisição das imagens por um Microscópio Nicon ECLIPS – 51 face PH 03 objetiva 4x com polarização. O tratamento das imagens foi efetuado com o *software* imagem *pro-plus* no laboratório da disciplina de Biologia Celular do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.



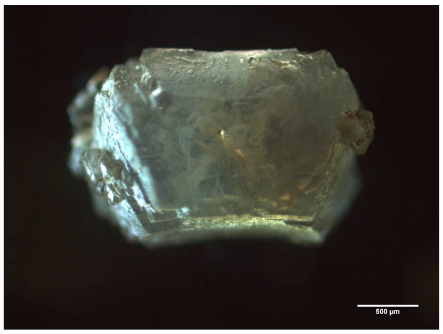
(a) sementes, t_c = 0 h



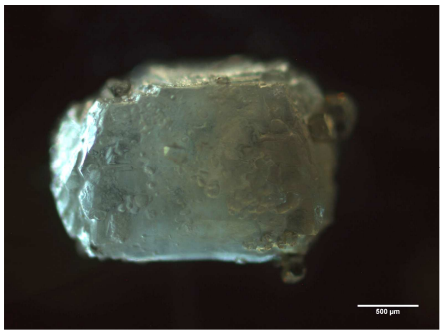
(b) cristais, t_c = 0,5 h



(c) cristais, t_c = 1,0 h



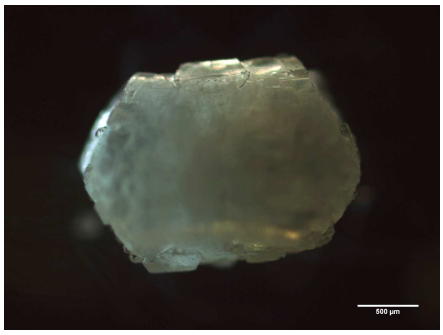
(d.1) cristal, t_c = 1,5 h



(d.2) cristal, t_c = 1,5 h



(e.1) cristal, t_c = 2,0 h



(e.2) cristal, t_c = 2,0 h

Figura 6.34 – Fotos das sementes e dos cristais obtidos a partir dos limões Tahiti.

As fotos apresentadas na Figura 6.34 possuem o mesmo tamanho (altura e largura) e foram obtidas na mesma escala (500 μm). Com estas imagens, pode-se verificar,

qualitativamente, o crescimento dos cristais a partir das sementes durante o processo de cristalização em leito vibrado.

Pelas fotos, nota-se que os cristais aumentaram mantendo o formato inicial (ortorrômbico). Isto mostra que o cristalizador de leito vibrado operou de forma eficiente, além disso, a limpeza dos cristais usando lenços de papel foi satisfatória, no caso de uma população pequena de cristais (145 sementes), pois a superfície dos mesmos apresentou-se com poucos micro-cristais aderidos.

A seguir, no Capítulo 7 foi apresentada a conclusão deste trabalho.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

7.1 – Conclusão

Ensaios preliminares com água

- O escoamento do fluido no cristalizador foi aparentemente axial, o que facilita a ascensão dos cristais no meio de cristalização, sobretudo ao operar a maiores frequências.
- O aumento da frequência angular fez com que porções do fluido fossem lançadas acima da interface água-ar. Isto foi verificado para valores do número adimensional de vibração (Γ) igual ou superior a 3,389.
- Em pesquisas de cristalização é necessário estudar qual o melhor valor de Γ. Ao operar com Γ de 8,926 ou mais, a turbulência foi muito expressiva e a transparência da água desapareceu.

Influência da frequência de vibração e cinética de crescimento usando 1000 sementes com a supersaturação ótima de BESSA (2001)

- O aumento do número adimensional de vibração do sistema de agitação atingiu uma condição em que porções do fluido fossem lançadas verticalmente para cima, ou seja, acima da interface solução-ar. Isto foi verificado para $\Gamma = 1{,}933$.
- Em pesquisas de cristalização é necessário estudar qual o melhor valor de frequência. A existência de vibrações influencia o crescimento dos cristais, levando ao aparecimento de um ponto de máximo em função da frequência crescente de vibrações.
- Ao operar com $\Gamma = 0{,}651$, obtiveram-se cristais regulares com massas e dimensões lineares médias maiores.
- No estudo da cinética de crescimento, obtiveram-se valores de dimensão característica e de massa dos cristais próximos ao de Bessa (2001), porém, utilizando-se uma população de sementes dez maior.

Ensaios do Planejamento Composto Central e cinética de crescimento na condição otimizada com ácido cítrico comercial

- A análise estatística dos dados mostrou que para as três variáveis estudadas: número adimensional de vibração, supersaturação e número de sementes, a variável significativa, no processo de cristalização do ácido cítrico em leito vibrado, é o número adimensional de vibração. A otimização dos dados apresentou um ponto de máxima produção do ácido em estudo.
- O estudo da cinética de crescimento dos cristais para a condição experimental obtida pela otimização mostrou que a relação experimental massa de cristais por massa de sementes ficou 8,75% abaixo do valor predito.
- Em pesquisas de cristalização é necessário estudar quais são os melhores valores do número adimensional de vibração, da supersaturação e da população de sementes. Verificou-se experimentalmente que altos valores de Γ e S levam o sistema à nucleação.
- Os dados da cinética de crescimento mostraram valores próximos aos obtidos por MORAIS (2007), cujo trabalho foi realizado em condição de maior agitação e de maior supersaturação do meio.

Precipitação do citrato de cálcio, recuperação do ácido cítrico, purificação com carvão ativo, cristalização e análises cromatográficas dos ensaios com o limão Tahiti

- Nesta pesquisa, pôde-se verificar que etapas preliminares à precipitação do citrato de cálcio a partir do suco de limão Tahiti como a centrifugação e filtração, são importantes e constituem-se em etapas da purificação do ácido cítrico. Além disso, no suco de limão, a concentração média de ácido cítrico foi de 63,16 $kg.m^{-3}$.
- Nas etapas de extração e centrifugação, a metodologia usada apresentou-se bastante eficiente, pois as perdas de suco foram mínimas (3,84% em massa), devendo ter cuidado na manipulação. Foi removido, praticamente, somente o material sólido presente no suco.
- Estudos de secagem do citrato de cálcio mostraram que o mesmo deve ser seco em 48 h a uma temperatura média de 75ºC. Verificou-se também que a umidade final do citrato de cálcio foi de 4,91%.
- Os rendimentos de precipitação do sal e de recuperação do ácido cítrico foram de 84,65% e 64,02%, respectivamente.

- A purificação usando carvão ativo foi eficiente, chegou-se numa solução com uma cor bem próxima (0,251 ABS) à da solução de ácido cítrico comercial (0,105 ABS) nas mesmas condições de análises: comprimento de onda e concentração da solução.
- Na cinética de crescimento, os resultados encontrados de dimensão característica foram próximos aos obtidos com ácido cítrico comercial relatado no Capítulo 5. Os desvios relativos foram em média de 3,18% para a faixa de tempo de cristalização estudada que variou de 0,5 h a 2,0 h.
- O processo de cristalização do ácido cítrico usando leito vibrado foi bastante eficiente. O cristalizador de leito vibrado operou com menor intensidade de agitação e menor grau de supersaturação quando comparado com outros trabalhos da literatura. Além disso, os cristais cresceram de forma regular, ou seja, mantiveram o formato ortorrômbico e suas dimensões características foram próximas as da literatura.
- Os desvios relativos entre as taxas de crescimento obtidas usando ácido comercial e limão Tahiti, foram de 39,07% quando se compara as taxas usando a equação de MULLIN (2001), $D.R._1$, e de 25,70% quando se compara as taxas derivando a equação do ajuste de dimensão característica em função do tempo de cristalização $(D.R._2)$.
- Observa-se que, de forma geral, as taxas aumentaram de 1800 s até 3600 s, após este período as taxas decresceram. Isto mostra que o crescimento dos cristais é mais pronunciado em tempos de cristalização de até 1 h. Com esta conclusão, pode-se falar que o planejamento de experimentos deste trabalho, neste caso o PCC, foi realizado corretamente, ao selecionar que todos os dezessete experimentos fossem realizados em 1 h de cristalização. Nesta condição, obteve-se a otimização dos dados em uma condição favorável à maior produção de ácido, ou seja, no momento de maior taxa de crescimento.
- Com o estudo de cromatografia, fica claro o quanto a cristalização é uma operação unitária importante em indústrias químicas e farmacêuticas, pois é um método de purificação de compostos químicos. Neste trabalho, partiu-se de uma solução com ácido cítrico usando o suco de limão Tahiti, centrifugado e filtrado, cuja pureza era de 72,66% em ácido e à medida que ocorreram as etapas de: precipitação, recuperação, tratamento com carvão ativo e cristalização, esta foi aumentando até chegar a um valor de 97,49%. Esta pureza está acima do valor apresentado com o ácido cítrico comercial (95,99%) que foi usado como sementes, mostrando que o procedimento experimental desenvolvido foi bastante eficiente no item purificação.

7.2 – Sugestões

Este trabalho pode ter continuidade com a exploração efetiva dos seguintes itens:

1) Utilizar sistema de filtração mais eficiente, por exemplo, filtro de carvão ativado, na filtração do suco de limão, facilitando a remoção de impurezas indesejáveis.
2) Conduzir a evaporação ou concentração da solução usando um sistema com maior controle de pressão e agitação, obtendo maior eficiência na operação.
3) Na cristalização, realizar experimentos com um número grande de sementes, talvez acima de 20.000, viabilizando o balanço populacional, importante análise na cristalização.
4) Ao trabalhar com um número de sementes elevado, operar o cristalizador usando frequências de vibração maiores e, logicamente, trabalhar com supersaturação maior.
5) Utilizar sistema de aquisição e tratamento de imagem computacional na quantificação do tamanho dos cristais, podendo comparar com a técnica utilizada neste trabalho, de forma a determinar desvios entre as técnicas de metrologia.
6) Realizar a cristalização do ácido cítrico diretamente, ou seja, concentrando o suco de limão centrifugado e filtrado até saturação desejada. Para o uso humano, sabe-se que as outras substâncias existentes no suco têm valor nutritivo.
7) Testar outros frutos cítricos para a extração de ácido cítrico.
8) Desenvolver cinéticas de curvas de secagem do citrato de cálcio.
9) Pesquisar as isotermas de sorção de umidade após produto seco.
10) Estudar as cinéticas de adsorção e desenvolver as isotermas de adsorção em carvão ativado.
11) Caracterizar o carvão ativado em termos de tamanho de poros, CHN, etc.

ANEXO I

RELATÓRIO DAS ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

No Anexo I estão os resultados das análises de cromatografia líquida realizada pelo Laboratório de Química Analítica e Metrologia em Química do Instituto Nacional de Tecnologia. Essas análises visam verificar nesta tese de doutorado, a quantidade de ácido cítrico presente nas amostras, obtidas em diversas etapas do procedimento experimental deste trabalho, e também verificar qualitativamente as demais substâncias químicas, que neste caso, foram consideradas impurezas, ou seja, compostos provenientes do suco de limão Tahiti ou de outras etapas do processo como a purificação com carvão ativo.

Nas análises de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), as soluções de ácido cítrico tinham uma concentração de 0,50%. Essas soluções foram as seguintes:

- Amostra 1: Solução aquosa obtida a partir do suco de limão Tahiti centrifugado e filtrado;
- Amostra 2: Solução aquosa de ácido cítrico comercial.
- Amostra 3: Solução aquosa de ácido cítrico obtida a partir da precipitação do citrato de cálcio e recuperação com ácido sulfúrico, *sem tratamento com carvão ativo*;
- Amostra 4: Solução aquosa de ácido cítrico (Amostra 3), porém, *tratada com carvão ativo* visando a redução de cor ou de impurezas;
- Amostra 5: Solução aquosa de ácido cítrico preparada com cristais obtidos no processo de cristalização;
- Amostra 6: Solução aquosa de ácido cítrico P.A. (pureza: 99,5%).

A seguir, está o relatório de ensaio nº 402/09 enviado pelo Instituto Nacional de Tecnologia.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 402/09 Pág. 01/04

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E METROLOGIA EM QUÍMICA - LAQAM

Cliente: Universidade Federal de Uberlândia

Endereço: Av. João Naves de Ávila, nº 2.121 - Uberlândia - Minas Gerais - Brasil - CEP: 38400-902

Ref. cliente: Carta datada de 19/03/09

Processo INT nº: 01240 000196/09

Natureza do serviço: Análise por Cromatografia a líquido de alta eficiência - CLAE

Recebimento do material: 15/06/09

Identificação / descrição do material: As amostras entregues no laboratório são de inteira responsabilidade do cliente. As amostras vieram por Sedex, acondicionadas em caixa de papelão com divisórias, contendo compartimentos para amostras e padrões. Foram encaminhados pelo cliente 7 tubos de vidro fechados com tampa de borracha, envoltos por plástico bolha, numerados de 1 a 7 e identificados conforme descrito no campo referência das amostras.

Normas / procedimentos: Quantificação de Ácido Cítrico por CLAE, com detecção por ultravioleta com arranjo de diodos.

Dados da análise: Aparelho Agilent série 1100; Coluna utilizada ZORBAX SB-C18 – 4,6x250mm 5 micrômetros; Fase Móvel: Tampão fosfato 0,2M – pH 2,5:Metanol (90:10, %v,v); Vazão: 1,5 mL/min; Volume injetado: 5 µL, Comprimento de Onda: 214 ± 4 nm; Temperatura: 30°C.

Referência das Amostras:

"Todas as amostras a serem analisadas foram preparadas com uma concentração de 0,5%."

Amostra 1 – "Solução aquosa obtida a partir do suco de limão Tahiti centrifugado e filtrado."

Amostra 2 – "Solução aquosa de ácido cítrico comercial. Este ácido foi usado em todos os experimentos da Tese de Doutorado, além disso, utilizou-se este ácido para obter as sementes de cristalização."

Amostra 3 – "Solução aquosa de ácido cítrico obtida a partir da precipitação do citrato de cálcio e restituição com ácido sulfúrico, sem tratamento com carvão ativo".

Amostra 4 – "Solução aquosa de ácido cítrico (Amostra 3), porém tratada com carvão ativo para redução de impurezas."

Amostra 5 – "Solução aquosa de ácido cítrico preparada com cristais obtidos no processo de cristalização."

Amostra 6 – "Ácido cítrico P.A. (caso vocês precisem). Não usei ácido cítrico PA na tese."

Amostra 7 – "Ácido cítrico comercial (caso vocês precisem). Ácido da Amostra 2 e utilizado em toda a tese."

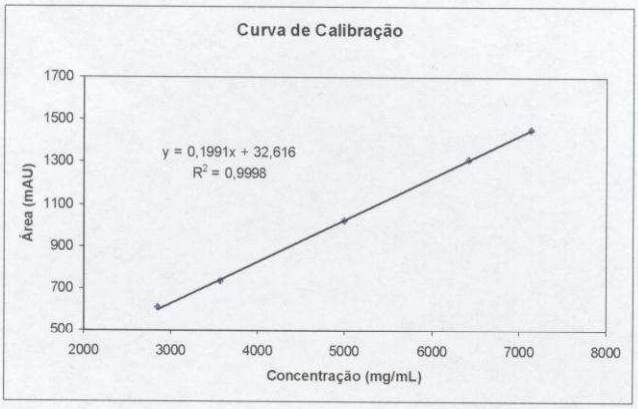
O padrão utilizado foi o ácido cítrico p.a. [redacted] de pureza 99,5% fornecido pelo cliente.

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 402/09

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E METROLOGIA EM QUÍMICA - LAQAM

Resultados

Quantificação



Amostras	CV (%) n=3	Teor (%)
Amostra 1	0,61	0,45
Amostra 2	0,12	0,50
Amostra 3	0,14	0,46
Amostra 4	0,38	0,53
Amostra 5	0,03	0,50

CV – Coeficiente de Variação

Cromatogramas

Padrão

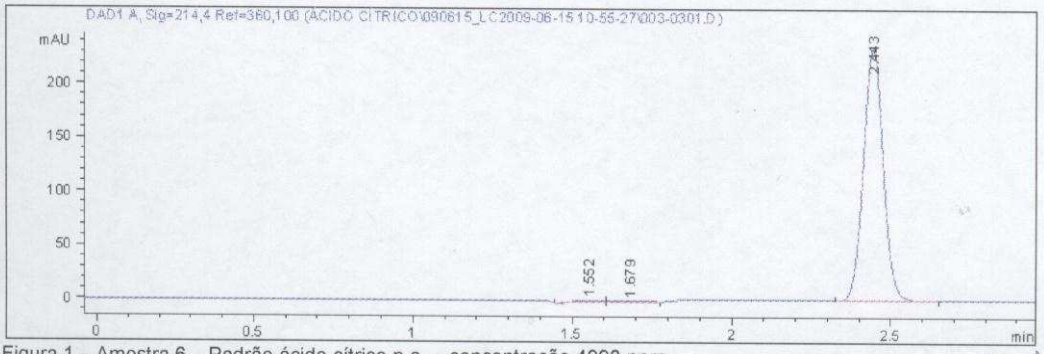


Figura 1 – Amostra 6 – Padrão ácido cítrico p.a. – concentração 4998 ppm

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 402/09 Pág. 03/04

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E METROLOGIA EM QUÍMICA - LAQAM

Amostra 1

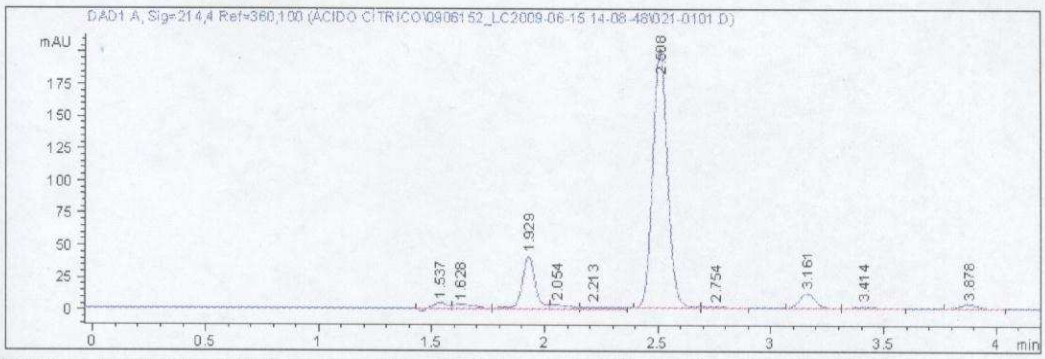


Figura 2 – Amostra 1 – Solução aquosa obtida a partir do suco de limão Tahiti centrifugado e filtrado.

Amostra 2

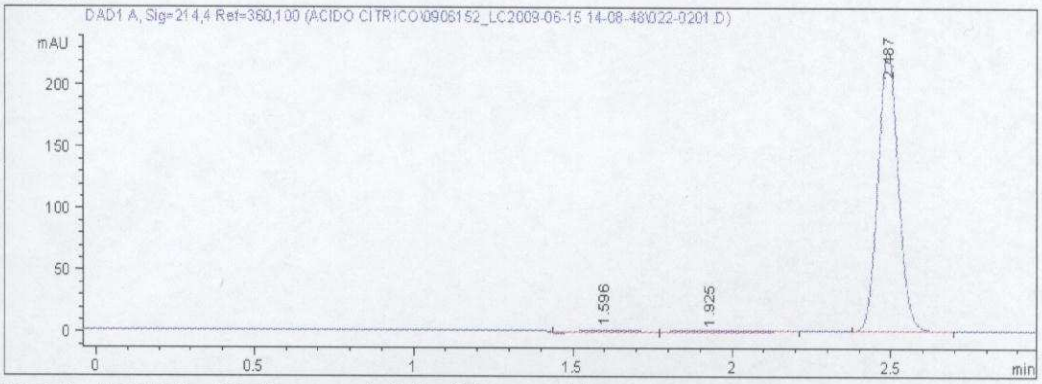


Figura 3 – Amostra 2 – Solução aquosa de ácido cítrico comercial.

Amostra 3

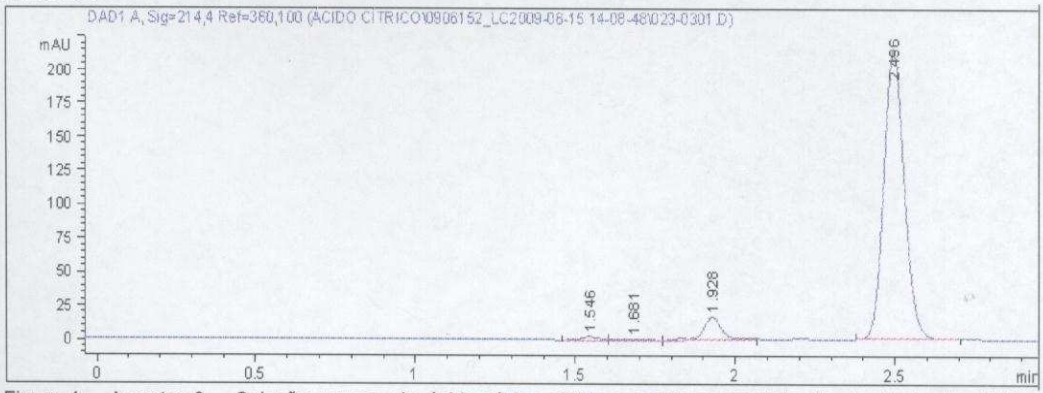


Figura 4 – Amostra 3 – Solução aquosa de ácido cítrico obtida a partir da precipitação do citrato de cálcio e restituição com ácido sulfúrico, sem tratamento com carvão ativo.

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 402/09 Pág. 04/04

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E METROLOGIA EM QUÍMICA - LAQAM

Amostra 4

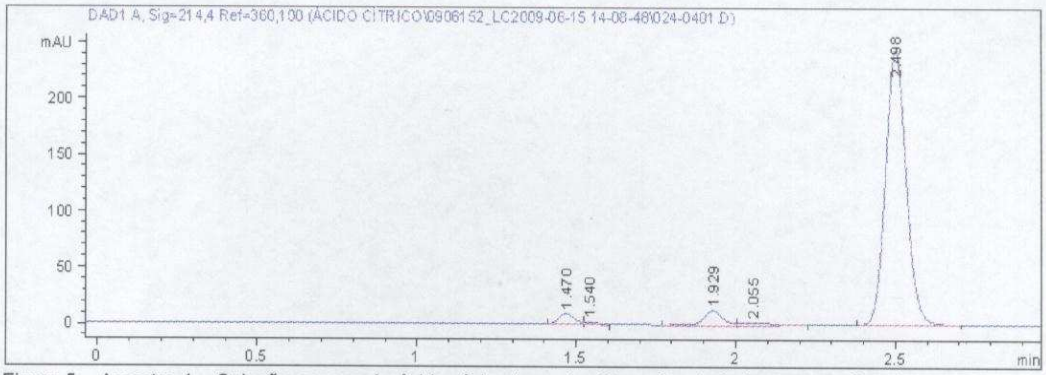


Figura 5 – Amostra 4 – Solução aquosa de ácido cítrico (amostra 3), porém, tratada com carvão ativo para redução de impurezas.

Amostra 5

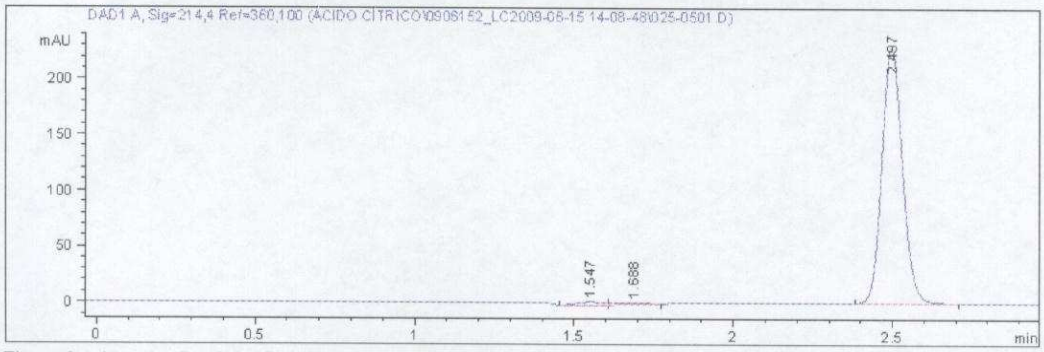


Figura 6 – Amostra 5 – Solução aquosa de ácido cítrico preparada com cristais obtidos no processo de cristalização.

Observações:

1- A amostra 6 foi utilizada como padrão, com a permissão do cliente, com pureza declarada pelo mesmo.

2- A amostra 7 não foi utilizada.

Período do ensaio: 15/06/09

Informações complementares

Os resultados deste relatório referem-se exclusivamente à amostra/material ensaiado.
A reprodução deste documento só poderá ser total e a sua utilização, para fins promocionais, depende da aprovação, por escrito, do INT.

Data de emissão: 10/07/09

Simone Carvalho Chiapetta
Química CRQ nº 04223212

Miriam Stutfield Sanctos
Química Industrial CRQ nº 03301179
Chefe do LAQAM

CAPÍTULO 8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química, ano 34, 2007. 264 p.

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química, ano 35, 2008. 264 p.

ALAVI, S.; JOFFIN, N.; VÉRELST, M.; CAUSSAT, B. Crystallization of microscopic Y_2O_3 powders by different techniques of fluidization at high temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, p. 25-33, 2006.

ANDERSON, J. G.; LARSON, M. A.; DORAISWAMY, L. K. Microphase-assisted "autocatalysis" in a solid-liquid reaction with a precipitating product – UU. Experimental. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 13, p. 2459-2468, 1998.

ARDELEAN, M.; ARDELEAN, E.; SOCALICI, A.; HEPUT, T. Experimental equipment for microcoolers adding in tundish and crystallizer of continuous casting installation. **Annals of the Oradea University. Fascicle of Management and Technological Engineering**, v. 7, n. 17, p. 1190-1195, 2008.

BARTELS, K. S.; FURMAN, T. Effect of sonic and ultrasonic frequencies on the crystallization of basalt. **American Mineralogist**, v. 87, n. 2-3, p. 217-226, 2002.

BESSA, J. A. de A. **Cristalização de ácido cítrico – influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados**. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

BOTEON, M. Mercados de frutas cítricas de qualidade. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE FRUTICULTURA – I. PRODUÇÃO E QUALIDADE DE FRUTOS CÍTRICOS, 1, 1999, Botucatu. **Anais**... Botucatu: FAPESP, 1999. p. 9-31.

BOWMAN, F. T. The introduction and spread of citrus. In: ___. **Citrus-growing in Austrália**. Sydney: University of Sydney, 1956. Cap. 1, p. 1-13.

BRAVI, M.; MAZZAROTTA, B. Primary nucleation of citric acid monohydrate: influence of selected impurities. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 197-202, 1998a.

BRAVI, M.; MAZZAROTTA, B. Size dependency of citric acid monohydrate growth kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 203-207, 1998b.

BRAZILIAN FRUIT. 2008. Programa de Promoção das Exportações das Frutas Brasileiras e Derivados. Disponível em: <**http://www.brazilianfruit.org/**>. Acesso em 08 dez 2008.

CAETANO, A. A.; FIGUEIREDO, J. O. de; FRANCO, J. F. Uso de ethephon e óleo mineral para alterar a época de produção do limão 'Tahiti'. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 6, 1981. Recife. **Anais**... Recife, Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1981. v. 2, p. 723-731.

CAILLET, A.; PUEL, F.; FEVOTTE, G. Quantitative in-line monitoring of the solid phase. Transition of citric acid in water using raman spectroscopy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION, 16., 2005, Dresden. **Proceedings of 16th ISIC**. Dresden: G. Mann, VDI – GVC, 2005. CD-ROM.

CARROLL, P. J.; COLIJN, H. Vibrations in solids flow. **Chemical Engineering Progress**, v. 71, n. 2, p. 53-68, 1975.

ČERNÝ, J. **Continuous crystallization of calcium nitrate tetrahydrate**. British Patent 932215, 1963.

CÉSAR, H. S. Limão. **Agroanalysis**: São Paulo, v. 10, n. 7, p. 14-16, 1986.

COELHO, Y. S. **Lima ácida 'Tahiti' para exportação: aspectos técnicos da produção**. Brasília: EMBRAPA – SPI, 1993. 35 p. Série Publicações Técnicas FRUPEX, 1.

DALEFFE, R. V.; FREIRE, J. T. Efeito da distribuição de partículas sobre a fluidodinâmica de leitos fluidizado, vibrado e vibrofluidizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 31., 2004, Uberlândia. **Anais XXXI ENEMP**. Uberlândia: UFU, 2004a. CD-ROM.

DALEFFE, R. V.; FREIRE, J. T. Influência dos parâmetros vibracionais sobre a fluidodinâmica do leito vibrofluidizado em presença de pasta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 31., 2004, Uberlândia. **Anais XXXI** ENEMP. Uberlândia: UFU, 2004b. CD-ROM.

DALMAN, L. H. The solubility of citric and tartaric acids in water. **Partial Molal Volume of Potassium Salts**, v. 59, p. 2547-2549, 1937.

DANIELS, K. E.; BEHRINGER, R. P. Hysteresis and competition between disorder and crystallization in sheared and vibrated granular flow. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 168001/1-168001/4, 2005.

DANIELS, K. E.; BEHRINGER, R. P. Characterization of a freezing/melting transition in a vibrated and sheared granular medium. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, p07018, p. 1-12, 2006.

DAVID, R.; MARCHAL, P.; KLEIN, J-P.; VILLERMAUX, J. Crystallization and precipitation engineering – III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 1, p. 205-213, 1991a.

DAVID, R.; VILLERMAUX, J.; MARCHAL, P.; KLEIN, J-P. Crystallization and precipitation engineering – IV. Kinetic model of adipic acid crystallization. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 4, p. 1129-1136, 1991b.

DIAS, J. C. **Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida**. 1998. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 1998.

DONADIO, L. C. Exigências para exportação de citros. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE FRUTICULTURA – I. PRODUÇÃO E QUALIDADE DE FRUTOS CÍTRICOS, 1, 1999, Botucatu. **Anais**... Botucatu: FAPESP, 1999. p. 33-45.

ECCLES, E. R. A. **Flow and heat transfer phenomena in aerated vibrated beds**. 1990. 202 f. Tese (Ph.D. Chemical Engineering) – McGill University, Montreal, 1990.

FERNANDES, G. **Extração e purificação de cafeína da casca de café**. 2007. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

FIGUEIREDO, J. O. de. Variedades-copa de citros. In: ENCONTRO PARANAENSE DE CITRICULTURA, 1, 1986. Londrina. **Anais**... Londrina, 1986. p. 59-78.

FINZER, J. R. D. **Desenvolvimento de um secador de leito vibro-jorrado**. 1989. 257 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

FINZER, J. R. D.; KIECKBUSCH, T. G. Secagem em sistemas com vibração. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos especiais em secagem**. São Carlos: UFSCar, 1992. v. 1, p. 87-127.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

FRANCK, R.; DAVID, R.; VILLERMAUX, J.; KLEIN, J. P. Crystallization and precipitation engineering – II. A chemical reaction engineering approach to salicylic acid precipitation: modeling of batch kinetics and application to continuous operation. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 1, p. 69-77, 1988.

FREITAS, A. O. **Secagem de café em múltiplas bandejas vibradas com recirculação**. 1998. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1998.

FUMIKI, K.; MAMORU, K.; TSUNEHISA, K. Two-dimensional vibrational correlation spectroscopic study on the crystallization process of poly(ethylene-2,6-naphthalate). **Society for Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 7, p. 974-977, 2000.

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**, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed. Academic press, London, 1981, 303 p.

GROEN, H.; ROBERTS, K. J. Nucleation, growth, and pseudo-polymorphic behavior of citric acid as monitored in situ by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 43, p. 10723-10730, 2001.

GUPTA, R.; MUJUMDAR, A. S. Aerodynamic and thermal characteristics of vibrated fluid beds – a review. **Drying'80**. New York: Hemisphere/McGraw-Hill, 1980. v. 1, p. 141-150.

HARRISON, R. G.; TODD, P.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. **Bioseparations science and engineering**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2003. 406 p.

HIRT, D. E.; CHEAH, C. W.; LIU, Y. A.; SQUIRES, A. M. A vibrofluidized bed heat exchanger for heat recovery from a hot gas. Part I. Feasibility study of a pilot scale system. **Powder Technology**, v. 55, n. 4, p. 257-267, 1988.

HODGSON, R. W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W.; WEBBER, H. J.; BATCHELOR, L. D. **The citrus industry**. Berkeley: University of Califórnia, 1967. v. 1, Cap. 4, p. 431-591.

HUO, H.; JIANG, S.; NA, L. Oscillation effects on the crystallization behavior of *i*PP. **Polymer**, v. 46, p. 11112-11116, 2005.

IBGE. 2008. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <**http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/**>. Acesso em 08 dez 2008.

IPT. 2007. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Apostila do curso Tecnologia da Cristalização. 05 a 07 de dezembro de 2007.

JONES, A. G. **Crystallization process systems**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 341 p.

KALLIES, B.; ULRICH, J.; KÖNIG, A. Production of crystal suspensions for granulation processes. **Trans IChemE**, v. 75, part A, p. 142-146, 1997.

KHAMBATY, S.; LARSON, M. A. Crystal regeneration and growth of small crystals in contact nucleation. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 17, n. 3, p. 160-165, 1978.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.; GRAYSON, M.; ECKROTH, D. **Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology**. v. 6. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. 869 p.

LAGUERIE, C.; AUBRY, M.; COUDERC, J-P. Some physicochemical data on monohydrate citric acid solutions in water: solubility, density, viscosity, diffusivity, pH of standard solution, and refractive index. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 21, n. 1, p. 85-87, 1976.

LINDSEY, A. J. Vibrating micro-electrodes in polarography. The relationship between diffusion current and frequency and amplitude of vibration. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 439-442, 1952.

MAKI, S.; MURAI, R.; YOSHIKAWA, H. Y.; KITATANI, T.; NAKATA, S.; KAWAHARA, H.; HASENAKA, H.; KOBAYASHI, A.; OKADA, S.; SUGIYAMA, S.; ADACHI, H.; MATSUMURA, H.; TAKANO, K.; MURAKAMI, S.; INOUE, T.; SASAKI, T.; MORI, Y. Protein crystallization in a 100 nl solution with new stirring equipment. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 15, p. 269-272, 2008.

MALAGONI, R. A.; FINZER, J. R. D. Transferência de quantidade de movimento em um cristalizador. **Fazu em Revista**, v. 4, n.1, p. 26-31, 2007.

MALAGONI, R. A.; SOUSA JÚNIOR, A. C. G. de; FINZER, J. R. D. Cristalização em leito vibrado do ácido cítrico da lima ácida tahiti. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17./CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 4., 2008, Recife. **Anais XVII COBEQ/IV CBTERMO**. Recife: UFPE, 2008. CD-ROM.

MALAGONI, R. A., SOUSA JÚNIOR, A. C. G. de, FINZER, J. R. D. Crystallization process of citric acid using vibrated bed In: 8th WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 2009, Montreal - QC/Canadá. **Proceedings of the 8th WCCE**. Montreal, 2009. p. 1-6. CD-ROM.

MARCHAL, P.; DAVID, R.; KLEIN, J. P.; VILLERMAUX, J. Crystallization and precipitation engineering – I. An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 1, p. 59-67, 1988.

MARCONDES, P. T. dos S. **Manejo da produção da lima ácida 'Tahiti' com reguladores de crescimento e derriça**. 1991. 52 f. Dissertação (Mestrado em Fruticultura Tropical) – Universidade Federal da Bahia, Cruz das Almas, 1992.

MARISON, I. W. Citric acid production. In: SCRAGG, A. **Biotechnology for engineers biological systems in technological processes**. 1. ed. England: Ellis Harwood Limited, 1988. p 232-334.

MARTINS, R. S. **Modelagem de transportador vibratório linear**. 2001. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

MERSMANN, A. **Crystallization technology handbook**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 832 p.

MERSMANN, A.; KIND, M. Modeling of chemical process equipment. The design of crystallizers. **International Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, 1989.

MONSELISE, S. P. Citrus. In: ___. **CRC-handbook of fruit set and development**. Florida: CRC Press, 1986. p. 87-108.

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

MOYERS Jr., C. G.; ROUSSEAU, R. W. **Crystallization operation**. In: ROUSSEAU, R. W. Handbook of separation process technology, Atlanta: John Wiley and Sons, p. 578-643, 1987.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 594 p.

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

NÝVLT, J.; SÖHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. **The kinetics of industrial crystallization**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985. 350 p.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar/IPT, 2001. 160 p.

PASSOS, O. S.; COELHO, Y. S.; CUNHA SOBRINHO, A. P. da. Variedade copa e porta-enxertos de citros. In: ENCONTRO NACIONAL DE CITRICULTURA, 4, Aracaju, 1977. **Anais**... Aracaju, Sociedade Brasileira Fruticultura, 1977. p. 21-41.

PAVLOV, K. A.; DMITREVSKII, B. A. Influence of crystallization conditions in production of citric acid on the properties of forming calcium sulfate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 9, p. 1408-1413, 2003.

PEREIRA, A. G. **Cristalização de sacarose em leito vibro-jorrado**. 1997. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1997.

PERLBERG, A.; LORENZ, H.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Crystal growth kinetics via isothermal seeded batch crystallization: evaluation of measurement techniques and application to mandelic acid in water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. 1012-1020, 2005.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

POULIQUEN, O.; NICOLAS, M.; WEIDMAN, P. D. Crystallization of non-brownian spheres under horizontal shaking. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 19, p. 3640-3643, 1997.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of particulate process. Analysis and techniques of continuous crystallization**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1988. 369 p.

RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Processes**. New York: Academic Press, 1971.

RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R. Model identification and control of solution crystallization process: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 7, p. 1275-1296, 1993.

SFREDO, M. A. **Estudo da dispersão na secagem de frutos de café em secador de bandejas vibradas**. 2006. 319 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SHISHIKURA, A.; KANAMORI, K.; TAKAHASHI, H.; KINBARA, H. Separation and purification of organics acids by gas antisolvent crystallization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 9, p. 1993-1997, 1994.

SHULER, M. L.; KARGI, F. **Bioprocess engineering – Basic Concepts**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc., 2002. 553 p.

SOUZA, E. de S. 2005. Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Limão. Disponível em: < **http://www.abpel.org.br/new5.htm**>. Acesso em 08 dez 2008.

STÅHL, M.; ÅSLUND, B.; RASMUSON, Å. C. Aging of reaction-crystallized benzoic acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 21, p. 6694-6702, 2004.

STRAßBURGER, G.; REHBERG, I. Crystallization in a horizontally vibrated monolayer of spheres. **Physical Review E**, v. 62, n. 2, p. 2517-2520, 2000.

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

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA. 6. ed. New York: Columbia University Press, 2001-07. Disponível em: <**http://www.bartleby.com/65/co/ColumbU.html**> Acesso em 08 dez 2008.

THOMSON, W. T.; DAHLEH, M. D. **Theory of vibration with applications**. 5. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1998. 524 p.

TONG, L. F.; SHEN, Y.; ZHENG, Q.; SHANGGUAN, Y. G. A novel approach for observing morphology of polypropylene under ultrasonic vibration by SALS. **Chinese Chemical Letters**, v. 15, n. 7, p. 841-844, 2004.

UEDA, M.; HOROKAWA, N.; HARANO, Y.; MORITOKI, M.; OHGAKI, K. Change in microstructure of an aqueous citric solution under crystallization. **Journal of Crystal Growth**, v. 156, p. 261-266, 1995.

ULLMAN. **Encyclopädie der technischen chemie**. v. 13, 3. ed. Munich: Urban & Schwarzenberg, 1962. 88 p.

WALKER, W. H.; LEWIS, W. K.; McADAMS, W. H. **Principles of Chemical Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1923.

WANG, K.; ZHOU, C. The effects of melt vibration blending on the subsequent crystallization and melting behavior of polypropylene/ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 12. p. 2249-2258, 2001.

WIKIPÉDIA. 2008. A enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_c%C3%ADtrico> Acesso em 08 dez 2008.

ZHENG, Q.; SHANGGUAN, Y.; TONG, L.; PENG, M. Effect of vibration on crystal morphology and structure of isotactic polypropylene in nonisothermal crystallization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 5, p. 2187-2195, 2004.

APÊNDICE A

DIMENSÕES DOS CRISTALIZADORES

No Apêndice A estão todos os equipamentos usados na cristalização do ácido cítrico com suas dimensões no Sistema Internacional (SI) de unidades. A Figura A.1 apresenta uma foto cotada da vista superior do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

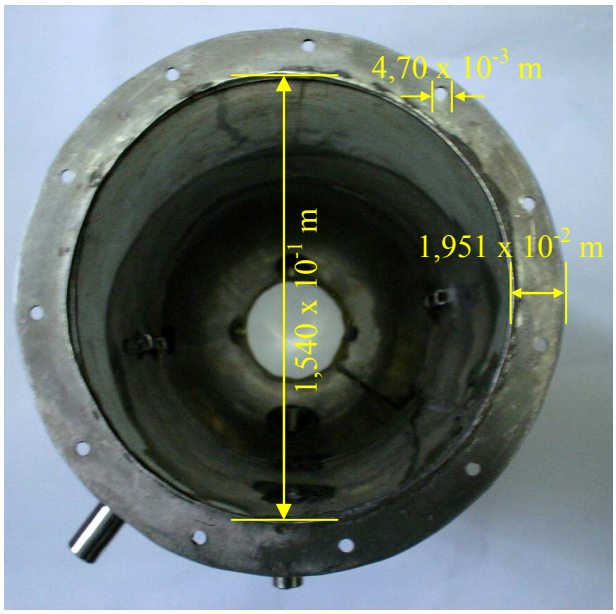


Figura A.1 – Vista superior do cristalizado tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

A Figura A.2 mostra a parte inferior cotada do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

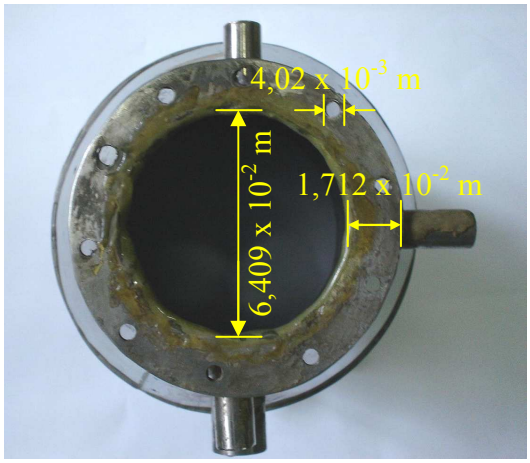


Figura A.2 – Vista inferior do cristalizado tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

A Figura A.3 apresenta uma vista frontal cotada do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

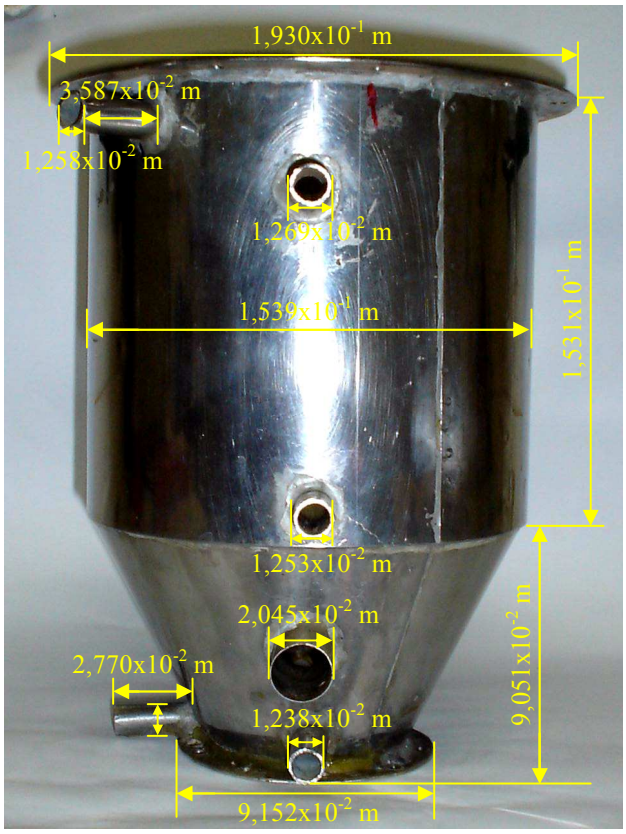


Figura A.3 – Vista frontal do cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica.

A Figura A.4 apresenta uma foto cotada da vista superior do cristalizador tronco-cônico.

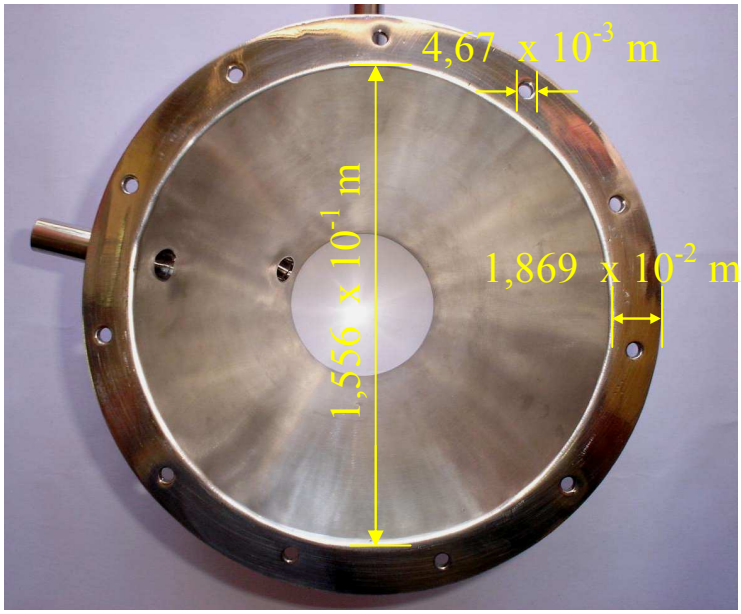


Figura A.4 – Vista superior do cristalizado tronco-cônico.

A Figura A.5 apresenta uma vista frontal cotada do cristalizador tronco-cônico.

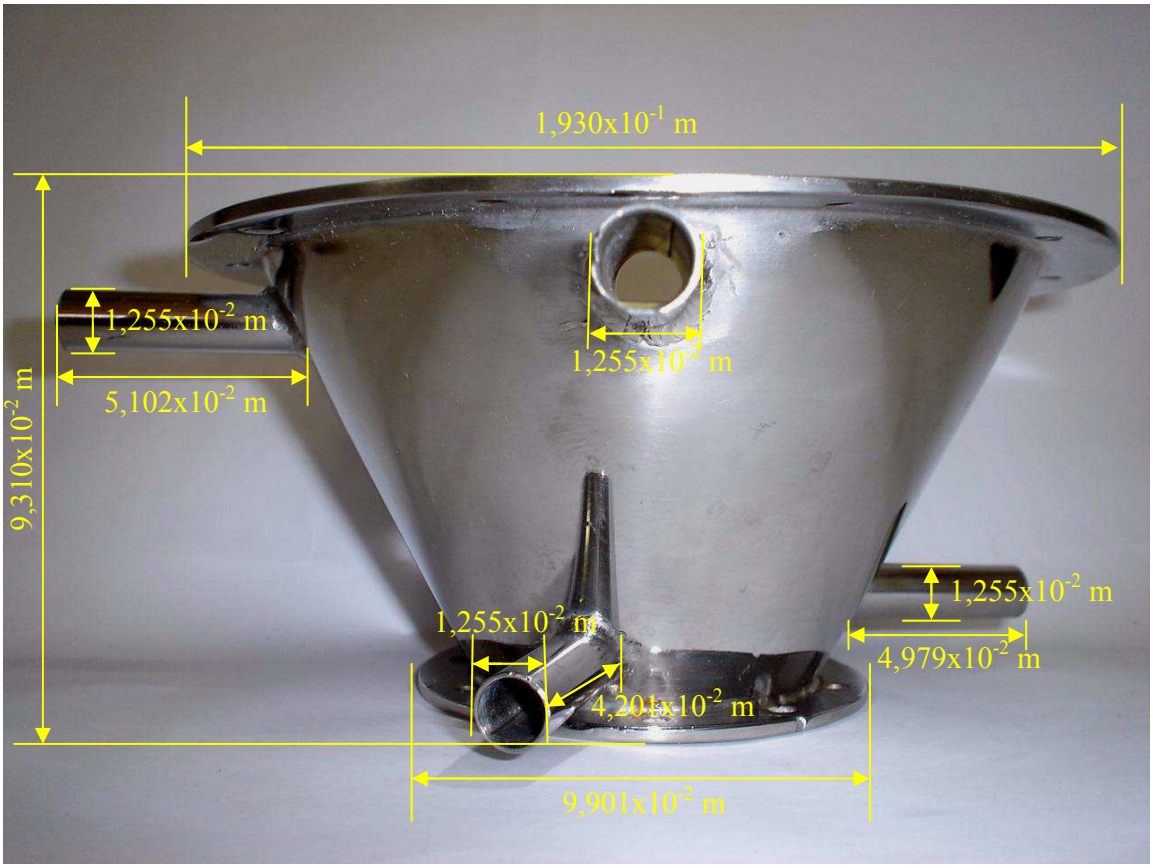


Figura A.5 – Vista frontal do cristalizador tronco-cônico.

A Figura A.6 mostra a parte inferior cotada do cristalizador tronco-cônico.

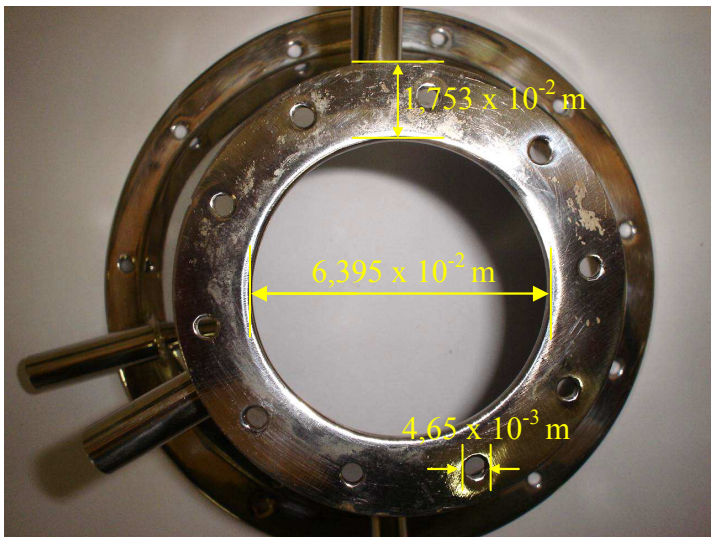


Figura A.6 – Vista inferior do cristalizado tronco-cônico.

A Figura A.7 mostra o agitador cotado com dois discos perfurados usado no cristalizador tronco-cônico. No cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica foram usado quatro discos perfurados de tamanho superiores ao apresentado nesta figura.

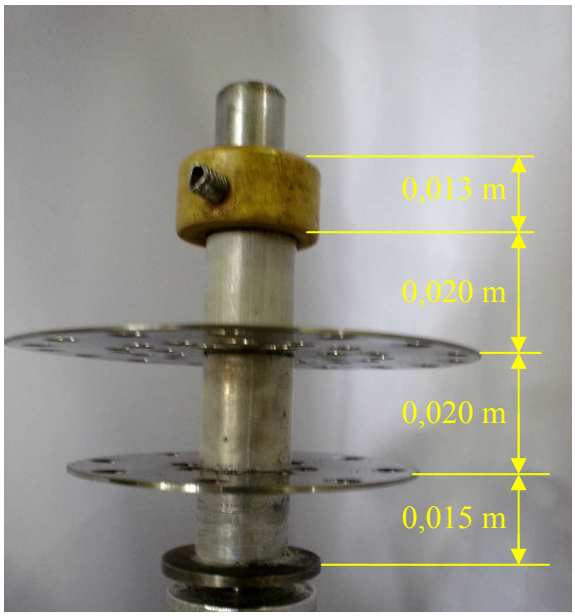


Figura A.7 – Agitador com dois discos perfurados.

A Figura A.8 apresenta a tampa de acrílico cotada usada para vedar os vasos de cristalização usados neste trabalho. Nesta tampa existem dois pontos de amostragens onde foram usadas rolhas que possuíam anéis de vedação.

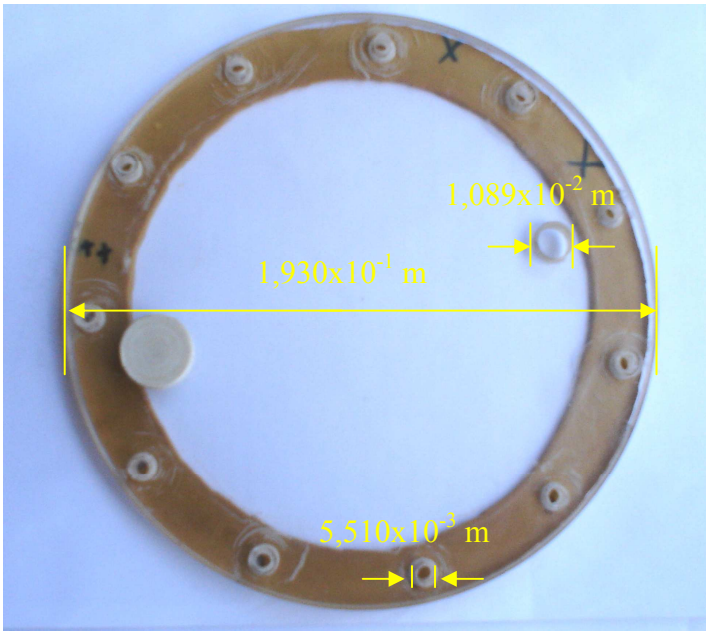


Figura A.8 – Tampa do cristalizador.

Na Figura A.9 estão os discos cotados que constituíram os dois agitadores usados neste trabalho. O agitador com quatro discos (discos 1 ao 4) foi usado no cristalizador tronco-cônico seguido de uma parte cilíndrica, já o agitador com dois discos (discos 3 e 4) foi utilizado no cristalizador tronco-cônico.

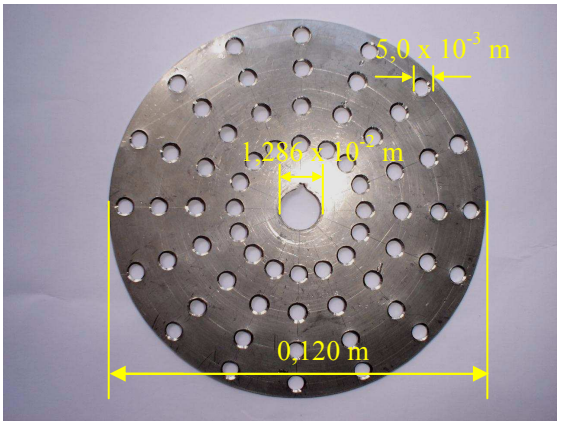


Figura A.9a – Disco perfurado 1.

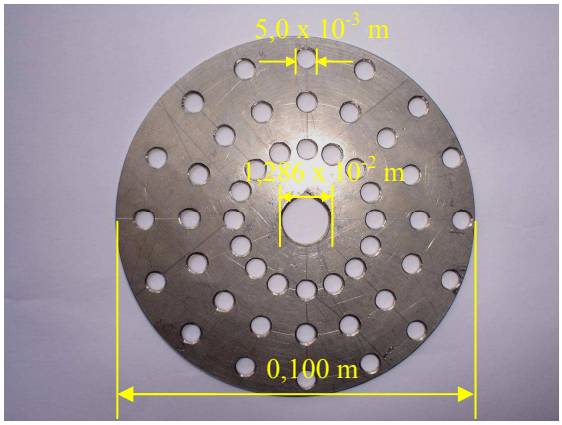


Figura A.9b – Disco perfurado 2.

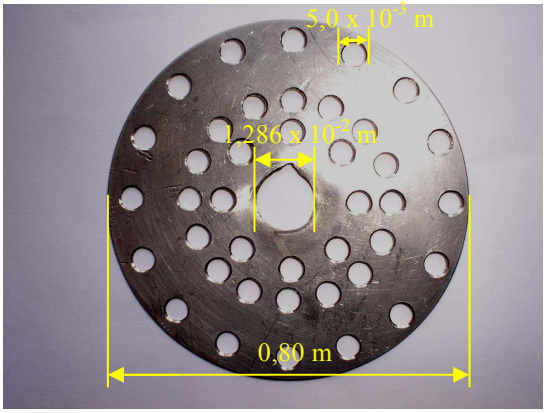


Figura A.9c – Disco perfurado 3.

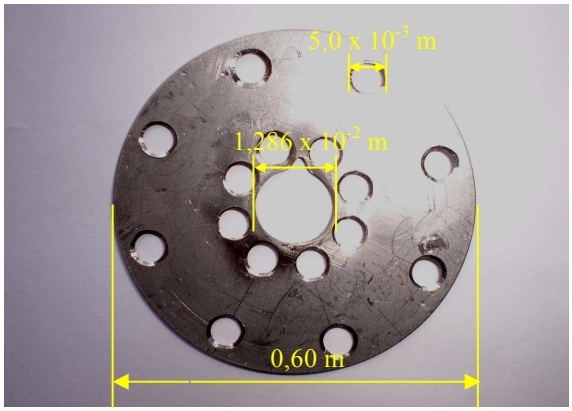


Figura A.9d – Disco perfurado 4.

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Com o objetivo de determinar as equações de calibração, para os termopares usados nas reações e no processo de cristalização, além de calibrar o termômetro padrão do laboratório de cristalização foi montado um aparato laboratorial conforme a Figura B.1.



Figura B.1 – Aparato experimental de calibração dos termopares. (1) – indicador de temperatura Every Control; (2) – indicador de temperatura Jotta / PJ-LH; (3) – banho termostatizado; (4) – termômetro de mercúrio; (5) – termopar FK 100A / C3V001; (6) – termopar Ecil / TT-2; (7) – lupa; (8) – tampa de isopor.

O aparato consistiu em colocar $1{,}1\times10^{-2}$ m^3 de água destilada e deionizada em um banho termostatizado da marca Nova Ética Produtos e Equipamentos Científicos Ltda modelo com controlador de temperatura e termorresistência Pt 100 da marca Contemp e nº de série 31195 ambos aferidos e usados neste trabalho como temperatura padrão.

O sensor de temperatura acoplado ao indicador da marca Every Control do tipo FK 100A C3V001 com variação de temperatura de 0,1°C, o termopar da marca Ecil, modelo TT-2 acoplado a um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ-LH com resolução de 0,1°C e o termômetro da Incoterm modelo 5097 escala de –10 a +100°C com variação decimal de 0,1°C do laboratório de cristalização foram introduzidos em uma extensão de 3,0 cm no interior da água presente no banho termostatizado. O banho teve seu volume útil completado com água a fim de que a transmissão de calor entre o líquido de recirculação (água) e os termopares ocorresse. Após ajuste do *set point* do banho, esperou-se a estabilização da temperatura para iniciar a obtenção dos dados que são apresentados nas Tabelas a seguir.

Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas dezoito temperaturas diferentes com uma variação de 5,0°C e para cada temperatura foram tomados 11 pontos. Foram anotadas as temperaturas no processo de aquecimento (ida) e no processo de resfriamento (volta) do banho termostatizado. As médias destes pontos foram obtidas e, então, fez-se a regressão linear das trinta e seis temperaturas médias sendo as variáveis termopar do banho (temperatura padrão), termômetro de mercúrio, termopar Ecill TT-2 (temperatura do canal 10) e termopar FK 100A. Neste trabalho, adotou-se o seguinte tratamento estatístico: as médias foram calculadas com duas casas decimais, já a utilização das equações de calibração encontradas fornecem valores com uma casa decimal. Não faz sentido físico calibrar os termopares usando um termômetro padrão com variação 0,1°C e obter uma temperatura lida com duas ou mais casas decimais.

Nas Tabelas a seguir, pode-se observar as seguintes grandezas:

t : tempo da leitura (min);

T_{tp} : temperatura do termopar padrão, termopar do banho termostatizado (°C);

$T_{termômetro}$: temperatura registrada no termômetro de mercúrio (°C);

$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$: temperatura do termopar Ecill TT-2 apresentada no indicador Jotta modelo PJ-LH (°C);

$T_{FK\ 100A}$: temperatura do termopar FK 100A lida no indicador Every Control (°C).

Tabela B.1 – Dados para a temperatura de 5,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	5,0	5,2	5,0	5,1
1	5,0	5,2	5,0	5,1
2	5,0	5,2	5,0	5,1
3	5,0	5,2	5,0	5,1
4	5,0	5,2	5,1	5,1
5	5,0	5,2	5,0	5,1
6	5,0	5,2	5,0	5,1
7	5,0	5,2	5,0	5,1
8	5,0	5,2	5,1	5,1
9	5,0	5,2	5,1	5,2
10	5,0	5,2	5,1	5,2
Somatório	55,0	57,2	55,4	56,3
Média	5,00	5,20	5,04	5,12
Menor Temperatura	5,0	5,2	5,0	5,1
Maior Temperatura	5,0	5,2	5,1	5,2
Variação da Temperatura	0,0	0,0	0,1	0,1
Variância	0,000000	0,000000	0,002525	0,001636
Desvio Padrão	0,000000	0,000000	0,050452	0,040452
Erro Padrão	0,000000	0,000000	0,015212	0,012197

Tabela B.2 – Dados para a temperatura de 10,0°C (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	10,0	10,2	10,1	10,1
1	9,9	10,1	10,1	10,1
2	9,9	10,1	10,0	10,1
3	10,0	10,1	10,1	10,1
4	10,0	10,2	10,2	10,1
5	10,0	10,2	10,2	10,2
6	10,0	10,2	10,2	10,2
7	10,0	10,2	10,2	10,2
8	10,0	10,2	10,2	10,2
9	10,0	10,2	10,2	10,2
10	10,0	10,2	10,2	10,2
Somatório	109,8	111,9	111,7	111,7
Média	9,98	10,17	10,15	10,15
Menor Temperatura	9,9	10,1	10,0	10,1
Maior Temperatura	10,0	10,2	10,2	10,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,2	0,1
Variância	0,001636	0,002182	0,004727	0,002727
Desvio Padrão	0,040452	0,046710	0,068755	0,052223
Erro Padrão	0,012197	0,014084	0,020730	0,015746

Tabela B.3 – Dados para a temperatura de 15,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	15,0	15,4	15,1	15,2
1	14,9	15,4	15,2	15,2
2	14,9	15,4	15,2	15,2
3	15,0	15,4	15,1	15,2
4	14,9	15,3	15,1	15,2
5	15,0	15,4	15,1	15,2
6	15,0	15,4	15,2	15,2
7	15,0	15,4	15,2	15,2
8	15,0	15,4	15,2	15,2
9	15,0	15,4	15,2	15,2
10	15,0	15,4	15,2	15,2
Somatório	164,7	169,3	166,8	167,2
Média	14,97	15,39	15,16	15,20
Menor Temperatura	14,9	15,3	15,1	15,2
Maior Temperatura	15,0	15,4	15,2	15,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,0
Variância	0,002182	0,000909	0,002545	0,000000
Desvio Padrão	0,046710	0,030151	0,050452	0,000000
Erro Padrão	0,014084	0,009091	0,015212	0,000000

Tabela B.4 – Dados para a temperatura de 20,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	20,0	20,4	20,1	20,2
1	20,0	20,4	20,1	20,2
2	20,0	20,4	20,1	20,2
3	20,0	20,4	20,1	20,2
4	20,0	20,4	20,1	20,2
5	20,0	20,4	20,1	20,2
6	20,0	20,4	20,1	20,2
7	20,0	20,4	20,1	20,3
8	20,1	20,5	20,2	20,3
9	20,0	20,5	20,1	20,2
10	20,0	20,5	20,1	20,2
Somatório	220,1	224,7	221,2	222,4
Média	20,01	20,43	20,11	20,22
Menor Temperatura	20,0	20,4	20,1	20,2
Maior Temperatura	20,1	20,5	20,2	20,3
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,000909	0,002182	0,000909	0,001636
Desvio Padrão	0,030151	0,046710	0,030151	0,040452
Erro Padrão	0,009091	0,014081	0,009091	0,012197

Tabela B.5 – Dados para a temperatura de 25,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	25,0	25,3	25,0	25,2
1	25,0	25,4	25,1	25,2
2	25,0	25,4	25,1	25,2
3	25,0	25,4	25,1	25,2
4	25,0	25,4	25,1	25,3
5	25,1	25,4	25,2	25,3
6	25,0	25,4	25,1	25,3
7	25,0	25,4	25,1	25,2
8	25,0	25,4	25,1	25,2
9	25,0	25,4	25,1	25,2
10	25,0	25,3	25,0	25,2
Somatório	275,1	279,2	276,0	277,5
Média	25,01	25,38	25,09	25,23
Menor Temperatura	25,0	25,3	25,0	25,2
Maior Temperatura	25,1	25,4	25,2	25,3
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000909	0,001636	0,002909	0,002182
Desvio Padrão	0,030151	0,040452	0,053936	0,046710
Erro Padrão	0,009091	0,012197	0,016262	0,014084

Tabela B.6 – Dados para a temperatura de 30,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	30,0	30,3	30,0	30,2
1	30,0	30,3	30,0	30,2
2	30,0	30,3	30,0	30,2
3	30,0	30,3	30,0	30,2
4	30,0	30,3	30,0	30,2
5	30,0	30,3	30,0	30,2
6	30,0	30,3	30,0	30,2
7	30,1	30,3	30,0	30,2
8	30,1	30,3	30,0	30,1
9	30,0	30,3	30,0	30,1
10	30,0	30,3	30,0	30,1
Somatório	330,2	333,3	330,0	331,9
Média	30,02	30,30	30,00	30,17
Menor Temperatura	30,0	30,3	30,0	30,1
Maior Temperatura	30,1	30,3	30,0	30,2
Variação da Temperatura	0,1	0,0	0,0	0,1
Variância	0,001636	0,000000	0,000000	0,002182
Desvio Padrão	0,040452	0,000000	0,000000	0,046710
Erro Padrão	0,012197	0,000000	0,000000	0,014084

Tabela B.7 – Dados para a temperatura de 35,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	35,0	35,2	35,0	35,1
1	35,0	35,3	35,0	35,1
2	35,0	35,3	35,0	35,2
3	35,1	35,3	35,1	35,2
4	35,0	35,3	35,0	35,2
5	35,0	35,3	35,0	35,2
6	35,0	35,3	35,0	35,1
7	35,0	35,3	35,0	35,1
8	35,0	35,3	35,0	35,1
9	35,0	35,3	35,0	35,1
10	35,0	35,3	35,0	35,1
Somatório	385,1	388,2	385,1	386,5
Média	35,01	35,29	35,01	35,14
Menor Temperatura	35,0	35,2	35,0	35,1
Maior Temperatura	35,1	35,3	35,1	35,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,000909	0,000909	0,000909	0,002545
Desvio Padrão	0,030151	0,030151	0,030151	0,050452
Erro Padrão	0,009091	0,009091	0,009091	0,015212

Tabela B.8 – Dados para a temperatura de 40,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	40,0	40,1	40,0	40,0
1	40,0	40,2	40,0	40,1
2	40,1	40,2	40,1	40,1
3	40,1	40,2	40,1	40,1
4	40,0	40,2	40,0	40,1
5	40,0	40,2	40,0	40,1
6	40,0	40,1	40,0	40,0
7	40,0	40,1	40,0	40,0
8	40,0	40,1	40,0	40,0
9	40,0	40,2	40,0	40,0
10	40,0	40,2	40,0	40,1
Somatório	440,2	441,8	440,2	440,6
Média	40,02	40,16	40,02	40,05
Menor Temperatura	40,0	40,1	40,0	40,0
Maior Temperatura	40,1	40,2	40,1	40,1
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,001636	0,002545	0,001636	0,002727
Desvio Padrão	0,040452	0,050452	0,040452	0,052223
Erro Padrão	0,012197	0,015212	0,012197	0,015746

Tabela B.9 – Dados para a temperatura de 45,0ºC (ida).

T (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	45,0	45,1	45,0	45,0
1	45,0	45,1	45,0	45,0
2	45,0	45,1	44,9	45,0
3	45,0	45,1	44,9	45,0
4	45,0	45,1	45,0	45,0
5	45,0	45,1	45,0	45,0
6	45,0	45,2	45,0	45,0
7	45,0	45,2	45,0	45,0
8	45,1	45,2	45,0	45,1
9	45,0	45,2	45,0	45,0
10	45,0	45,2	45,0	45,0
Somatório	495,1	496,6	494,8	495,1
Média	45,01	45,15	44,98	45,01
Menor Temperatura	45,0	45,1	44,9	45,0
Maior Temperatura	45,1	45,2	45,0	45,1
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,000909	0,002727	0,001636	0,000909
Desvio Padrão	0,030151	0,052223	0,040452	0,030151
Erro Padrão	0,009091	0,015746	0,012197	0,009091

Tabela B.10 – Dados para a temperatura de 50,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	50,0	50,1	50,0	50,1
1	50,0	50,1	50,0	50,2
2	50,1	50,1	50,0	50,2
3	50,0	50,1	50,0	50,2
4	50,0	50,1	50,0	50,2
5	50,0	50,1	50,0	50,2
6	50,0	50,1	49,9	50,1
7	50,0	50,1	49,9	50,0
8	49,9	50,0	49,9	50,0
9	50,0	50,1	49,9	50,0
10	50,0	50,1	49,9	50,0
Somatório	550,0	551,0	549,5	551,2
Média	50,00	50,09	49,95	50,11
Menor Temperatura	49,9	50,0	49,9	50,0
Maior Temperatura	50,1	50,1	50,0	50,2
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,1	0,2
Variância	0,002000	0,000909	0,002727	0,008909
Desvio Padrão	0,044721	0,030151	0,052223	0,094388
Erro Padrão	0,013484	0,009091	0,015746	0,028459

Tabela B.11 – Dados para a temperatura de 55,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	55,0	55,1	54,9	55,2
1	55,0	55,1	54,9	55,1
2	54,9	55,0	54,8	55,1
3	54,9	55,0	54,8	55,1
4	55,0	55,0	54,9	55,1
5	55,0	55,1	54,9	55,1
6	55,0	55,1	54,9	55,2
7	55,0	55,1	54,9	55,2
8	55,0	55,1	54,9	55,2
9	55,0	55,1	54,9	55,2
10	55,0	55,1	55,0	55,2
Somatório	604,8	605,8	603,8	606,7
Média	54,98	55,07	54,89	55,15
Menor Temperatura	54,9	55,0	54,8	55,1
Maior Temperatura	55,0	55,1	55,0	55,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,2	0,1
Variância	0,001636	0,002182	0,002909	0,002727
Desvio Padrão	0,040452	0,046710	0,053936	0,052223
Erro Padrão	0,012197	0,014084	0,016262	0,015746

Tabela B.12 – Dados para a temperatura de 60,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	60,0	59,9	59,7	59,7
1	60,0	59,9	59,7	59,6
2	60,0	59,9	59,7	59,6
3	60,0	59,9	59,7	59,7
4	60,0	59,9	59,7	59,7
5	60,0	59,9	59,7	59,7
6	60,0	59,9	59,8	59,7
7	60,0	60,0	59,8	59,7
8	60,0	59,9	59,7	59,7
9	60,0	59,9	59,7	59,7
10	60,0	59,9	59,6	59,7
Somatório	660,0	659,0	656,8	656,5
Média	60,00	59,91	59,71	59,68
Menor Temperatura	60,0	59,9	59,6	59,6
Maior Temperatura	60,0	60,0	59,8	59,7
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000000	0,000909	0,002909	0,001636
Desvio Padrão	0,000000	0,030151	0,053936	0,040452
Erro Padrão	0,000000	0,009091	0,016262	0,012197

Tabela B.13 – Dados para a temperatura de 65,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	65,0	64,8	64,7	64,8
1	65,0	64,9	64,7	64,8
2	65,0	64,9	64,7	64,8
3	65,0	64,9	64,7	64,8
4	65,0	64,9	64,8	64,8
5	65,0	64,8	64,6	64,8
6	65,0	64,8	64,7	64,8
7	65,0	64,8	64,7	64,8
8	65,0	64,9	64,7	64,8
9	65,0	64,9	64,7	64,8
10	65,0	64,9	64,7	64,8
Somatório	715,0	713,5	711,7	712,8
Média	65,0	64,86	64,70	64,80
Menor Temperatura	65,0	64,8	64,6	64,8
Maior Temperatura	65,0	64,9	64,8	64,8
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,0
Variância	0,000000	0,002545	0,002000	0,000000
Desvio Padrão	0,000000	0,050452	0,044721	0,000000
Erro Padrão	0,000000	0,015212	0,013484	0,000000

Tabela B.14 – Dados para a temperatura de 70,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	70,0	69,7	69,7	69,7
1	70,0	69,7	69,8	69,8
2	70,0	69,7	69,7	69,7
3	70,0	69,7	69,8	69,7
4	70,0	69,7	69,7	69,8
5	70,0	69,7	69,7	69,8
6	70,0	69,6	69,6	69,7
7	70,0	69,6	69,6	69,7
8	70,0	69,6	69,7	69,7
9	70,0	69,6	69,6	69,7
10	70,0	69,6	69,6	69,7
Somatório	770,0	766,2	766,5	767,0
Média	70,00	69,65	69,68	69,73
Menor Temperatura	70,0	69,6	69,6	69,7
Maior Temperatura	70,0	69,7	69,8	69,8
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000000	0,002727	0,005636	0,002182
Desvio Padrão	0,000000	0,052223	0,075076	0,046710
Erro Padrão	0,000000	0,015746	0,022636	0,014084

Tabela B.15 – Dados para a temperatura de 75,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	75,0	74,6	74,6	74,8
1	75,0	74,7	74,7	74,8
2	75,0	74,7	74,7	74,8
3	75,0	74,7	74,8	74,8
4	75,0	74,7	74,7	74,7
5	75,0	74,7	74,7	74,7
6	75,0	74,6	74,6	74,7
7	75,0	74,6	74,6	74,6
8	75,0	74,6	74,6	74,7
9	75,0	74,7	74,6	74,7
10	75,0	74,7	74,7	74,7
Somatório	825,0	821,3	821,3	822,0
Média	75,00	74,66	74,66	74,73
Menor Temperatura	75,0	74,6	74,6	74,6
Maior Temperatura	75,0	74,7	74,8	74,8
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,2
Variância	0,000000	0,002545	0,004545	0,004182
Desvio Padrão	0,000000	0,050452	0,067420	0,064667
Erro Padrão	0,000000	0,015212	0,020328	0,019498

Tabela B.16 – Dados para a temperatura de 80,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	80,0	79,7	79,8	79,7
1	80,0	79,7	79,8	79,7
2	80,0	79,6	79,8	79,7
3	80,0	79,6	79,8	79,6
4	79,9	79,6	79,7	79,6
5	80,0	79,6	79,6	79,6
6	80,0	79,6	79,7	79,7
7	80,0	79,6	79,7	79,7
8	80,0	79,7	79,7	79,7
9	80,0	79,7	79,8	79,7
10	80,0	79,7	79,7	79,7
Somatório	879,9	876,1	877,1	876,4
Média	79,99	79,65	79,74	79,67
Menor Temperatura	79,9	79,6	79,6	79,6
Maior Temperatura	80,0	79,7	79,8	79,7
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000909	0,002727	0,004545	0,002182
Desvio Padrão	0,030151	0,052223	0,067420	0,046710
Erro Padrão	0,009091	0,015746	0,020328	0,014084

Tabela B.17 – Dados para a temperatura de 85,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	85,0	84,6	85,2	84,9
1	85,0	84,6	85,2	84,9
2	85,0	84,6	85,2	84,8
3	85,0	84,6	85,3	84,9
4	85,0	84,6	85,3	84,9
5	85,0	84,6	85,2	84,8
6	85,0	84,6	85,2	84,9
7	85,0	84,6	85,2	84,8
8	85,0	84,6	85,2	84,8
9	85,0	84,6	85,2	84,8
10	85,0	84,6	85,2	84,8
Somatório	935,0	930,6	937,4	933,3
Média	85,00	84,60	85,22	84,85
Menor Temperatura	85,0	84,6	85,2	84,8
Maior Temperatura	85,0	84,6	85,3	84,9
Variação da Temperatura	0,0	0,0	0,1	0,1
Variância	0,000000	0,000000	0,001636	0,002727
Desvio Padrão	0,000000	0,000000	0,040452	0,052223
Erro Padrão	0,000000	0,000000	0,012197	0,015746

Tabela B.18 – Dados para a temperatura de 90,0ºC (ida).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	90,0	89,5	89,2	89,8
1	90,0	89,5	89,2	89,8
2	90,0	89,5	89,3	89,8
3	90,0	89,4	89,2	89,8
4	89,9	89,4	89,2	89,7
5	90,0	89,4	89,2	89,7
6	89,9	89,4	89,2	89,8
7	90,0	89,4	89,3	89,8
8	90,0	89,5	89,3	89,8
9	90,1	89,5	89,4	89,9
10	90,1	89,5	89,3	89,9
Somatório	990,0	984,0	981,8	987,8
Média	90,00	89,45	89,25	89,80
Menor Temperatura	89,9	89,4	89,2	89,7
Maior Temperatura	90,1	89,5	89,4	89,9
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,2	0,2
Variância	0,004000	0,002727	0,004727	0,004000
Desvio Padrão	0,063246	0,052223	0,068755	0,063246
Erro Padrão	0,019069	0,015746	0,020730	0,019069

Tabela B.19 – Dados para a temperatura de 90,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	90,0	89,5	89,2	89,9
1	90,0	89,5	89,2	89,9
2	90,0	89,5	89,2	89,8
3	89,9	89,4	89,1	89,7
4	89,9	89,4	89,1	89,7
5	89,9	89,4	89,1	89,7
6	90,0	89,5	89,2	89,8
7	90,1	89,5	89,3	89,8
8	90,1	89,5	89,3	89,8
9	90,0	89,5	89,2	89,8
10	90,0	89,4	89,2	89,8
Somatório	989,9	984,1	981,1	987,7
Média	89,99	89,46	89,19	89,79
Menor Temperatura	89,9	89,4	89,1	89,7
Maior Temperatura	90,1	89,5	89,3	89,9
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,2	0,2
Variância	0,004909	0,002545	0,004909	0,004909
Desvio Padrão	0,070065	0,050452	0,070065	0,070065
Erro Padrão	0,021125	0,015212	0,021125	0,021125

Tabela B.20 – Dados para a temperatura de 85,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	85,0	84,5	84,8	84,6
1	85,0	84,6	84,8	84,6
2	85,0	84,5	84,8	84,7
3	85,0	84,5	84,8	84,7
4	85,0	84,5	84,8	84,7
5	85,0	84,6	84,9	84,8
6	85,0	84,6	84,9	84,7
7	85,0	84,6	85,0	84,7
8	85,0	84,6	84,9	84,7
9	85,0	84,6	85,0	84,7
10	85,0	84,5	84,9	84,6
Somatório	935,0	930,1	933,6	931,5
Média	85,00	84,55	84,87	84,68
Menor Temperatura	85,0	84,5	84,8	84,6
Maior Temperatura	85,0	84,6	85,0	84,8
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,2
Variância	0,000000	0,002727	0,006182	0,003636
Desvio Padrão	0,000000	0,052223	0,078625	0,060302
Erro Padrão	0,000000	0,015746	0,023706	0,018172

Tabela B.21 – Dados para a temperatura de 80,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	80,0	79,6	79,7	79,5
1	80,0	79,7	79,7	79,5
2	80,0	79,7	79,8	79,6
3	80,0	79,7	79,8	79,6
4	80,0	79,7	79,8	79,6
5	80,0	79,7	79,8	79,6
6	80,0	79,7	79,9	79,6
7	80,0	79,7	79,8	79,6
8	80,0	79,7	79,9	79,6
9	80,0	79,7	79,9	79,6
10	80,0	79,7	79,9	79,6
Somatório	880,0	876,6	878,0	875,4
Média	80,00	79,69	79,82	79,58
Menor Temperatura	80,0	79,6	79,7	79,5
Maior Temperatura	80,0	79,7	79,9	79,6
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000000	0,000909	0,005636	0,001636
Desvio Padrão	0,000000	0,030151	0,075076	0,040452
Erro Padrão	0,000000	0,009091	0,022636	0,012197

Tabela B.22 – Dados para a temperatura de 75,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	75,0	74,6	74,6	74,8
1	75,0	74,6	74,6	74,8
2	75,0	74,7	74,5	74,8
3	75,0	74,7	74,6	74,8
4	75,0	74,7	74,5	74,8
5	75,0	74,7	74,5	74,8
6	75,0	74,6	74,4	74,8
7	75,0	74,6	74,5	74,8
8	75,0	74,7	74,6	74,8
9	75,0	74,6	74,5	74,8
10	75,0	74,6	74,5	74,8
Somatório	825,0	821,1	819,8	822,8
Média	75,00	74,65	74,53	74,80
Menor Temperatura	75,0	74,6	74,4	74,8
Maior Temperatura	75,0	74,7	74,6	74,8
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,0
Variância	0,000000	0,002727	0,004182	0,000000
Desvio Padrão	0,000000	0,052223	0,064667	0,000000
Erro Padrão	0,000000	0,015746	0,019498	0,000000

Tabela B.23 – Dados para a temperatura de 70,0ºC (volta).

T (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	70,0	69,7	69,6	69,8
1	70,0	69,7	69,6	69,8
2	70,1	69,7	69,6	69,9
3	70,0	69,7	69,7	70,0
4	70,0	69,7	69,7	70,0
5	70,0	69,7	69,7	69,9
6	70,0	69,7	69,7	69,9
7	70,0	69,7	69,7	69,9
8	70,0	69,7	69,7	69,9
9	70,0	69,7	69,7	69,9
10	70,0	69,7	69,7	69,9
Somatório	770,1	766,7	766,4	768,9
Média	70,01	69,70	69,67	69,90
Menor Temperatura	70,0	69,7	69,6	69,8
Maior Temperatura	70,1	69,7	69,7	70,0
Variação da Temperatura	0,1	0,0	0,1	0,2
Variância	0,000909	0,000000	0,002182	0,004000
Desvio Padrão	0,030151	0,000000	0,046710	0,063246
Erro Padrão	0,009091	0,000000	0,014084	0,019069

Tabela B.24 – Dados para a temperatura de 65,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	65,0	64,8	64,7	64,9
1	65,0	64,9	64,7	64,9
2	65,0	64,9	64,8	65,0
3	65,0	64,9	64,8	65,0
4	65,0	64,9	64,9	65,0
5	65,0	64,9	64,8	65,0
6	65,0	64,9	64,9	65,0
7	65,0	64,9	64,9	65,0
8	65,0	64,9	64,8	65,0
9	65,0	64,9	64,8	65,0
10	65,0	64,8	64,7	64,9
Somatório	715,0	713,7	712,8	714,7
Média	65,00	64,88	64,80	64,97
Menor Temperatura	65,0	64,8	64,7	64,9
Maior Temperatura	65,0	64,9	64,9	65,0
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000000	0,001636	0,006000	0,002182
Desvio Padrão	0,000000	0,040452	0,077460	0,046710
Erro Padrão	0,000000	0,012197	0,023355	0,014084

Tabela B.25 – Dados para a temperatura de 60,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	60,0	60,0	59,8	60,0
1	60,0	60,0	59,8	60,0
2	60,0	60,1	59,9	60,0
3	60,0	60,0	59,9	60,0
4	60,0	60,0	59,9	60,0
5	60,0	60,0	59,8	60,0
6	60,0	60,0	59,9	60,0
7	60,0	60,0	59,9	60,0
8	60,0	60,0	59,9	60,0
9	60,0	60,0	59,8	59,9
10	60,0	60,0	59,7	59,9
Somatório	660,0	660,1	658,3	659,8
Média	60,00	60,01	59,85	59,98
Menor Temperatura	60,0	60,0	59,7	59,9
Maior Temperatura	60,0	60,1	59,9	60,0
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000000	0,000909	0,004727	0,001636
Desvio Padrão	0,000000	0,030151	0,068755	0,040452
Erro Padrão	0,000000	0,009091	0,020730	0,012197

Tabela B.26 – Dados para a temperatura de 55,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	55,0	55,0	54,8	55,0
1	55,0	55,0	54,8	54,9
2	54,9	55,0	54,9	54,9
3	55,0	55,0	54,9	55,0
4	55,0	55,0	54,9	55,0
5	55,1	55,1	55,0	55,1
6	55,0	55,1	54,9	55,1
7	55,0	55,1	55,0	55,0
8	55,0	55,0	55,0	55,0
9	55,0	55,0	55,0	55,0
10	55,0	55,0	55,0	55,0
Somatório	605,0	605,3	604,2	605,0
Média	55,00	55,03	54,93	55,00
Menor Temperatura	54,9	55,0	54,8	54,9
Maior Temperatura	55,1	55,1	55,0	55,1
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,2	0,2
Variância	0,002000	0,002182	0,006182	0,004000
Desvio Padrão	0,044721	0,046710	0,078625	0,063246
Erro Padrão	0,013484	0,014084	0,023706	0,019069

Tabela B.27 – Dados para a temperatura de 50,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	50,0	50,0	49,7	49,8
1	50,0	50,1	49,8	49,8
2	50,0	50,1	49,9	49,8
3	50,1	50,1	49,9	49,9
4	50,0	50,1	49,9	49,9
5	50,0	50,1	49,9	49,8
6	50,0	50,0	49,8	49,8
7	50,0	50,0	49,8	49,8
8	50,0	50,0	49,8	49,8
9	50,0	50,0	49,8	49,7
10	50,0	50,0	49,8	49,8
Somatório	550,1	550,5	548,1	547,9
Média	50,01	50,05	49,83	49,81
Menor Temperatura	50,0	50,0	49,7	49,7
Maior Temperatura	50,1	50,1	49,9	49,9
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,2	0,2
Variância	0,000909	0,002727	0,004182	0,002909
Desvio Padrão	0,030151	0,052223	0,064667	0,053936
Erro Padrão	0,009091	0,015746	0,019498	0,016262

Tabela B.28 – Dados para a temperatura de 45,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	45,0	45,1	45,0	44,9
1	44,9	45,1	44,9	44,9
2	45,0	45,1	45,0	44,9
3	45,0	45,1	45,0	44,9
4	45,0	45,1	45,0	44,9
5	45,0	45,1	45,0	44,9
6	45,0	45,1	45,0	44,9
7	45,1	45,2	45,0	45,0
8	45,1	45,2	45,1	45,0
9	45,0	45,1	45,0	45,0
10	45,0	45,1	45,0	44,9
Somatório	495,1	496,3	495,0	494,2
Média	45,01	45,12	45,00	44,93
Menor Temperatura	44,9	45,1	44,9	44,9
Maior Temperatura	45,1	45,2	45,1	45,0
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,2	0,1
Variância	0,002909	0,001636	0,002000	0,002182
Desvio Padrão	0,053936	0,040452	0,044721	0,046710
Erro Padrão	0,016262	0,012197	0,013484	0,014084

Tabela B.29 – Dados para a temperatura de 40,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	40,0	40,2	40,1	40,0
1	40,0	40,2	40,1	40,0
2	39,9	40,1	40,0	40,0
3	40,0	40,2	40,1	40,0
4	40,0	40,2	40,1	40,0
5	40,0	40,2	40,2	40,0
6	40,0	40,2	40,1	40,0
7	40,1	40,2	40,2	40,1
8	40,1	40,3	40,2	40,1
9	40,0	40,2	40,1	40,0
10	40,0	40,2	40,1	40,0
Somatório	440,1	442,2	441,3	440,2
Média	40,01	40,20	40,12	40,02
Menor Temperatura	39,9	40,1	40,0	40,0
Maior Temperatura	40,1	40,3	40,2	40,1
Variação da Temperatura	0,2	0,2	0,2	0,1
Variância	0,002909	0,002000	0,003636	0,001636
Desvio Padrão	0,053936	0,044721	0,060302	0,040452
Erro Padrão	0,016262	0,013484	0,018182	0,012197

Tabela B.30 – Dados para a temperatura de 35,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	35,0	35,3	35,2	35,2
1	35,0	35,3	35,2	35,2
2	35,0	35,3	35,2	35,1
3	35,0	35,3	35,2	35,1
4	35,0	35,3	35,2	35,1
5	35,0	35,3	35,2	35,1
6	35,0	35,3	35,2	35,1
7	35,0	35,3	35,2	35,1
8	35,0	35,3	35,2	35,1
9	35,0	35,3	35,2	35,1
10	35,0	35,3	35,2	35,1
Somatório	385,0	388,3	387,2	386,3
Média	35,00	35,30	35,20	35,12
Menor Temperatura	35,0	35,3	35,2	35,1
Maior Temperatura	35,0	35,3	35,2	35,2
Variação da Temperatura	0,0	0,0	0,0	0,1
Variância	0,000000	0,000000	0,000000	0,001636
Desvio Padrão	0,000000	0,000000	0,000000	0,040452
Erro Padrão	0,000000	0,000000	0,000000	0,012197

Tabela B.31 – Dados para a temperatura de 30,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	30,0	30,3	30,1	30,2
1	30,0	30,3	30,1	30,2
2	29,9	30,3	30,1	30,1
3	30,0	30,3	30,1	30,1
4	30,0	30,3	30,1	30,2
5	30,0	30,3	30,1	30,2
6	30,0	30,4	30,2	30,2
7	30,1	30,4	30,2	30,2
8	30,0	30,4	30,2	30,2
9	30,0	30,3	30,2	30,2
10	30,0	30,3	30,2	30,2
Somatório	330,0	333,6	331,6	332,0
Média	30,00	30,33	30,15	30,18
Menor Temperatura	29,9	30,3	30,1	30,1
Maior Temperatura	30,1	30,4	30,2	30,2
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,1	0,1
Variância	0,002000	0,002182	0,002727	0,001636
Desvio Padrão	0,044721	0,046710	0,052223	0,040452
Erro Padrão	0,013484	0,014084	0,015746	0,012197

Tabela B.32 – Dados para a temperatura de 25,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	25,0	25,3	25,1	25,2
1	24,9	25,3	25,1	25,2
2	25,0	25,4	25,1	25,2
3	25,0	25,4	25,2	25,2
4	25,0	25,4	25,2	25,2
5	25,0	25,4	25,2	25,2
6	25,1	25,5	25,2	25,3
7	25,1	25,5	25,2	25,3
8	25,0	25,4	25,1	25,2
9	25,0	25,4	25,2	25,2
10	25,0	25,4	25,1	25,2
Somatório	275,1	279,4	276,7	277,4
Média	25,01	25,40	25,15	25,22
Menor Temperatura	24,9	25,3	25,1	25,2
Maior Temperatura	25,1	25,5	25,2	25,3
Variação da Temperatura	0,2	0,2	0,1	0,1
Variância	0,002909	0,004000	0,002727	0,001636
Desvio Padrão	0,053936	0,063246	0,052223	0,040452
Erro Padrão	0,016262	0,019069	0,015746	0,012197

Tabela B.33 – Dados para a temperatura de 20,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	20,0	20,5	20,1	20,3
1	20,0	20,5	20,1	20,2
2	20,0	20,4	20,1	20,2
3	19,9	20,4	20,1	20,2
4	20,0	20,4	20,1	20,2
5	20,0	20,5	20,1	20,2
6	20,0	20,5	20,1	20,2
7	20,0	20,5	20,1	20,2
8	20,0	20,5	20,2	20,2
9	20,0	20,5	20,1	20,3
10	20,0	20,5	20,1	20,3
Somatório	219,9	225,2	221,2	222,5
Média	19,99	20,47	20,11	20,23
Menor Temperatura	19,9	20,4	20,1	20,2
Maior Temperatura	20,0	20,5	20,2	20,3
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,000909	0,002182	0,000909	0,002182
Desvio Padrão	0,030151	0,046710	0,030151	0,046710
Erro Padrão	0,009091	0,014084	0,009091	0,014084

Tabela B.34 – Dados para a temperatura de 15,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	15,0	15,4	15,1	15,2
1	15,1	15,5	15,1	15,3
2	15,0	15,4	15,1	15,2
3	15,0	15,4	15,1	15,2
4	15,0	15,4	15,1	15,2
5	15,0	15,4	15,1	15,2
6	15,0	15,4	15,1	15,2
7	15,0	15,3	15,1	15,2
8	15,0	15,3	15,1	15,2
9	15,0	15,4	15,1	15,2
10	15,0	15,4	15,1	15,2
Somatório	165,1	169,3	166,1	167,3
Média	15,01	15,39	15,10	15,21
Menor Temperatura	15,0	15,3	15,1	15,2
Maior Temperatura	15,1	15,5	15,1	15,3
Variação da Temperatura	0,1	0,2	0,0	0,1
Variância	0,000909	0,002909	0,000000	0,000909
Desvio Padrão	0,030151	0,053936	0,000000	0,030151
Erro Padrão	0,009091	0,016262	0,000000	0,009091

Tabela B.35 – Dados para a temperatura de 10,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	10,0	10,2	10,1	10,2
1	10,0	10,1	10,0	10,1
2	9,9	10,1	10,0	10,1
3	10,0	10,1	10,0	10,1
4	10,0	10,2	10,0	10,1
5	10,0	10,2	10,0	10,1
6	10,0	10,2	10,0	10,1
7	10,0	10,2	10,0	10,2
8	10,0	10,2	10,1	10,2
9	10,0	10,2	10,1	10,2
10	10,0	10,2	10,1	10,2
Somatório	109,9	111,9	110,4	111,6
Média	9,99	10,17	10,04	10,15
Menor Temperatura	9,9	10,1	10,0	10,1
Maior Temperatura	10,0	10,2	10,1	10,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,000909	0,002182	0,002545	0,002727
Desvio Padrão	0,030151	0,046710	0,050452	0,052223
Erro Padrão	0,009091	0,014084	0,015212	0,015746

Tabela B.36 – Dados para a temperatura de 5,0ºC (volta).

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT\text{-}2}$ (°C)	$T_{FK\ 100A}$ (°C)
0	5,0	5,2	5,0	5,1
1	4,9	5,1	5,0	5,1
2	4,9	5,1	5,0	5,1
3	5,0	5,2	5,0	5,1
4	5,0	5,2	5,0	5,1
5	5,0	5,2	5,1	5,2
6	5,0	5,2	5,1	5,2
7	5,0	5,2	5,1	5,2
8	5,0	5,2	5,1	5,2
9	5,0	5,2	5,1	5,2
10	5,0	5,2	5,1	5,2
Somatório	54,8	57,0	55,6	56,7
Média	4,98	5,18	5,05	5,15
Menor Temperatura	4,9	5,1	5,0	5,1
Maior Temperatura	5,0	5,2	5,1	5,2
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1	0,1
Variância	0,001636	0,001636	0,002727	0,002727
Desvio Padrão	0,040452	0,040452	0,052223	0,052223
Erro Padrão	0,012197	0,012197	0,015746	0,015746

A Tabela B.37 apresenta os valores médios de temperatura obtidos após a coleta de dados experimentais para obter as equações de calibração dos termopares

Tabela B.37 – Médias dos dados para as equações de calibração.

Trajeto	$\overline{T}_{tp}$ (°C)	$\overline{T}_{termômetro}$ (°C)	$\overline{T}_{Ecill\ TT-2}$ (°C)	$\overline{T}_{FK\,100\,A}$ (°C)
ida	5,00	5,20	5,04	5,12
volta	4,98	5,18	5,05	5,15
ida	9,98	10,17	10,15	10,15
volta	9,99	10,17	10,04	10,15
ida	14,97	15,39	15,16	15,20
volta	15,01	15,39	15,10	15,21
ida	20,01	20,43	20,11	20,22
volta	19,99	20,47	20,11	20,23
ida	25,01	25,38	25,09	25,23
volta	25,01	25,40	25,15	25,22
ida	30,02	30,30	30,00	30,17
volta	30,00	30,33	30,15	30,18
ida	35,01	35,29	35,01	35,14
volta	35,00	35,30	35,20	35,12
ida	40,02	40,16	40,02	40,05
volta	40,01	40,20	40,12	40,02
ida	45,01	45,15	44,98	45,01
volta	45,01	45,12	45,00	44,93
ida	50,00	50,09	49,95	50,11
volta	50,01	50,05	49,83	49,81
ida	54,98	55,07	54,89	55,15
volta	55,00	55,03	54,93	55,00
ida	60,00	59,91	59,71	59,68
volta	60,00	60,01	59,85	59,98
ida	65,0	64,86	64,70	64,80
volta	65,00	64,88	64,80	64,97
ida	70,00	69,65	69,68	69,73
volta	70,01	69,70	69,67	69,90
ida	75,00	74,66	74,66	74,73
volta	75,00	74,65	74,53	74,80
ida	79,99	79,65	79,74	79,67
volta	80,00	79,69	79,82	79,58
ida	85,00	84,60	85,22	84,85
volta	85,00	84,55	84,87	84,68
ida	90,00	89,45	89,25	89,80
volta	89,99	89,46	89,19	89,79

A Figura B.2 apresenta a curva de calibração do termômetro de mercúrio do laboratório de cristalização.

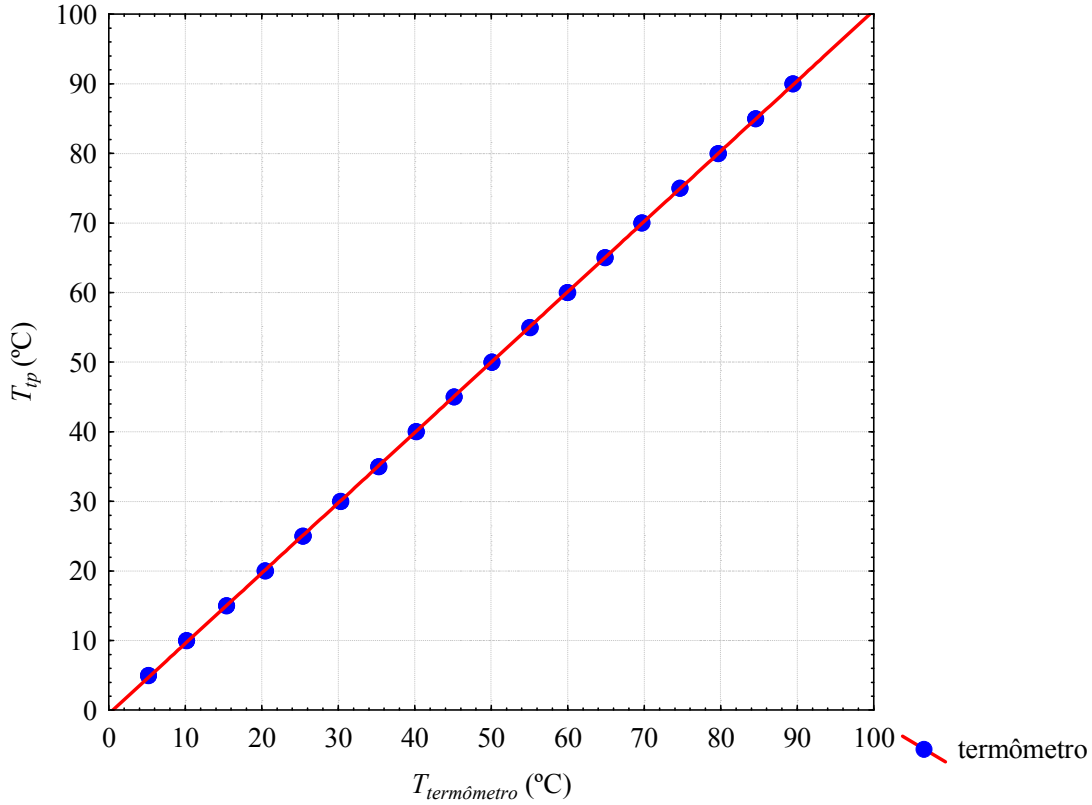


Figura B. 2 – Curva de calibração do termômetro de mercúrio.

A Equação B.1 apresenta a curva de calibração do termômetro de mercúrio. No ajuste dos dados experimentais, obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) igual a 1,0000.

$$T_{tp} = -0,5353 + 1,0107 T_{termometro} \qquad \text{(B.1)}$$

sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do termopar aferido do banho termostatizado (ºC);

$T_{termometro}$ a temperatura lida no termômetro de mercúrio da Incoterm (ºC).

Este termômetro de mercúrio foi calibrado com o objetivo de se ter no laboratório um termômetro aferido para pesquisas futuras.

A Figura B.3 mostra a curva de calibração obtida para o termopar Ecill TT-2, ou seja, o termopar usado no vaso cônico de cristalização.

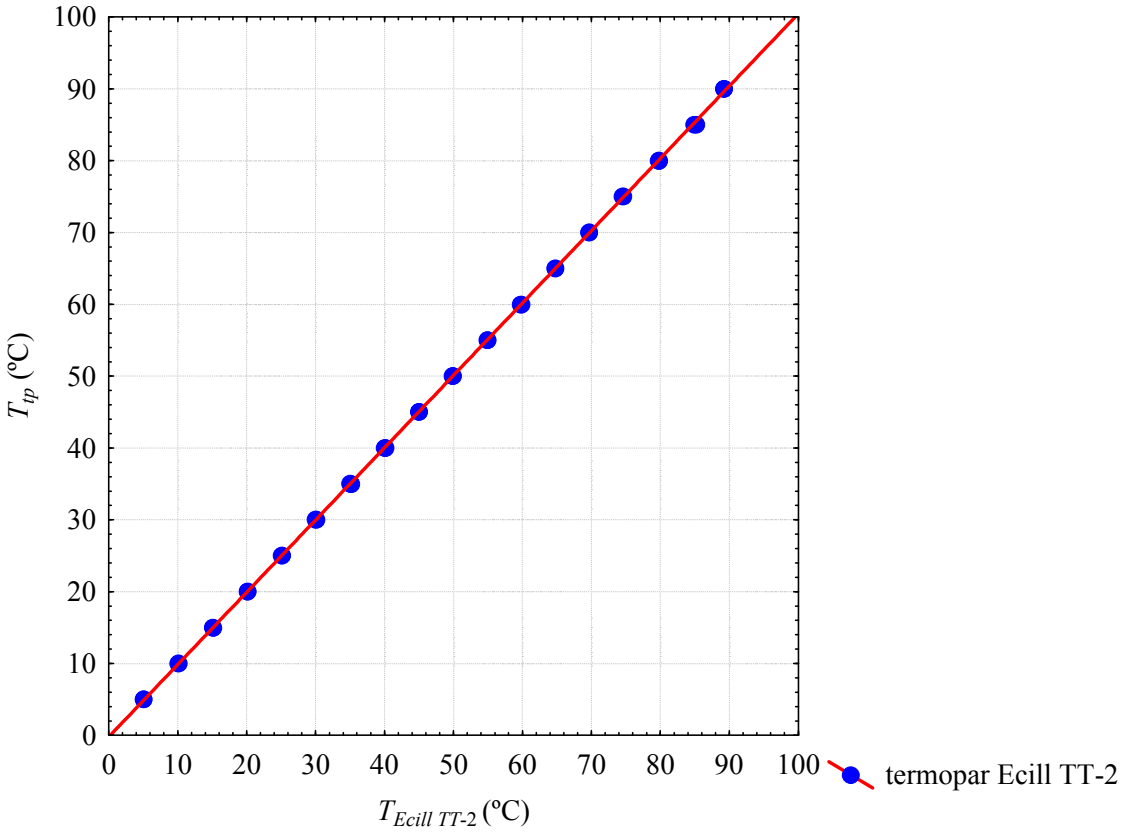


Figura B. 3 – Curva de calibração do termopar Ecill TT-2.

A Equação B.2 fornece a equação de calibração do termopar Ecill TT-2. Este ajuste forneceu um coeficiente de correlação (R^2) igual a 1,0000.

$$T_{tp} = -0,2395 + 1,0069 T_{Ecill\ TT\,2} \qquad \text{(B.2)}$$

onde:

T_{tp} é a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do termopar aferido do banho termostatizado (ºC);

$T_{Ecill\ TT-2}$ é a temperatura do termopar Ecill TT-2 lida no indicador de temperatura Jotta modelo PJ-LH, ou seja, a temperatura do cristalizador .

A curva de calibração do termopar FK 100A foi apresentada na Figura B.4.

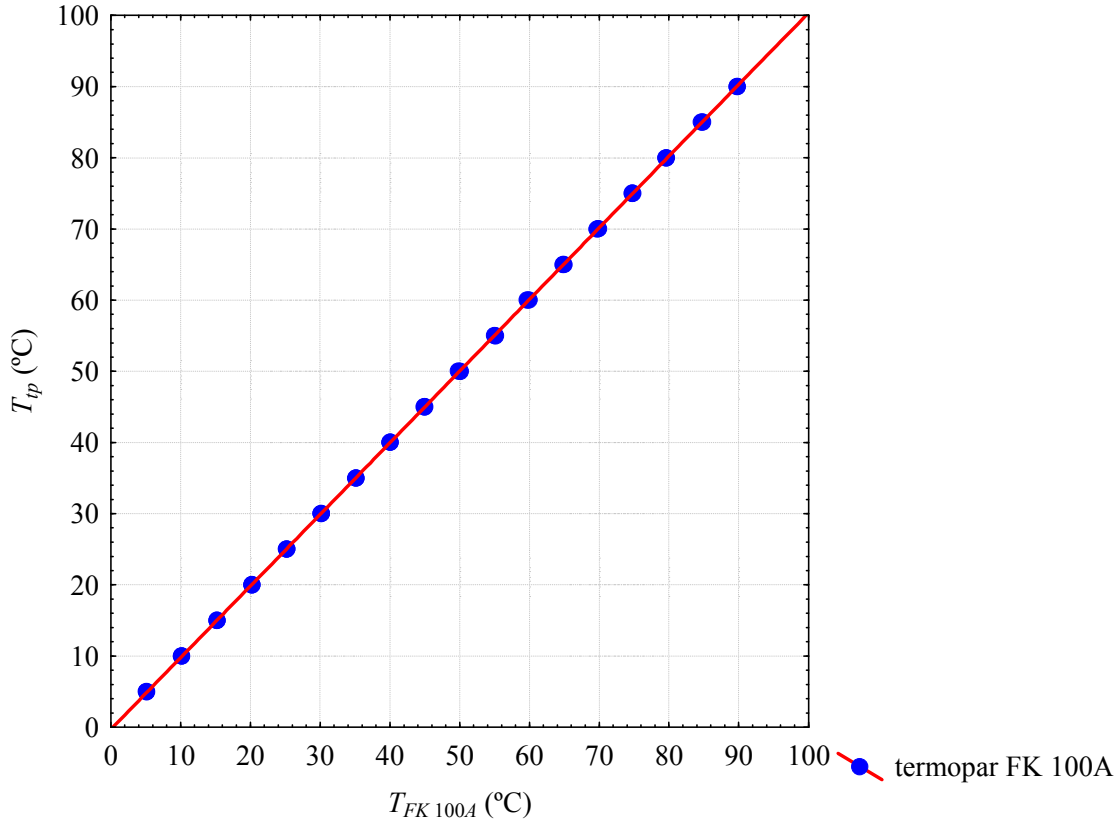


Figura B.4 – Curva de calibração do termopar FK 100A.

A Equação B.3 apresenta a equação de calibração do termopar FK 100A. O ajuste dos dados experimentais de temperatura para este termopar forneceu um coeficiente de correlação (R^2) igual a 1,0000.

$$T_{tp} = -0,2959 + 1,0065 T_{FK\ 100A} \qquad \text{(B.3)}$$

sendo que:

T_{tp} é a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do termopar aferido do banho termostatizado (ºC);

$T_{FK\ 100A}$ é a temperatura do termopar FK 100A lida no indicador de temperatura Every Control, ou seja, a temperatura do vaso de reação usado na precipitação do citrato de cálcio e na reconstituição do ácido cítrico.

APÊNDICE C

MASSA DOS CRISTAIS

No Apêndice C estão as massas dos cristais de todos os experimentos realizados neste trabalho. Todos os cristais quantificados foram obtidos através de amostragens quarteadas. Ao mensurar a massa de cada cristal foi usada uma balança analítica de precisão ± 0,0001 g da marca Adam Equipment, modelo ADA 210/L.

Tabela C.1 – Massa cristais para $\Gamma = 0,059$; $S = 1,07$ e $N = 1000$.

$\times 10^6$ (kg)				
3,2	4,4	4,2	3,3	3,2
3,1	4,1	3,2	3,6	3,1
2,4	3,6	3,0	3,9	2,6
2,3	3,3	4,3	2,7	2,8
3,9	3,8	3,3	2,5	3,9
3,6	3,0	3,7	2,6	3,8
3,6	2,9	3,9	3,2	2,5
3,5	3,2	4,1	2,6	
3,4	4,8	2,7	2,4	

Tabela C.2 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,353$; $S = 1,07$ e $N = 1000$.

$\times 10^6$ (kg)				
4,8	5,0	3,7	2,5	3,8
2,8	4,8	3,9	2,8	3,1
6,3	3,3	3,6	2,5	3,7
5,0	7,5	3,1	3,2	3,2
5,4	4,5	3,5	3,6	3,5
6,4	4,6	3,5	4,2	
3,5	5,6	3,8	2,7	
3,1	4,0	2,6	3,2	
2,4	3,5	2,7	3,8	

Tabela C.3 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 0,5$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	1,9	2,8	2,3	2,7
2,8	2,8	2,6	2,6	2,3
3,0	3,3	2,5	2,2	2,5
1,9	3,0	2,7	2,5	2,9
3,4	2,6	3,1	2,1	2,7
2,6	2,3	2,5	2,3	2,1
2,7	2,4	2,4	2,5	2,2
3,1	2,3	2,2	2,0	1,9
2,9	2,2	3,1	1,9	2,4
3,3	2,9	2,0	2,5	2,3
1,9	2,5	2,2	2,6	2,2
2,5	3,0	2,0	2,5	

Tabela C.4 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 1,0$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
4,5	4,2	3,4	3,6	2,7
3,1	4,1	3,5	2,9	3,1
3,4	3,1	3,7	2,8	3,4
4,1	4,1	3,2	3,7	2,5
3,2	3,1	3,5	2,7	3,1
3,7	4,2	3,6	2,9	3,2
3,4	3,3	3,0	3,4	4,0
3,7	3,5	3,3	2,9	3,0
3,4	4,5	3,8	2,7	3,4
4,3	3,3	4,4	2,8	3,7
3,3	4,3	3,7	2,9	4,2
3,5	3,0	3,4	3,0	

Tabela C.5 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 1,5$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
5,1	4,8	4,7	3,9	3,0
3,4	4,7	4,4	4,5	4,0
4,9	3,6	4,6	3,9	4,8
4,9	3,6	5,2	4,0	3,6
4,5	4,4	4,8	3,6	4,2
4,2	4,0	5,2	4,3	4,0
3,6	5,0	5,5	4,8	3,6
4,0	4,2	3,6	4,2	5,0
4,8	4,1	5,0	4,9	4,0
4,4	4,9	5,7	4,0	4,8
2,9	3,5	4,3	5,5	
5,2	5,2	4,0	4,2	

Tabela C.6 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 2,0$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
3,8	4,5	4,6	4,3	3,7
4,1	4,8	4,5	4,9	4,4
4,6	4,8	4,0	4,3	3,8
4,1	4,3	4,8	4,0	4,0
5,0	4,0	5,1	3,8	4,6
4,5	5,3	4,6	3,7	3,8
4,6	4,5	5,4	5,3	4,2
5,3	5,4	4,3	4,9	
4,7	5,0	5,1	4,3	

Tabela C.7 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 2,5$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
2,8	3,9	3,8	5,0	3,9
4,7	4,3	3,5	5,0	3,5
5,0	3,7	4,1	3,2	3,7
4,6	3,9	4,3	3,8	3,6
4,1	3,1	4,5	4,3	3,2
3,8	3,4	4,0	4,5	3,6
4,8	4,4	4,5	4,5	4,7
3,6	3,6	3,8	4,6	4,8
3,7	3,9	3,2	3,7	3,3
4,7	3,7	3,1	3,9	3,8
4,6	3,6	2,4	4,6	3,6
3,6	4,0	3,6	2,2	4,6
3,6	4,7	4,0	3,9	3,2
3,8	3,7	3,4	3,0	
3,8	4,2	2,8	3,3	

Tabela C.8 – Massa dos cristais para $\Gamma = 0,651$; $S = 1,07$; $N = 1000$ e $t_c = 3,0$ h .

$\times 10^6$ (kg)				
3,4	3,7	4,1	3,5	2,5
4,0	3,3	4,3	3,9	3,4
3,0	4,5	4,9	4,0	2,9
4,1	4,8	3,4	2,3	2,3
4,4	4,7	4,4	4,1	2,8
3,4	4,1	4,0	3,5	2,2
3,2	4,0	2,9	4,2	5,2
2,4	4,2	4,7	3,8	3,0
3,5	4,7	3,2	3,6	4,4
4,4	4,5	4,1	3,1	4,5
4,0	4,8	4,2	4,0	2,9
4,1	3,7	2,4	3,6	3,4
4,1	4,1	2,1	3,7	2,5
5,3	2,6	2,1	3,8	3,8
3,1	3,7	2,5	3,2	
4,0	4,2	4,4	3,5	

Tabela C.9 – Massa dos cristais para $\Gamma = 1{,}116$; $S = 1{,}07$ e $N = 1000$.

$\times 10^6$ (kg)				
3,2	5,3	4,8	3,4	3,3
4,6	4,0	3,7	3,4	3,8
3,8	4,1	3,2	4,2	4,4
4,2	4,3	3,9	4,0	4,6
3,9	4,7	4,1	3,3	3,9
4,6	4,7	3,9	3,7	3,5
5,0	3,8	3,9	4,4	4,0
4,4	4,2	4,4	4,4	3,4
4,9	4,3	4,4	5,1	2,8
3,6	3,6	3,3	4,8	4,0
3,8	3,2	4,0	3,8	

Tabela C.10 – Massa dos cristais para $\Gamma = 1{,}933$; $S = 1{,}07$ e $N = 1000$.

$\times 10^6$ (kg)				
3,9	4,5	3,2	3,7	3,1
3,8	3,1	3,6	3,4	3,4
3,6	4,6	3,7	3,5	3,4
3,1	2,8	3,2	3,7	3,4
2,9	3,2	3,7	3,1	2,8
4,2	4,3	3,8	2,9	3,9
4,3	3,6	4,1	3,7	
4,7	2,9	4,0	2,9	
2,5	3,9	3,5	4,6	
3,0	2,4	2,5	3,5	

Tabela C.11 – Massa dos cristais do experimento (1) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
1,8	2,2	2,1	2,1	1,8
2,3	1,7	1,7	2,1	1,7
1,9				

Tabela C.12 – Massa dos cristais do experimento (2) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
1,9	2,1	2,5	1,9	1,9
1,9	2,4	1,7	2,1	2,3
1,7	2,1	2,9	1,9	2,3
1,7	2,3	2,6	2,7	2,5
2,5	2,7	2,2	2,1	2,3
1,7	2,1	1,8	1,7	2,4
1,9	1,7			

Tabela C.13 – Massa dos cristais do experimento (3) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,8	3,6	2,8	3,2	2,4
1,9	2,8	2,2	2,4	2,6
2,7	3,3			

Tabela C.14 – Massa dos cristais do experimento (4) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
1,8	2,1	2,4	2,0	2,0
1,9	1,7	1,7	2,0	1,7
2,5	1,8	2,2	2,2	2,3
2,5	1,7	2,1	1,8	2,0
2,2	2,3	1,7	1,8	2,0
2,7	1,8	1,8	2,0	2,3
1,8	2,1	1,8		

Tabela C.15 – Massa dos cristais do experimento (5) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,8	2,7	2,6	1,9	2,4
2,2	1,8	2,6	1,4	2,0
1,7	1,4			

Tabela C.16 – Massa dos cristais do experimento (6) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	1,7	1,9	2,1	2,8
2,2	1,5	1,7	2,3	2,0
2,1	2,3	2,5	1,4	1,8
1,8	2,5	2,6	2,0	2,0
1,5	2,0	1,9	1,9	2,0
1,9	2,0	1,9	1,5	1,9
2,7	1,8	1,9	2,0	

Tabela C.17 – Massa dos cristais do experimento (7) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	2,1	1,7	2,4	1,5
2,2	2,2	2,3	2,9	1,5
1,9	1,8			

Tabela C.18 – Massa dos cristais do experimento (8) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,2	1,8	2,9	2,4	2,0
1,7	1,9	1,8	1,4	1,8
2,0	1,5	1,2	1,4	1,9
1,6	1,3	1,5	2,2	2,0
2,3	2,0	2,0	2,2	2,5
2,1	1,5	1,9	2,4	2,8
1,9				

Tabela C.19 – Massa dos cristais do experimento (9) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,8	2,2	2,8	2,1	2,6
2,4	3,0	2,5	3,0	2,2
2,5	2,8	2,7	1,9	1,9
2,2	1,9	2,5	2,9	3,3
2,3				

Tabela C.20 – Massa dos cristais do experimento (10) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	2,4	2,2	2,0	3,3
3,4	1,8	2,9	2,7	2,8
2,5	2,4	2,0	2,5	1,7
2,5	1,9	2,4	2,0	2,2
2,1				

Tabela C.21 – Massa dos cristais do experimento (11) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	2,0	1,3	1,7	1,6
1,9	2,1	1,8	1,8	1,2
2,2	2,2	3,3	2,7	1,9
2,2	1,3	1,9	2,0	1,8
1,4	1,4	2,0		

Tabela C.22 – Massa dos cristais do experimento (12) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,9	2,9	3,1	3,4	3,5
3,5	2,1	1,9	2,5	2,4
2,4	3,2	2,6	2,8	3,0
3,8	3,5	2,4	2,5	2,0
2,5				

Tabela C.23 – Massa dos cristais do experimento (13) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,5	3,0	1,5	1,8	2,1
1,9	1,5			

Tabela C.24 – Massa dos cristais do experimento (14) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,6	1,9	3,0	2,5	3,5
2,1	3,3	2,6	2,0	3,4
2,7	2,6	3,8	3,2	2,8
2,8	2,8	2,6	2,8	3,2
2,5	2,5	2,6	3,1	2,4
2,7	2,0	3,0	2,8	2,5
2,8	3,1	3,0	2,9	2,6
2,2	2,1	2,7	1,4	2,9
1,7				

Tabela C.25 – Massa dos cristais do experimento (15) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
4,4	2,9	2,8	1,6	2,9
2,5	1,9	1,9	3,0	2,2
2,1	2,8	3,1	2,3	1,8
2,2				

Tabela C.26 – Massa dos cristais do experimento (16) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,0	2,7	2,7	2,8	2,6
3,0	2,5	2,5	2,8	2,6
2,2	2,8	2,8	2,6	2,7
2,2	2,6	2,2	2,4	2,2
2,6				

Tabela C.27 – Massa dos cristais do experimento (17) do PCC.

$\times 10^6$ (kg)				
2,9	2,1	2,8	3,0	1,8
2,1	1,8	2,6	2,3	2,4
2,5	2,5	2,5	2,3	2,1
2,5	3,5	2,5	2,8	2,5
2,4				

Massa dos cristais obtidos no estudo de cinética de crescimento.

Tabela C.28 – Massa dos cristais do 1º experimento da cinética de crescimento.

$m\,(0,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,0\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(2,0\text{ h}) \times 10^6$ kg
2,2	3,1	3,9	4,1
1,8	2,4	3,0	4,2
2,1	3,0	3,0	3,7
1,8	2,7	3,1	3,6
2,6	3,2	2,9	3,7
1,7	3,0	3,0	4,4
1,7	2,2	2,9	3,5
1,7	3,2	3,5	3,4
1,9	2,4	4,1	3,1
1,7	2,8	4,2	3,6
1,7	2,6	3,4	
		3,8	

Tabela C.29 – Massa dos cristais do 2º experimento da cinética de crescimento.

$m\,(0,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,0\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(2,0\text{ h}) \times 10^6$ kg
1,9	2,8	3,1	3,6
2,0	2,2	3,0	4,0
1,7	2,5	4,3	3,7
1,7	3,3	2,9	3,7
2,1	2,4	3,3	4,0
1,3	1,8	1,6	3,4
1,8	2,0	2,4	3,9
1,6	1,3	2,5	3,5
2,2	2,1	2,6	3,3
2,4	1,4	2,3	3,4
1,8	2,7	3,3	3,9
1,8	2,5	3,2	3,9
1,8	3,2	3,0	3,1
1,9	1,6	1,6	3,1
2,0	1,4	2,1	2,9
		2,1	3,3

Tabela C.30 – Massa dos cristais da cinética de crescimento para $\Gamma = 0{,}177; S = 1{,}07$ e $N = 145$.

m (0,5 h) $\times 10^6$ kg	m (1,0 h) $\times 10^6$ kg	m (1,5 h) $\times 10^6$ kg	m (2,0 h) $\times 10^6$ kg
2,2	3,3	4,1	4,6
2,1	3,6	2,9	4,6
2,5	3,2	3,7	4,4
2,3	3,1	3,5	4,8
2,5	2,9	4,1	5,6
2,5	2,6	3,9	5,0
2,1	2,9	3,4	3,9
2,6	2,8	3,7	4,0
2,2	3,6	3,6	3,8
2,2	3,1	3,6	4,2
2,2	3,3	4,4	3,9
2,4	3,0	4,0	3,8
3,0	3,3	3,3	4,9
2,2	3,1	3,6	3,9
2,4	2,7	3,2	4,7
2,2	3,6	3,3	4,1
	3,3		

Massa dos cristais obtidos variando a população de sementes.

Tabela C.31 – Massa dos cristais variando a população de sementes para: $0{,}177; S = 1{,}05$.

$\times 10^6$ kg				
m (100 stes)	m (300 stes)	m (500 stes)	m (700 stes)	m (900 stes)
2,6	2,5	2,0	2,3	2,5
2,4	3,3	2,3	2,2	1,9
2,3	2,9	2,8	2,0	2,6
1,7	1,9	2,0	2,4	1,8
2,0	2,4	2,5	2,1	1,6
3,0	2,6	2,4	2,1	2,5
2,5	2,4	2,5	2,2	1,7
2,9	2,1	2,0	2,7	2,8
1,9	3,1	2,2	2,4	1,6
2,4	2,7	1,4	2,5	2,3
2,6	2,7	2,6	1,6	1,8
2,6	2,2	2,3	1,9	1,8
2,9	2,4	2,0	2,1	1,7
2,6	1,8	1,9	1,8	2,3
2,0	2,5	2,0	2,5	1,9
2,3	2,0	2,9	2,4	1,8
	2,1	2,2	2,9	1,9
	2,7	2,4	2,3	2,1
	2,3	2,5	1,6	1,9
	2,6	2,0	2,4	2,5
	2,0	2,8	1,6	2,5
		2,5	1,8	1,9

Massa dos cristais obtidos no estudo da cinética de crescimento usando o ácido cítrico do limão Tahiti.

Tabela C.32 – Massa dos cristais da cinética de crescimento com ácido cítrico do limão.

$m\,(0,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,0\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(1,5\text{ h}) \times 10^6$ kg	$m\,(2,0\text{ h}) \times 10^6$ kg
2,3	3,2	3,2	5,4
2,3	3,3	4,6	5,0
1,8	3,5	4,0	5,3
2,2	3,0	4,5	4,4
2,5	3,1	4,4	4,3
1,8	3,1	4,3	4,2
2,1	3,7	4,2	4,1
1,8	4,0	4,0	4,2
2,2	3,6	4,3	5,0
2,5	3,5	4,1	5,3
2,1	3,4	3,8	5,3
2,1	3,9	4,1	5,3
2,4	3,6	4,0	4,7
1,7	3,7	4,4	5,0
2,1	3,5	4,3	4,7
	3,3		

APÊNDICE D

DIMENSÕES DOS CRISTAIS

Neste apêndice são apresentadas todas as medidas obtidas na quantificação dos cristais de ácido cítrico. Foram realizados 17 experimentos no Planejamento Composto Central (PCC), 4 experimentos em duplicatas no estudo da cinética de crescimento na condição operacional otimizada, 4 experimentos de cinética de crescimento na condição otimizada de vibração e número de sementes, porém, para uma supersaturação igual a 1,07 e também foram quantificados os cristais obtidos nos experimentos onde variou-se o número de sementes (100 a 900) na condição otimizada de vibração e supersaturação. Também estão neste apêndice, as dimensões dos cristais dos experimentos de cinética de crescimento, onde se utilizou a solução supersaturada de ácido cítrico proveniente dos limões Tahiti.

Todos os cristais mensurados após o processo de cristalização foram obtidos através da técnica do quarteamento, reportada no Capítulo 5. Esta técnica garantiu uma amostragem homogênea para a quantificação da dimensão característica (L_c) nos experimentos realizados.

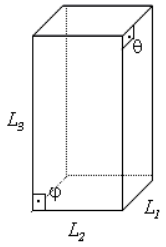


Tabela D.1 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,059; S = 1,07$ e $N = 1000$.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,48	1,75	1,90	1,70
1,09	1,27	2,05	1,42
1,58	1,76	1,90	1,74
1,32	1,40	2,12	1,58
1,20	1,55	1,92	1,53
1,15	1,52	2,20	1,57
1,45	1,67	2,14	1,73
1,35	1,56	1,96	1,60
1,19	1,51	1,77	1,47
1,52	1,70	1,98	1,72
1,38	1,52	2,32	1,69

Tabela D.2 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,353; S = 1,07$ e $N = 1000$.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,17	1,55	2,14	1,57
1,66	1,78	2,22	1,87
1,57	1,66	2,11	1,77
1,40	1,55	2,13	1,67
1,28	1,41	2,11	1,56
1,27	1,43	2,01	1,54
1,24	1,63	2,30	1,67
1,33	1,58	2,18	1,66
1,47	1,53	2,17	1,70
1,31	1,65	2,47	1,75

Tabela D.3 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 0,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,30	1,53	2,26	1,65
1,25	1,48	2,04	1,56
1,20	1,27	1,72	1,38
1,11	1,43	1,91	1,45
1,03	1,51	1,68	1,38
1,29	1,51	1,69	1,49
1,03	1,49	1,93	1,44
0,95	1,42	2,24	1,45
1,08	1,41	1,90	1,42
1,02	1,28	1,85	1,34
0,85	1,62	2,23	1,45
1,12	1,31	1,66	1,35
1,34	1,51	1,57	1,47

Tabela D.4 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 1,0$ h .

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,27	1,73	2,11	1,67
1,20	1,81	1,87	1,60
1,13	1,64	1,90	1,52
1,32	1,54	2,15	1,63
1,42	1,71	2,03	1,70
1,38	1,57	1,76	1,56
1,40	1,58	1,94	1,63
1,36	1,73	1,73	1,60
1,16	1,56	1,57	1,42
0,88	1,65	1,87	1,40
1,37	1,46	1,54	1,46
1,51	1,57	2,05	1,69
1,13	1,63	1,68	1,46

Tabela D.5 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 1,5$ h .

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,43	1,56	2,37	1,74
1,68	1,69	2,60	1,95
1,23	1,63	2,31	1,67
1,46	1,48	1,88	1,60
1,36	1,94	2,74	1,93
1,42	1,67	2,08	1,70
1,37	1,61	2,77	1,83
1,49	1,69	2,26	1,79
1,35	1,71	2,38	1,76
1,52	1,57	2,07	1,70
1,51	1,86	2,25	1,85
1,39	1,68	2,45	1,79
1,23	1,61	2,30	1,66
1,53	1,61	2,23	1,76

Tabela D.6 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 2,0$ h .

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,37	1,83	2,40	1,82
1,21	2,02	2,13	1,73
1,47	1,66	2,37	1,79
1,53	1,83	2,14	1,82
1,52	1,61	2,24	1,76
1,48	1,83	2,44	1,88
1,23	1,50	2,19	1,59
1,38	1,86	2,43	1,84
1,35	1,65	2,15	1,69
1,28	1,58	2,13	1,63
1,37	1,69	2,52	1,80

Tabela D.7 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 2,5$ h .

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,34	1,71	2,31	1,74
1,61	1,67	1,96	1,74
1,36	1,81	1,74	1,62
1,54	1,56	2,20	1,74
1,63	1,65	1,84	1,70
1,36	1,57	2,30	1,70
1,29	1,44	2,10	1,57
1,42	1,69	1,98	1,68
1,14	1,64	1,92	1,53
1,53	1,55	2,26	1,75
1,20	1,74	2,59	1,76
1,65	1,68	1,96	1,76
1,28	1,67	2,20	1,68
1,45	1,55	2,13	1,69
1,28	1,63	1,77	1,55
1,41	1,85	1,93	1,71
1,35	1,56	1,89	1,58
1,10	1,52	2,06	1,51

Tabela D.8 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 0,651; S = 1,07; N = 1000$ e $t_c = 3,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,47	1,67	2,16	1,74
1,55	1,64	1,68	1,62
1,38	1,60	1,86	1,60
1,63	1,72	1,76	1,70
1,14	1,63	2,63	1,70
1,21	1,56	1,94	1,54
1,51	1,66	2,21	1,77
1,44	1,81	2,44	1,85
1,25	1,34	2,45	1,60
1,24	2,03	2,08	1,74
1,09	1,52	2,00	1,49
1,57	1,66	1,99	1,73
1,26	1,53	1,87	1,53
1,22	1,77	1,84	1,58
1,34	1,49	1,56	1,46
1,13	1,57	1,99	1,52
1,20	1,56	1,87	1,52

Tabela D.9 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 1,116; S = 1,07$ e $N = 1000$.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,27	1,78	2,40	1,76
1,33	1,70	2,35	1,74
1,33	1,50	2,17	1,63
1,22	1,45	2,22	1,58
1,34	1,66	2,17	1,69
1,28	1,83	2,33	1,76
1,41	1,61	2,00	1,66
1,58	1,64	2,42	1,84
1,40	1,56	2,15	1,67
1,19	1,72	2,05	1,61

Tabela D.10 – Dimensões médias dos cristais para $\Gamma = 1,933; S = 1,07$ e $N = 1000$.

$L_1 \times 10^3$ (m)	$L_2 \times 10^3$ (m)	$L_3 \times 10^3$ (m)	$L_c \times 10^3$ (m)
1,15	1,48	2,12	1,53
1,35	1,63	1,97	1,63
1,32	1,56	2,24	1,66
1,26	1,74	2,32	1,72
1,32	1,66	2,23	1,70
1,50	1,73	2,27	1,81
1,35	1,62	2,31	1,72
1,35	1,74	2,69	1,85
1,32	1,45	2,02	1,57
1,15	1,53	2,34	1,60

Tabela D.11 – Dimensões dos cristais do experimento (1) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,04	1,27	1,97	1,38
1,18	1,22	1,99	1,42
1,19	1,44	1,90	1,48
0,97	1,26	1,87	1,32
1,17	1,35	2,08	1,49
1,00	1,21	1,77	1,29
1,09	1,26	1,92	1,38
0,99	1,13	2,20	1,35
1,06	1,49	1,98	1,46
0,85	1,20	1,90	1,25
1,03	1,19	1,79	1,30

Tabela D.12 – Dimensões dos cristais do experimento (2) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,01	1,44	2,08	1,45
0,95	1,28	1,60	1,25
0,95	1,11	1,98	1,28
1,09	1,20	2,09	1,40
0,95	1,21	1,77	1,27
1,18	1,24	2,05	1,44
0,87	1,23	1,90	1,27
1,05	1,25	1,91	1,36
0,98	1,44	1,96	1,40
1,21	1,36	2,00	1,49
0,86	1,22	1,66	1,20
0,98	1,22	1,64	1,25
1,20	1,38	1,90	1,47
1,21	1,39	2,00	1,50
1,03	1,23	1,83	1,32
1,03	1,29	2,20	1,43
0,99	1,52	1,99	1,44
1,09	1,29	2,00	1,41
1,05	1,24	1,77	1,32
1,10	1,17	1,97	1,36
1,01	1,24	2,06	1,37
1,17	1,23	1,98	1,42
0,81	1,26	1,88	1,24
1,03	1,21	1,90	1,33
1,00	1,27	2,13	1,39
1,01	1,13	1,61	1,22
1,12	1,23	1,96	1,39
0,98	1,23	1,78	1,29
1,05	1,21	1,98	1,36
0,83	1,24	1,60	1,18
1,04	1,36	1,96	1,40
1,26	1,42	1,82	1,48

Tabela D.13 – Dimensões dos cristais do experimento (3) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,97	1,56	1,96	1,44
0,97	1,50	1,87	1,40
0,91	1,41	1,92	1,35
1,22	1,45	2,13	1,56
1,13	1,46	2,16	1,53
0,93	1,24	2,13	1,35
1,11	1,55	1,92	1,49
1,16	1,47	1,99	1,50
1,05	1,41	2,17	1,48
1,15	1,41	1,92	1,46
1,27	1,23	2,00	1,46
1,05	1,47	1,98	1,45

Tabela D.14 – Dimensões dos cristais do experimento (4) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,17	1,31	1,83	1,41
0,86	1,13	1,89	1,22
1,05	1,42	2,12	1,47
0,86	1,46	1,83	1,32
1,11	1,25	2,00	1,41
0,90	1,23	1,87	1,27
0,96	1,42	1,99	1,39
0,96	1,37	1,90	1,36
0,89	1,11	1,92	1,24
0,95	1,28	1,76	1,29
1,21	1,24	2,02	1,45
1,14	1,37	1,77	1,40
0,99	1,22	1,82	1,30
0,89	1,37	2,17	1,38
1,09	1,23	1,94	1,38
0,93	1,27	2,04	1,34
1,07	1,30	1,71	1,33
0,92	1,43	1,96	1,37
0,98	1,29	1,86	1,33
0,85	1,27	1,93	1,28
0,82	1,20	1,74	1,20
0,90	1,23	1,71	1,24
1,03	1,24	1,97	1,36
0,92	1,29	1,83	1,30
0,82	1,35	1,90	1,28
1,02	1,26	1,85	1,33
0,95	1,39	1,87	1,35
1,03	1,40	1,81	1,38
1,17	1,27	1,91	1,42
0,84	1,28	1,89	1,27
1,03	1,27	1,89	1,35
1,05	1,30	1,70	1,32
0,86	1,39	1,74	1,28

Tabela D.15 – Dimensões dos cristais do experimento (5) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,93	1,34	2,17	1,39
0,87	1,31	1,89	1,29
0,84	1,22	1,80	1,23
1,03	1,22	1,75	1,30
1,03	1,26	1,63	1,28
1,00	1,39	1,98	1,40
0,98	1,35	1,81	1,34
0,86	1,21	2,04	1,29
1,03	1,12	1,59	1,22
0,92	1,45	1,83	1,35
1,03	1,48	1,63	1,35
0,88	1,12	1,82	1,22

Tabela D.16 – Dimensões dos cristais do experimento (6) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,91	1,28	2,07	1,34
0,86	1,24	1,87	1,26
0,89	1,31	1,97	1,32
0,87	1,26	2,02	1,30
0,81	1,20	2,06	1,26
1,05	1,47	2,12	1,48
0,95	1,25	1,97	1,33
0,90	1,48	2,00	1,39
0,92	1,27	1,72	1,26
0,98	1,19	1,90	1,30
1,00	1,25	2,06	1,37
1,04	1,32	1,92	1,38
0,73	1,27	2,00	1,23
0,91	1,23	1,81	1,27
0,98	1,28	1,90	1,34
1,08	1,22	1,84	1,34
0,91	1,25	2,03	1,32
1,00	1,24	1,99	1,35
0,90	1,28	2,00	1,32
0,83	1,30	1,85	1,26
1,08	1,24	1,61	1,29
0,90	1,18	1,83	1,25
0,80	1,19	1,73	1,18
1,13	1,27	1,95	1,41
0,76	1,28	1,85	1,22
1,05	1,21	1,90	1,34
0,91	1,20	1,96	1,29
0,91	1,45	1,93	1,37
0,80	1,28	1,91	1,25
1,05	1,43	1,73	1,37
1,05	1,18	1,95	1,34
1,00	1,28	1,87	1,34
0,87	1,25	1,97	1,29
1,02	1,23	1,85	1,32

Tabela D.17 – Dimensões dos cristais do experimento (7) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,06	1,25	1,94	1,37
0,99	1,32	1,67	1,30
0,88	1,36	1,64	1,25
1,11	1,22	1,81	1,35
1,03	1,21	2,14	1,39
0,92	1,33	1,91	1,33
1,01	1,33	1,77	1,33
1,08	1,23	1,86	1,35
0,77	1,20	1,74	1,17
0,96	1,33	1,70	1,29
1,03	1,36	1,68	1,33
1,14	1,22	1,67	1,32

Tabela D.18 – Dimensões dos cristais do experimento (8) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,00	1,15	1,89	1,30
1,01	1,15	1,95	1,31
0,92	1,25	1,73	1,26
1,02	1,12	1,98	1,31
0,89	1,25	1,96	1,30
1,03	1,19	1,89	1,32
0,82	1,25	1,95	1,26
1,16	1,36	1,94	1,45
1,06	1,16	1,86	1,32
0,86	1,26	1,92	1,28
1,10	1,34	2,18	1,48
1,13	1,27	1,89	1,39
0,95	1,30	1,89	1,33
0,99	1,12	1,76	1,25
0,90	1,38	2,26	1,41
0,77	1,32	1,76	1,21
0,86	1,29	1,77	1,25
0,81	1,25	1,80	1,22
0,72	1,23	1,97	1,20
0,93	1,38	1,88	1,34
0,86	1,37	1,91	1,31
1,12	1,25	1,83	1,37
0,92	1,13	1,98	1,27
0,72	1,23	1,91	1,19
1,06	1,21	1,77	1,31
1,09	1,20	1,87	1,35
1,04	1,15	1,75	1,28
1,04	1,34	1,93	1,39
0,94	1,32	1,76	1,30
0,85	1,21	1,97	1,27
1,05	1,22	1,70	1,30

Tabela D.19 – Dimensões dos cristais do experimento (9) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,15	1,25	1,83	1,38
0,98	1,33	2,28	1,44
0,92	1,31	1,95	1,33
0,92	1,21	2,01	1,31
0,79	1,17	2,17	1,26
1,07	1,32	2,10	1,44
1,04	1,33	2,09	1,42
0,90	1,36	2,10	1,37
1,09	1,24	1,94	1,38
1,10	1,38	1,98	1,44
1,03	1,37	2,02	1,42
1,11	1,37	2,15	1,48
0,91	1,25	1,95	1,30
0,96	1,26	2,12	1,37
1,10	1,34	2,01	1,44
0,99	1,42	2,29	1,48
0,77	1,49	1,97	1,31
1,09	1,36	2,03	1,44
1,09	1,24	1,93	1,38
0,91	1,37	1,85	1,32
0,93	1,25	1,99	1,32

Tabela D.20 – Dimensões dos cristais do experimento (10) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,10	1,23	1,88	1,37
0,75	1,37	2,00	1,27
0,96	1,27	2,02	1,35
0,93	1,24	2,10	1,34
0,95	1,29	2,14	1,38
0,94	1,13	1,95	1,27
0,83	1,31	2,18	1,33
0,85	1,19	1,86	1,23
0,84	1,23	2,02	1,28
0,95	1,22	2,11	1,35
0,95	1,40	1,97	1,38
0,84	1,16	1,94	1,24
0,90	1,16	1,93	1,26
1,13	1,21	1,81	1,35
0,80	1,13	1,96	1,21
0,90	1,35	1,98	1,34
0,87	1,22	1,86	1,25
0,98	1,14	1,85	1,27
0,92	1,36	1,85	1,32
0,95	1,23	2,01	1,33
1,05	1,24	1,97	1,37

Tabela D.21 – Dimensões dos cristais do experimento (11) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,87	1,22	1,80	1,24
0,88	1,15	1,70	1,20
0,85	1,34	1,82	1,28
0,88	1,14	2,05	1,27
1,05	1,24	1,69	1,30
0,92	1,29	1,89	1,31
0,82	1,25	1,94	1,26
0,85	1,14	1,93	1,23
0,81	1,11	1,88	1,19
0,97	1,29	1,84	1,32
0,87	1,17	1,92	1,25
0,87	1,29	1,94	1,30
0,97	1,23	1,94	1,32
0,83	1,18	1,78	1,20
0,90	1,18	1,96	1,28
0,81	1,15	1,89	1,21
0,83	1,29	1,89	1,26
1,06	1,25	1,64	1,30
1,02	1,36	1,98	1,40
0,90	1,23	1,98	1,30
1,05	1,27	1,85	1,35
0,87	1,13	1,93	1,24
0,84	1,31	1,86	1,27

Tabela D.22 – Dimensões dos cristais do experimento (12) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,98	1,29	2,12	1,39
0,86	1,21	1,80	1,23
1,02	1,31	2,14	1,42
0,84	1,42	1,94	1,32
1,11	1,46	2,13	1,51
0,95	1,40	2,05	1,40
1,08	1,49	2,02	1,48
1,07	1,24	1,87	1,35
1,00	1,27	2,00	1,36
1,03	1,47	2,16	1,48
1,19	1,39	1,86	1,45
1,04	1,43	1,88	1,41
0,95	1,44	2,06	1,41
1,06	1,55	2,24	1,54
1,03	1,45	1,98	1,44
1,14	1,45	2,31	1,56
1,12	1,30	2,00	1,43
1,11	1,48	2,19	1,53
1,09	1,39	2,30	1,52
1,04	1,33	1,94	1,39
0,89	1,36	1,84	1,31

Tabela D.23 – Dimensões dos cristais do experimento (13) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,86	1,30	1,76	1,25
1,12	1,32	1,77	1,38
0,99	1,21	2,12	1,36
0,93	1,27	2,07	1,35
0,95	1,23	2,03	1,33
0,96	1,27	1,88	1,32
0,95	1,24	1,88	1,30

Tabela D.24 – Dimensões dos cristais do experimento (14) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,93	1,28	2,01	1,34
1,08	1,37	2,09	1,46
1,09	1,38	2,05	1,46
0,99	1,45	2,01	1,42
1,14	1,44	2,10	1,51
1,09	1,37	2,06	1,45
0,96	1,41	1,85	1,36
1,10	1,30	2,06	1,43
1,07	1,31	2,06	1,42
0,89	1,30	1,97	1,32
0,92	1,33	1,93	1,33
0,89	1,35	2,11	1,36
1,14	1,45	2,04	1,50
1,15	1,35	2,18	1,50
0,94	1,43	1,96	1,38
0,98	1,46	1,95	1,41
0,89	1,46	2,02	1,38
1,00	1,36	2,05	1,41
0,89	1,33	1,96	1,32
0,83	1,31	2,08	1,31
1,07	1,36	1,94	1,41
0,97	1,28	1,89	1,33
1,09	1,44	2,05	1,48
0,99	1,33	1,94	1,37
1,03	1,40	1,84	1,38
1,00	1,38	2,00	1,40
1,08	1,33	2,05	1,43
0,95	1,30	2,20	1,40
1,07	1,30	2,03	1,41
0,90	1,28	2,04	1,33
1,00	1,31	2,09	1,40
0,96	1,34	2,11	1,39
1,20	1,40	2,14	1,53
0,95	1,31	1,90	1,33
1,12	1,42	2,27	1,53
1,14	1,39	2,13	1,50
0,96	1,18	1,86	1,28
0,91	1,33	2,04	1,35
0,99	1,30	2,27	1,43
0,94	1,30	1,90	1,32
1,07	1,24	2,05	1,40

Tabela D.25 – Dimensões dos cristais do experimento (15) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,94	1,25	1,94	1,32
1,10	1,41	2,23	1,51
0,92	1,32	1,80	1,30
1,02	1,34	1,94	1,38
1,07	1,31	2,02	1,41
1,04	1,39	1,89	1,40
0,98	1,31	1,80	1,32
1,08	1,39	1,98	1,44
0,89	1,25	2,27	1,36
0,91	1,31	1,92	1,32
0,98	1,31	2,10	1,39
1,05	1,33	1,92	1,39
1,06	1,33	1,93	1,40
0,86	1,41	1,92	1,33
1,00	1,23	1,92	1,33
0,93	1,29	1,97	1,33

Tabela D.26 – Dimensões dos cristais do experimento (16) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,94	1,38	1,98	1,37
1,09	1,25	1,99	1,39
1,10	1,26	1,85	1,37
0,94	1,32	1,70	1,28
1,10	1,22	2,05	1,40
0,86	1,26	1,75	1,24
0,88	1,28	2,08	1,33
1,09	1,33	1,98	1,42
0,99	1,27	1,99	1,36
1,20	1,36	1,91	1,46
0,96	1,31	1,99	1,36
0,99	1,25	2,00	1,35
0,97	1,20	2,04	1,33
0,93	1,25	1,94	1,31
0,87	1,31	1,97	1,31
1,03	1,28	1,93	1,37
0,90	1,36	2,00	1,35
0,93	1,29	1,97	1,33
0,88	1,26	1,82	1,26
0,87	1,32	1,82	1,28
1,05	1,25	1,93	1,36

Tabela D.27 – Dimensões dos cristais do experimento (17) do PCC.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,82	1,13	1,92	1,21
1,01	1,27	1,98	1,36
0,91	1,26	1,98	1,31
1,03	1,24	1,92	1,35
1,05	1,32	2,06	1,42
1,05	1,27	2,20	1,43
0,93	1,27	2,04	1,34
0,89	1,37	1,78	1,29
0,84	1,36	1,79	1,27
0,93	1,30	2,04	1,35
0,95	1,23	1,97	1,32
1,05	1,23	1,88	1,34
1,00	1,34	1,88	1,36
1,02	1,13	1,93	1,31
1,10	1,24	1,88	1,37
0,90	1,20	1,89	1,27
1,02	1,37	1,73	1,34
0,78	1,20	1,92	1,22
1,06	1,16	1,84	1,31
0,87	1,23	1,99	1,29
0,84	1,42	1,94	1,32

Dimensões dos cristais obtidos no estudo da cinética de crescimento.

Tabela D.28 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 0,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,94	1,13	1,87	1,26
0,94	1,16	1,77	1,25
1,13	1,25	1,90	1,39
0,77	1,09	1,65	1,11
0,76	1,16	1,88	1,18
0,91	1,26	1,60	1,22
1,20	1,28	1,48	1,31
0,89	1,23	1,87	1,27
0,74	1,26	1,62	1,15
0,74	1,12	1,65	1,11
0,94	1,25	1,90	1,31

Tabela D.29 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 1,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,24	1,47	2,01	1,54
1,01	1,45	1,97	1,42
1,20	1,37	1,78	1,43
1,07	1,53	1,89	1,46
0,86	1,44	1,88	1,33
1,16	1,53	2,14	1,56
1,17	1,25	1,47	1,29
1,08	1,28	2,11	1,43
1,16	1,28	1,60	1,33
0,86	1,52	1,60	1,28
0,97	1,24	1,48	1,21

Tabela D.30 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 1,5$ h .

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,06	1,44	1,97	1,44
1,22	1,53	2,25	1,61
1,13	1,46	1,64	1,39
1,26	1,41	1,60	1,42
1,06	1,46	1,65	1,37
1,02	1,37	1,90	1,38
0,98	1,57	2,06	1,47
1,14	1,44	1,65	1,39
1,27	1,48	1,77	1,49
1,25	1,53	2,09	1,59
1,07	1,25	2,00	1,39
1,20	1,40	1,97	1,49

Tabela D.31 – Dimensões dos cristais do 1º experimento para $t_c = 2,0$ h .

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,49	1,69	1,99	1,71
1,13	1,68	1,91	1,54
1,14	1,64	1,91	1,53
1,25	1,48	1,91	1,52
1,24	1,62	2,02	1,60
1,22	1,78	2,03	1,64
1,07	1,50	2,22	1,53
1,47	1,64	1,91	1,66
1,11	1,68	2,27	1,62
1,28	1,55	1,99	1,58

Tabela D.32 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 0,5$ h .

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,82	1,22	1,77	1,21
0,74	1,16	1,71	1,14
0,80	1,05	1,81	1,15
0,78	1,19	1,87	1,20
0,88	1,12	1,77	1,20
0,83	1,15	1,78	1,19
0,82	1,20	1,97	1,25
0,82	1,14	1,72	1,17
0,72	1,15	1,78	1,14
0,87	1,19	1,67	1,20
0,73	1,09	1,66	1,10
0,83	1,18	1,76	1,20
0,72	1,12	1,75	1,12
0,85	1,13	1,74	1,19
0,78	1,15	1,80	1,17

Tabela D.33 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 1,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,06	1,35	1,90	1,40
1,05	1,45	2,10	1,47
1,00	1,32	1,97	1,38
0,92	1,33	2,05	1,36
0,90	1,44	1,99	1,37
1,09	1,42	1,96	1,45
0,90	1,32	2,05	1,35
1,11	1,38	2,08	1,47
0,86	1,34	1,88	1,29
0,94	1,46	2,02	1,40
1,11	1,40	2,02	1,46
1,02	1,28	1,85	1,34
1,12	1,33	1,99	1,44
1,04	1,25	1,96	1,37
0,93	1,34	1,99	1,35

Tabela D.34 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 1,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,19	1,38	2,02	1,49
1,19	1,47	1,98	1,51
1,22	1,50	2,15	1,58
1,21	1,50	2,20	1,59
0,98	1,37	2,09	1,41
1,00	1,38	2,07	1,42
1,07	1,40	2,07	1,46
1,04	1,52	2,22	1,52
1,11	1,41	1,97	1,46
1,22	1,51	2,06	1,56
1,13	1,52	2,17	1,55
1,04	1,30	2,00	1,39
1,13	1,32	2,16	1,48
1,08	1,34	1,94	1,41
1,15	1,45	2,13	1,53
1,12	1,38	1,99	1,45

Tabela D.35 – Dimensões dos cristais do 2º experimento para $t_c = 2,0$ h .

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,20	1,41	2,21	1,55
1,19	1,55	2,21	1,60
1,22	1,46	2,11	1,55
1,25	1,51	2,19	1,60
1,08	1,54	2,25	1,55
1,25	1,50	2,16	1,59
1,21	1,47	2,21	1,58
1,25	1,42	2,32	1,60
1,21	1,52	2,28	1,61
1,22	1,47	2,11	1,56
1,06	1,46	2,15	1,49
1,08	1,53	2,07	1,51
1,14	1,51	2,22	1,56
1,15	1,50	2,25	1,57
1,22	1,46	2,07	1,54
1,17	1,54	2,13	1,57

Cinética de crescimento para *S* = 1,07.

Tabela D.36 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento para $S = 1,07; t_c = 0,5$ h .

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,94	1,33	1,96	1,35
0,80	1,27	1,87	1,24
0,96	1,25	1,91	1,32
0,96	1,19	1,82	1,28
0,99	1,23	1,97	1,34
0,82	1,28	2,01	1,28
0,93	1,24	1,91	1,30
0,80	1,33	2,09	1,31
0,81	1,10	1,95	1,20
0,96	1,32	1,83	1,32
0,82	1,28	1,95	1,27
0,99	1,33	1,90	1,36
1,06	1,24	1,84	1,34
0,95	1,16	2,02	1,31
0,91	1,31	1,92	1,32
0,91	1,37	1,91	1,34

Tabela D.37 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento para $S = 1,07; t_c = 1,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,07	1,48	2,16	1,51
1,11	1,33	2,19	1,48
1,03	1,38	2,09	1,44
1,01	1,43	2,24	1,48
1,03	1,37	2,13	1,44
1,15	1,29	1,99	1,43
1,05	1,37	1,93	1,41
0,92	1,32	1,97	1,34
0,96	1,43	2,16	1,44
1,02	1,46	2,08	1,46
1,09	1,43	2,12	1,49
0,97	1,48	2,06	1,44
1,00	1,47	2,02	1,44
1,13	1,42	2,09	1,50
1,12	1,46	2,00	1,48
0,98	1,44	2,12	1,44
1,00	1,46	2,00	1,43

Tabela D.38 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento para $S = 1,07; t_c = 1,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,96	1,51	2,09	1,45
1,20	1,54	1,92	1,53
1,20	1,48	2,15	1,56
1,18	1,59	2,15	1,59
1,11	1,59	2,30	1,60
1,00	1,48	2,18	1,48
1,17	1,51	2,28	1,59
1,20	1,49	2,26	1,59
1,06	1,42	2,04	1,45
1,19	1,50	2,18	1,57
1,19	1,49	2,38	1,62
1,14	1,56	2,23	1,58
1,01	1,52	1,86	1,42
1,09	1,54	2,17	1,54
0,95	1,47	2,16	1,44
1,03	1,42	2,06	1,44

Tabela D.39 – Dimensões dos cristais da cinética de crescimento para $S = 1,07; t_c = 2,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,27	1,69	2,36	1,72
1,25	1,66	2,32	1,69
1,32	1,60	2,28	1,69
1,23	1,66	2,24	1,66
1,34	1,62	2,28	1,70
1,24	1,56	2,15	1,61
1,28	1,70	2,48	1,75
1,16	1,67	2,14	1,61
1,14	1,65	2,20	1,61
1,26	1,68	2,22	1,67
1,27	1,54	2,27	1,64
1,35	1,50	2,15	1,63
1,28	1,62	2,35	1,70
1,34	1,55	2,20	1,66
1,18	1,57	2,25	1,61
1,27	1,46	2,22	1,60

Estudo da cristalização variando a população de sementes.

Tabela D.40 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 100$.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,94	1,36	1,98	1,36
0,89	1,27	1,99	1,31
0,96	1,38	2,02	1,39
0,89	1,33	2,18	1,37
0,88	1,34	1,90	1,31
0,89	1,34	2,01	1,34
0,99	1,30	2,02	1,38
0,97	1,36	2,08	1,40
1,04	1,33	2,10	1,43
1,08	1,36	2,14	1,46
1,02	1,40	1,96	1,41
1,06	1,31	1,94	1,39
0,88	1,27	2,02	1,31
1,06	1,35	2,12	1,45
0,88	1,34	2,01	1,33
0,84	1,27	2,05	1,30

Tabela D.41 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 300$.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,93	1,37	1,90	1,34
0,88	1,24	1,80	1,25
0,96	1,26	1,87	1,31
0,90	1,31	2,08	1,35
0,84	1,24	1,74	1,22
0,86	1,27	1,95	1,29
0,88	1,27	2,00	1,31
0,94	1,23	1,99	1,32
0,93	1,23	1,80	1,27
0,94	1,24	1,93	1,31
0,97	1,36	2,00	1,38
0,96	1,30	1,93	1,34
0,86	1,25	1,74	1,23
0,96	1,38	1,96	1,37
0,89	1,26	1,93	1,29
1,00	1,20	1,96	1,33
0,89	1,25	1,92	1,29
0,84	1,32	1,96	1,30
0,90	1,18	1,88	1,26
0,85	1,24	1,86	1,25
0,86	1,26	1,90	1,27

Tabela D.42 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 500$.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,90	1,19	2,01	1,29
0,92	1,18	1,97	1,29
0,86	1,20	1,90	1,25
0,90	1,18	1,91	1,27
0,95	1,10	1,91	1,26
0,85	1,11	1,96	1,23
0,92	1,21	1,90	1,28
0,91	1,12	1,85	1,24
0,90	1,18	1,91	1,27
0,95	1,19	1,95	1,30
0,82	1,22	1,93	1,25
0,92	1,20	2,05	1,31
0,83	1,20	1,82	1,22
0,90	1,25	1,90	1,29
0,93	1,21	1,84	1,27
0,97	1,26	1,77	1,29
0,93	1,21	2,00	1,31
0,85	1,23	2,02	1,28
0,94	1,19	1,78	1,26
1,02	1,23	2,01	1,36
0,90	1,29	1,77	1,27
0,93	1,22	1,91	1,29

Tabela D.43 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 700$.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,76	1,34	1,90	1,25
0,82	1,27	1,82	1,24
0,86	1,29	1,83	1,27
0,82	1,26	1,85	1,24
0,78	1,23	1,84	1,21
0,82	1,24	1,93	1,25
0,93	1,21	1,86	1,28
0,85	1,30	1,89	1,28
0,95	1,27	1,95	1,33
0,90	1,23	2,02	1,31
1,03	1,29	1,97	1,38
0,79	1,17	1,86	1,20
0,82	1,23	1,97	1,26
0,86	1,24	1,87	1,26
0,84	1,25	1,77	1,23
0,87	1,24	1,99	1,29
0,86	1,22	1,87	1,25
0,81	1,22	1,89	1,23
0,90	1,25	1,94	1,30
0,93	1,24	1,79	1,27
0,91	1,26	2,05	1,33
0,83	1,21	1,84	1,23

Tabela D.44 – Dimensões dos cristais variando a população para $N = 900$.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,97	1,26	1,94	1,33
0,91	1,21	1,80	1,26
0,93	1,30	1,80	1,30
0,93	1,22	2,03	1,32
0,86	1,21	1,79	1,23
0,83	1,27	1,84	1,25
0,79	1,17	1,79	1,18
0,91	1,22	1,90	1,28
0,88	1,24	1,78	1,25
0,79	1,19	1,72	1,17
0,87	1,25	1,95	1,28
0,79	1,27	1,85	1,23
0,94	1,21	1,75	1,26
0,88	1,26	1,95	1,29
0,97	1,23	1,92	1,32
0,79	1,27	1,80	1,22
0,88	1,17	1,88	1,25
0,91	1,18	1,84	1,25
0,86	1,19	1,94	1,26
0,81	1,28	1,87	1,25
0,80	1,22	1,89	1,23
0,83	1,15	1,97	1,23

Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão.

Tabela D.45 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 0,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
0,86	1,12	1,80	1,20
0,85	1,26	1,77	1,24
0,85	1,14	1,75	1,19
0,75	1,22	1,78	1,18
1,05	1,27	1,85	1,35
0,78	1,10	1,77	1,15
0,77	1,18	1,85	1,19
0,72	1,20	1,81	1,16
0,79	1,22	1,86	1,21
0,91	1,31	1,90	1,31
0,76	1,27	1,83	1,21
0,73	1,16	1,83	1,16
0,84	1,16	1,85	1,22
0,70	1,14	1,73	1,11
0,75	1,17	1,77	1,16

Tabela D.46 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 1,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,04	1,55	2,10	1,50
1,09	1,40	1,85	1,41
0,96	1,45	1,87	1,38
0,98	1,61	1,92	1,45
1,10	1,37	1,75	1,38
1,05	1,32	1,82	1,36
1,07	1,46	2,00	1,46
1,05	1,49	2,01	1,47
1,05	1,53	1,95	1,46
1,00	1,36	1,80	1,35
1,21	1,49	1,78	1,48
1,14	1,45	1,93	1,47
1,21	1,48	1,89	1,50
0,96	1,40	2,14	1,42
0,96	1,40	2,02	1,40
1,11	1,40	1,81	1,41

Tabela D.47 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 1,5$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,16	1,55	2,24	1,59
1,22	1,45	2,15	1,56
1,21	1,55	2,32	1,63
1,15	1,45	2,27	1,56
1,13	1,51	1,95	1,49
1,28	1,53	2,17	1,62
1,18	1,53	1,99	1,53
1,28	1,58	2,02	1,60
1,12	1,43	2,09	1,50
1,20	1,55	2,16	1,59
1,16	1,47	2,13	1,54
1,01	1,42	2,00	1,42
1,07	1,54	2,10	1,51
1,13	1,51	1,95	1,49
1,06	1,42	2,24	1,50

Tabela D.48 – Dimensões dos cristais de ácido cítrico usando limão para $t_c = 2,0$ h.

$L_1 \times 10^3$ m	$L_2 \times 10^3$ m	$L_3 \times 10^3$ m	$L_c \times 10^3$ m
1,49	1,68	2,33	1,80
1,41	1,84	2,38	1,83
1,38	1,47	2,23	1,65
1,18	1,72	2,39	1,69
1,10	1,52	2,23	1,55
1,13	1,64	2,16	1,59
1,08	1,52	2,12	1,52
1,17	1,42	2,19	1,54
1,32	1,62	2,30	1,70
1,34	1,71	2,30	1,74
1,39	1,65	2,24	1,73
1,18	1,56	2,12	1,57
1,26	1,54	2,35	1,66
1,41	1,58	2,28	1,72
1,16	1,73	2,25	1,65

APÊNDICE E

TAXA DE RESFRIAMENTO DA SOLUÇÃO

Neste apêndice são apresentadas as medidas de temperatura do banho termostatizado e do termopar usado no cristalizador para determinar a taxa de resfriamento da água do banho e da solução de ácido. Neste experimento foi usada uma solução de ácido cítrico com uma concentração de 273,04 kg de ácido/100 kg de H_2O, além disso, o agitador foi acionado fornecendo um número adimensional de vibração de 0,177. A solução foi colocada no cristalizador a 75,0ºC, vedou-se o vaso de cristalização com a tampa de acrílico e esperou-se o sistema entrar em equilíbrio. A seguir, resfriou-se a solução até 55,0ºC como descrito no Capítulo 5. A Tabela E.1 mostra os valores de temperatura em função do tempo.

Tabela E.1 – Valores de temperatura do banho e do cristalizador em função do tempo.

Tempo (min)	T banho (ºC)	T cristalizador (ºC)
0	75,0	72,3
1	73,2	71,1
2	71,0	69,5
3	68,9	67,9
4	67,1	66,3
5	65,3	64,7
6	63,6	63,1
7	62,0	61,6
8	60,4	60,0
9	58,8	58,4
10	57,3	56,8
11	55,8	55,3
12	54,5	54,0
13	55,8	54,7
14	55,5	54,6
15	55,7	54,4

A Figura E.1 apresenta o ajuste dos dados apresentados na Tabela E.1. Nesses ajustes não foram usados os dados de temperatura dos tempos de 13 a 15 min, pois a partir de 12 min o sistema entrou em equilíbrio.

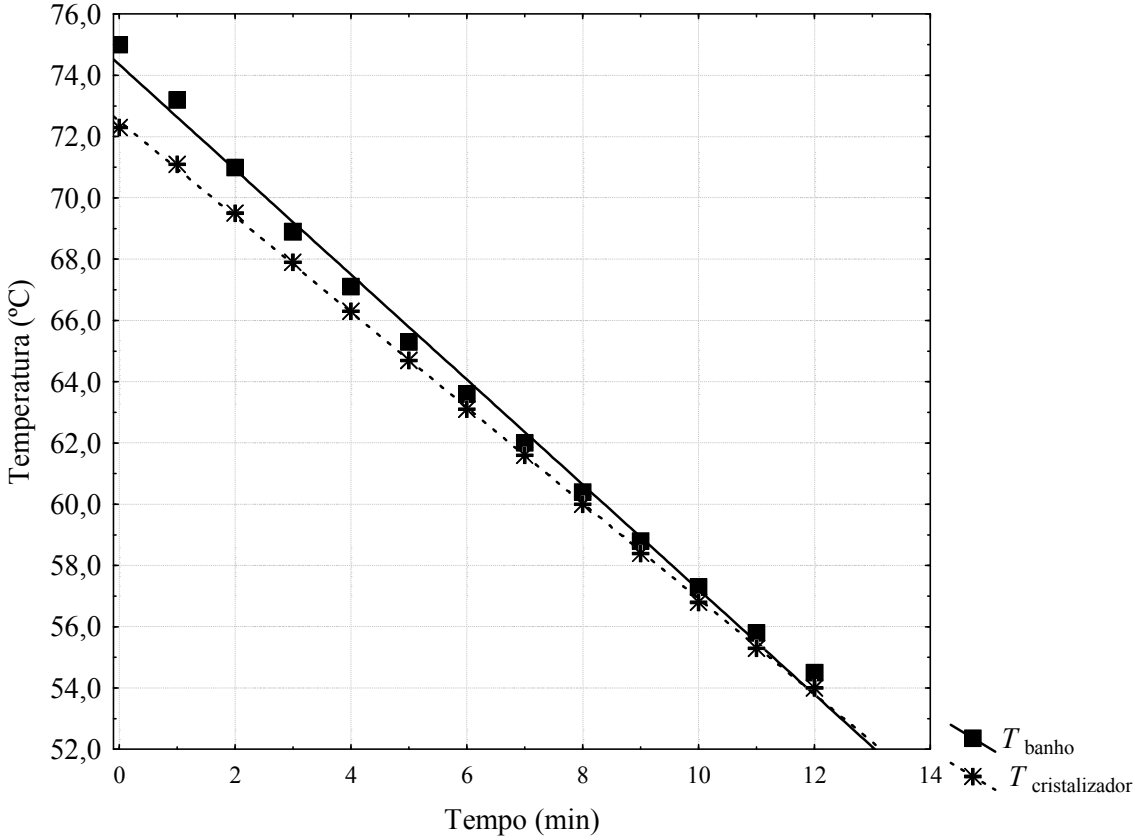


Figura E.1 – Curva de resfriamento do banho e da solução de ácido cítrico.

As Equações (E.1) e (E.2) apresentam os ajustes dos dados de temperatura do banho e do cristalizador em função do tempo.

$$T_{banho} = 74{,}3484 - 1{,}7132\, t \tag{E.1}$$

$$T_{cristalizador} = 72{,}5099 - 1{,}5593\, t \tag{E.2}$$

onde:

T_{banho} é a temperatura do banho termostatizado (ºC); $T_{cristalizador}$ é a temperatura do cristalizador (ºC) e t é o tempo (min).

Os coeficientes de correlação dos ajustes das Equações (E.1) e (E.2) foram de 0,9958 e 0,9997, respectivamente. Logo, pode-se verificar por essas equações que a taxa de resfriamento da água do banho foi de 1,71ºC.min^{-1} e que a taxa de resfriamento da solução de ácido cítrico foi de 1,55ºC.min^{-1}.

APÊNDICE F

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE ELÁSTICA DA MOLA

A constante elástica da mola presente no dispositivo de vibração do cristalizador de leito vibrado, referida no Capítulo 4, foi determinada pela quantificação de sua elongação quando submetida à forças verticais exercidas por massas acopladas à sua extremidade inferior e sujeitas à força gravitacional. As massas consistiram de bolas de aço, as quais eram carregadas em um balde de plástico que estava diretamente ligado à última espira na base da mola. A Tabela F.1 apresenta a força total exercida pelas massas em função da elongação da mola.

Tabela F.1 – Força total exercida pelas massas sobre a mola e a elongação da mola.

Massa (kg)	Força (N)	x (m)
0,000	0,000	0,00000
2,025	19,859	0,00628
4,030	39,522	0,01127
5,990	58,744	0,01297
8,000	78,456	0,01460

A Figura F.1 mostra os pontos obtidos para a elongação da mola (x_{mola}) desde sua posição de repouso, em função da força total exercida pelas massas sobre esta ($F_{\text{elongação}}$).

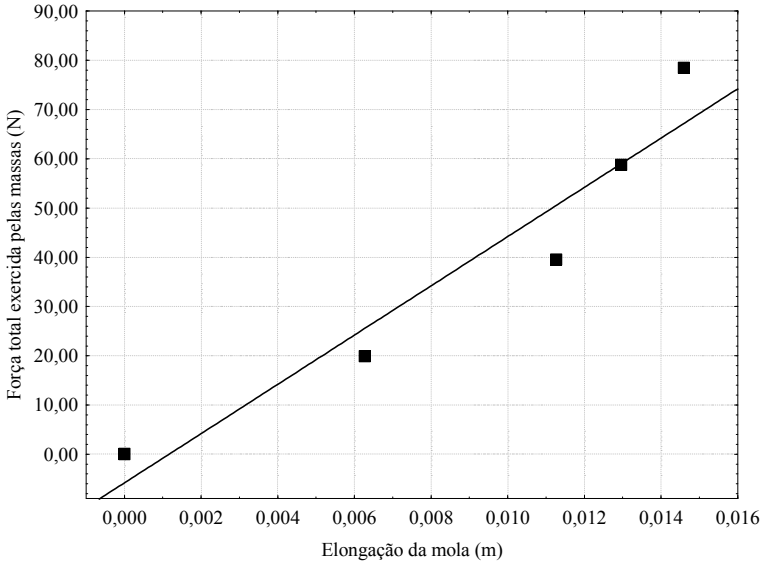


Figura F.1 – Força total exercida pelas massas sobre a mola em função da elongação da mola.

A Equação (F.1) apresenta a regressão dos pontos da Figura F.1, onde: x_{mola} está em (m) e $F_{elongação}$ está em (N), e cujo coeficiente de correlação é r^2=0,9178.

$$F_{elongação} = 5001{,}43x_{mola} - 5{,}82 \qquad \text{(F.1)}$$

O sistema massa-mola não desenvolveu aceleração, ou seja, o sistema permaneceu em equilíbrio estático após cada ensaio e, portanto, a força elástica aplicada pela mola sobre as massas, $F_{elástica}$, é tal que $F_{elástica}$= $F_{elongação}$. Sendo esta força dada pela Lei de Hook, tem-se que $F_{elástica} = k_{mola} \cdot x_{mola}$, logo, k_{mola} corresponde ao coeficiente angular da reta traçada na Figura F.1. Isto é:

$$k_{mola}=5001{,}43\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

A Figura F.2 apresenta uma foto cotada da mola que fica dentro do eixo do sistema de vibração da unidade de cristalização.

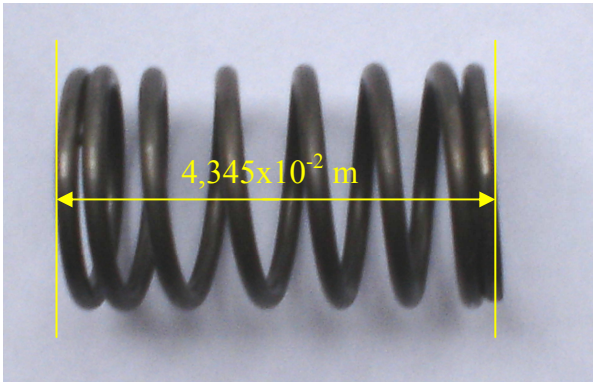


Figura F.2 – Mola usada na unidade de cristalização.

APÊNDICE G

DADOS DE EXTRAÇÃO DO SUCO DE LIMÃO E DADOS DA PRODUÇÃO DE CITRATO DE CÁLCIO

No Apêndice G foram reportados os dados de extração do suco de limão Tahiti, como: massa dos limões em cada batelada de extração, massa de suco obtido sem peneirar e massa de suco peneirado.

Os dados da produção do citrato de cálcio também foram apresentados. Esses dados incluem: volume de NaOH usado nas análises titulométricas, concentração da solução de NaOH, volume de suco usado em cada batelada de precipitação, massa de ácido cítrico presente em cada litro de suco, massa de $Ca(OH)_2$ consumida em cada reação, massa de citrato de cálcio produzido e os rendimentos de cada reação.

A Tabela G.1 mostra os dados de extração da primeira caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes.

Tabela G.1 – Dados de extração da 1ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1461,73	756,03
2ª	15	1078,11	508,48
3ª	15	1167,98	522,91
4ª	15	1329,63	649,72
5ª	15	1365,10	715,04
6ª	15	1341,28	651,23
7ª	15	1456,30	771,82
8ª	15	1316,47	656,14
9ª	15	1509,82	774,63
10ª	15	1338,76	703,49
11ª	15	1371,08	736,41
12ª	15	1253,67	638,07
13ª	15	1617,39	827,95
14ª	15	1294,02	654,36
15ª	16	1445,71	751,85
Total	226	20347,05	10318,13
Média±desvio padrão	15±0	1350,10±136,64	683,31±91,44

A Tabela G.2 reporta os dados de extração da segunda caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes neste trabalho.

Tabela G.2 – Dados de extração da 2ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1611,62	781,20
2ª	15	1493,28	728,73
3ª	15	1616,12	776,89
4ª	15	1827,97	897,01
5ª	15	1499,81	714,22
6ª	15	1526,29	721,39
7ª	15	1447,07	693,14
8ª	15	1807,74	882,58
9ª	15	1627,30	747,51
10ª	15	1628,65	803,72
11ª	15	1464,26	669,44
12ª	15	1551,94	761,17
13ª	19	1821,06	942,37
Total	199	20923,11	10119,37
Média±desvio padrão	15±0	1591,84±123,31	764,75±69,78

A Tabela G.3 apresenta os dados de extração da terceira caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes neste trabalho.

Tabela G.3 – Dados de extração da 3ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1688,79	798,31
2ª	15	1483,05	733,97
3ª	15	1631,83	786,62
4ª	15	1800,17	905,59
5ª	15	1651,20	846,26
6ª	15	1538,32	803,84
7ª	15	1572,88	812,20
8ª	15	1407,72	652,38
9ª	15	1243,01	483,76
10ª	15	1488,63	748,44
11ª	15	1806,25	901,15
12ª	15	1721,75	866,68
13ª	15	1462,94	732,06
14ª	10	877,36	407,16
Total	205	21373,90	10478,42
Média±desvio padrão	15±0	1576,66±162,19	774,71±113,08

A Tabela G.4 mostra os dados de extração da quarta caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes neste trabalho.

Tabela G.4 – Dados de extração da 4ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1031,48	556,74
2ª	15	1024,80	559,83
3ª	15	1041,04	546,02
4ª	15	1037,75	523,96
5ª	15	1101,57	591,51
6ª	15	1063,88	563,48
7ª	15	1063,49	543,15
8ª	15	1071,17	581,97
9ª	15	1033,23	558,39
10ª	15	1032,69	602,01
11ª	15	1027,70	547,65
12ª	15	1006,95	531,90
13ª	15	1047,40	557,13
14ª	15	1011,26	566,07
15ª	15	1039,61	565,26
16ª	15	1000,61	515,26
17ª	15	1044,58	564,34
18ª	19	1337,64	757,64
Total	274	19016,85	10232,31
Média±desvio padrão	15±0	1039,95±24,99	557,33±22,30

A Tabela G.5 reporta os dados de extração da quinta caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes neste trabalho.

Tabela G.5 – Dados de extração da 5ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1404,29	699,67	659,58
2ª	15	1428,17	698,45	668,37
3ª	15	1744,06	924,24	884,18
4ª	15	1553,71	808,11	783,74
5ª	15	1497,34	797,19	782,31
6ª	15	1503,97	768,98	753,99
7ª	15	1513,53	768,20	743,80
8ª	15	1517,62	812,87	802,03
9ª	15	1572,78	856,44	821,95
10ª	15	1506,25	801,84	776,60
11ª	15	1413,46	693,57	688,27
12ª	15	1401,50	711,70	676,07
13ª	15	1587,86	727,14	703,22
14ª	20	1957,04	967,80	912,98
Total	215	21601,58	11036,20	10657,09
Média±desvio padrão	15±0	1511,12±93,95	774,49±69,04	749,55±67,78

A Tabela G.6 apresenta os dados de extração da sexta caixa de limão juntamente com as médias e desvios padrões das variáveis relevantes neste trabalho.

Tabela G.6 – Dados de extração da 6ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1704,53	934,18	874,42
2ª	15	1883,21	1043,38	983,27
3ª	15	1787,14	987,07	943,20
4ª	15	1697,91	932,51	887,49
5ª	15	1689,46	939,92	889,99
6ª	15	1738,24	993,47	948,12
7ª	15	1753,89	983,75	938,63
8ª	15	1696,09	956,63	906,33
9ª	15	1755,76	965,02	915,02
10ª	15	1793,50	1008,38	963,60
11ª	15	1670,36	905,84	865,81
12ª	7	840,97	459,61	438,77
Total	172	20011,06	11109,76	10554,65
Média±desvio padrão	15±0	1742,74±61,90	968,20±39,71	919,63±38,42

A Tabela G.7 reporta os dados de extração da sétima caixa de limão.

Tabela G.7 – Dados de extração da 7ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1174,84	599,48	554,80
2ª	15	1191,27	651,71	606,74
3ª	15	1139,04	619,97	579,92
4ª	15	1117,80	612,31	582,28
5ª	15	1201,72	651,42	616,18
6ª	15	1173,38	623,10	583,40
7ª	15	1134,41	620,77	584,29
8ª	15	1156,65	616,86	581,42
9ª	15	1091,96	606,15	566,15
10ª	15	1244,17	668,50	625,51
11ª	15	1193,24	648,82	598,36
12ª	15	1118,21	588,47	548,21
13ª	15	1094,52	574,62	534,10
14ª	15	1133,85	598,70	553,84
15ª	15	1191,07	661,22	611,72
16ª	15	1204,67	649,53	609,80
17ª	17	1233,90	648,35	603,96
Total	257	19794,70	10639,98	9940,68
Média±desvio padrão	15±0	1160,05±43,59	624,48±27,84	583,55±26,82

A Tabela G.8 mostra os dados de extração da oitava caixa de limão.

Tabela G.8 – Dados de extração da 8ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1478,15	823,23	773,84
2ª	15	1669,78	964,88	909,24
3ª	15	1511,47	866,40	806,98
4ª	15	1542,06	877,68	827,20
5ª	15	1297,74	762,11	717,48
6ª	15	1443,99	803,39	748,19
7ª	15	1354,87	764,17	719,50
8ª	15	1646,96	921,72	866,31
9ª	15	1248,25	723,51	678,52
10ª	15	1139,09	629,07	588,91
11ª	15	1381,58	776,83	731,05
12ª	15	1528,82	878,63	823,40
13ª	9	775,17	453,14	423,26
Total	189	18017,93	10244,76	9613,88
Média±desvio padrão	15±0	1436,90±159,15	815,97±92,66	765,89±87,61

A Tabela G.9 mostra os dados de extração da nona caixa de limão.

Tabela G.9 – Dados de extração da 9ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1351,62	760,46	704,32
2ª	15	1067,60	560,35	519,67
3ª	15	1056,69	568,11	531,33
4ª	15	999,21	553,89	512,99
5ª	15	1206,71	642,65	598,95
6ª	15	996,44	552,55	515,43
7ª	15	1032,05	561,01	514,46
8ª	15	1004,17	545,65	502,04
9ª	15	1298,37	678,03	632,19
10ª	15	1396,53	774,46	719,81
11ª	15	1038,37	578,54	539,62
12ª	15	1314,64	742,69	688,95
13ª	15	1110,92	639,29	589,18
14ª	15	1083,82	584,74	535,35
15ª	15	1094,56	577,93	533,75
16ª	20	1483,18	793,21	729,03
Total	245	18534,88	10113,56	9367,07
Média±desvio padrão	15±0	1136,78±138,76	621,36±80,97	575,87±75,87

A Tabela G.10 apresenta os dados de extração da décima caixa de limão.

Tabela G.10 – Dados de extração da 10ª caixa de limão Tahiti.

Extração	Quantidade de limões	Massa dos limões $\times 10^3$ kg	Massa de suco sem peneirar $\times 10^3$ kg	Massa de suco peneirado $\times 10^3$ kg
1ª	15	1291,77	714,99	667,97
2ª	15	1549,97	884,69	788,96
3ª	15	1636,62	921,31	822,56
4ª	15	1275,37	709,96	668,21
5ª	15	1566,52	796,03	750,27
6ª	15	1369,23	738,56	693,65
7ª	15	1658,50	912,94	858,59
8ª	15	1533,44	836,73	781,34
9ª	15	1706,58	864,93	809,89
10ª	15	1785,01	963,42	908,04
11ª	15	1385,47	728,05	682,75
12ª	24	2433,68	1223,21	1148,99
Total	189	19192,16	10294,82	9581,22
Média±desvio padrão	15±0	1523,50±171,38	824,69±91,93	766,57±81,37

A Tabela G.11 mostra os dados de produção do citrato de cálcio para a primeira batelada de precipitação, juntamente, com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido usando proporções estequiométricas dos reagentes ácido cítrico e hidróxido de cálcio.

Tabela G.11 – Dados da produção de citrato de cálcio da 1ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\overline{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,4	0,0977	1000	65,07	37,64	75,62	0,8959
2ª	10,2	0,0977	1000	63,82	36,92	78,04	0,9427
3ª	9,5	0,0977	1000	59,44	34,38	50,73	0,6579
4ª	10,6	0,0977	1000	66,32	38,36	73,43	0,8535
5ª	9,3	0,0971	1000	57,85	33,46	52,49	0,6995
6ª	9,3	0,0971	1000	57,85	33,46	68,21	0,9089
7ª	9,3	0,0971	1000	57,85	33,46	71,65	0,9548
8ª	9,8	0,0971	1000	60,96	35,26	70,88	0,8963
9ª	9,9	0,0971	1000	61,58	35,62	62,90	0,7874
10ª	9,3	0,0971	1000	57,85	33,46	61,01	0,8130
11ª	8,5	0,0971	1000	52,87	30,58	60,61	0,8838
12ª	9,3	0,0971	640	37,02	21,41	39,45	0,8215
Total	115,4	-	11640	698,48	404,01	765,02	-
Média	9,6	-	1000	60,13	34,78	65,96	0,8450
Desvio padrão	0,6	-	0	3,91	2,26	9,12	0,0964

A Tabela G.12 reporta os dados de produção do citrato de cálcio para a segunda caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.12 – Dados da produção de citrato de cálcio da 2ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,3	0,0971	1000	64,07	37,06	67,01	0,8063
2ª	9,8	0,0971	1000	60,96	35,26	71,61	0,9056
3ª	10,2	0,0971	1000	63,45	36,70	59,92	0,7280
4ª	10,2	0,0971	1000	63,45	36,70	66,76	0,8111
5ª	10,2	0,0971	1000	63,45	36,70	59,09	0,7179
6ª	9,9	0,0971	1000	61,58	35,62	68,29	0,8549
7ª	10,2	0,0971	1000	63,45	36,70	65,08	0,7907
8ª	10,2	0,0971	1240	78,68	45,51	74,62	0,7311
Total	81,0	-	8240	519,09	300,25	532,38	-
Média	10,1	-	1000	62,92	36,39	65,39	0,8020
Desvio padrão	0,2	-	0	1,16	0,67	4,50	0,0662

A Tabela G.13 mostra os dados de produção do citrato de cálcio para a terceira caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.13 – Dados da produção de citrato de cálcio da 3ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,6	0,0971	1000	65,94	38,14	61,79	0,7224
2ª	10,3	0,0971	1000	64,07	37,06	67,51	0,8123
3ª	10,6	0,0971	1000	65,94	38,14	58,55	0,6845
4ª	10,6	0,0971	1000	65,94	38,14	68,81	0,8044
5ª	10,6	0,0971	1000	65,94	38,14	62,61	0,7320
6ª	10,1	0,0971	1000	62,83	36,34	73,30	0,8994
7ª	10,5	0,0971	1000	65,32	37,78	68,07	0,8033
8ª	10,3	0,0971	1000	64,07	37,05	76,96	0,9260
9ª	10,0	0,0971	590	36,70	21,23	37,40	0,7856
Total	93,6	-	8590	556,75	322,02	575,00	-
Média	10,5	-	1000	65,00	37,60	67,20	0,7980
Desvio padrão	0,2	-	0	1,20	0,69	6,11	0,0844

A Tabela G.14 mostra os dados de produção do citrato de cálcio para a quarta caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.14 – Dados da produção de citrato de cálcio da 4ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	9,6	0,0971	1000	59,72	34,54	62,19	0,8028
2ª	9,8	0,0971	1000	60,96	35,26	77,83	0,9842
3ª	9,8	0,0971	1000	60,96	35,26	66,25	0,8378
4ª	9,4	0,0971	1000	58,47	33,82	69,55	0,9170
5ª	9,5	0,0971	1000	59,10	34,19	63,23	0,8248
6ª	9,5	0,0971	1000	59,10	34,19	65,67	0,8566
7ª	9,5	0,0971	1000	59,10	34,19	62,46	0,8147
8ª	9,5	0,0971	1100	65,01	37,60	53,41	0,6333
Total	76,6	-	8100	482,42	279,05	520,59	-
Média	9,6	-	1000	59,63	34,49	66,74	0,8630
Desvio padrão	0,2	-	0	0,98	0,56	5,53	0,0655

A Tabela G.15 reporta os dados de produção do citrato de cálcio para a quinta caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.15 – Dados da produção de citrato de cálcio da 5ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,7	0,0970	1000	66,50	38,47	69,67	0,8076
2ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	75,49	0,8833
3ª	10,4	0,0970	1000	64,63	37,38	72,23	0,8615
4ª	10,4	0,0970	1000	64,63	37,38	79,77	0,9515
5ª	10,5	0,0970	1000	65,26	37,75	66,05	0,7802
6ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	70,59	0,8260
7ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	73,44	0,8594
8ª	10,3	0,0970	1000	64,01	37,03	73,15	0,8810
9ª	10,4	0,0970	1250	80,79	46,73	88,10	0,8406
Total	94,5	-	9250	603,46	349,07	668,49	-
Média	10,5	-	1000	65,33	37,79	72,55	0,8560
Desvio padrão	0,1	-	0	0,85	0,49	4,08	0,0528

A Tabela G.16 apresenta os dados de produção do citrato de cálcio para a sexta caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.16 – Dados da produção de citrato de cálcio da 6ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,4	0,0970	1000	64,63	37,38	75,06	0,8953
2ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	79,42	0,9293
3ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	70,18	0,8212
4ª	10,5	0,0970	1000	65,26	37,75	78,33	0,9253
5ª	10,5	0,0970	1000	65,26	37,75	77,84	0,9195
6ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	68,26	0,7987
7ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	66,78	0,7814
8ª	10,4	0,0970	1000	64,63	37,38	68,38	0,8156
9ª	10,6	0,0970	1000	64,63	38,11	78,75	0,9393
Total	94,8	-	9000	587,93	340,81	663,00	-
Média	10,5	-	1000	65,33	37,87	73,67	0,8700
Desvio padrão	0,1	-	0	0,58	0,32	5,21	0,0640

A Tabela G.17 mostra os dados de produção do citrato de cálcio para a sétima caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.17 – Dados da produção de citrato de cálcio da 7ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	77,48	0,9066
2ª	10,5	0,0970	1000	65,26	37,75	74,00	0,8741
3ª	11,0	0,0970	1000	68,36	39,54	77,74	0,8767
4ª	10,4	0,0970	1000	64,63	37,38	72,46	0,8643
5ª	10,6	0,0970	1000	65,88	38,11	72,88	0,8528
6ª	10,5	0,0970	1000	65,26	37,75	79,90	0,9438
7ª	10,8	0,0970	1000	67,12	38,82	74,58	0,8566
8ª	10,9	0,0970	1490	100,93	58,38	111,93	0,8549
Total	85,3	-	8490	563,32	325,84	640,97	-
Média	10,6	-	1000	66,06	38,21	75,58	0,8820
Desvio padrão	0,2	-	0	1,28	0,74	2,81	0,0325

A Tabela G.18 mostra os dados de produção do citrato de cálcio para a oitava caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.18 – Dados da produção de citrato de cálcio da 8ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH}\times10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco}\times10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,1	0,0970	1000	62,77	36,31	59,56	0,7315
2ª	9,8	0,0970	1000	60,90	35,23	68,54	0,8676
3ª	9,7	0,0970	1000	60,28	34,87	69,21	0,8851
4ª	9,8	0,0970	1000	60,90	35,23	61,54	0,7790
5ª	10,1	0,0970	1000	62,77	36,31	62,49	0,7675
6ª	9,9	0,0970	1000	61,53	35,59	64,97	0,8140
7ª	10,1	0,0972	1000	62,87	36,37	63,60	0,7798
8ª	10,0	0,0972	1400	87,15	50,41	100,37	0,8878
Total	79,5	-	8400	519,17	300,32	550,28	-
Média	9,9	-	1000	61,72	35,70	64,27	0,8030
Desvio padrão	0,2	-	0	1,08	0,62	3,57	0,0556

A Tabela G.19 apresenta os dados de produção do citrato de cálcio para a nona caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.19 – Dados da produção de citrato de cálcio da 9ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH}\times10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco}\times10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,2	0,0972	1000	63,50	36,73	68,59	0,8327
2ª	10,0	0,0972	1000	62,25	36,01	71,07	0,8801
3ª	10,1	0,0972	1000	62,87	36,37	74,82	0,9174
4ª	10,2	0,0972	1000	63,50	36,73	75,23	0,9133
5ª	9,9	0,0972	1000	61,63	35,65	73,84	0,9236
6ª	9,7	0,0972	1000	60,38	34,93	71,99	0,9191
7ª	10,0	0,0972	1000	62,25	36,01	68,81	0,8521
8ª	9,9	0,0972	1050	64,71	37,44	79,76	0,9502
Total	80,0	-	8050	501,09	289,87	584,11	-
Média	10,0	-	1000	62,34	36,06	72,05	0,8910
Desvio padrão	0,2	-	0	1,11	0,64	2,72	0,0367

A Tabela G.20 reporta os dados de produção do citrato de cálcio para a décima caixa de limão, juntamente com os dados de concentração de ácido cítrico por litro de suco e também os resultados de rendimento do sal produzido.

Tabela G.20 – Dados da produção de citrato de cálcio da 10ª caixa de limão Tahiti.

Reação	$\bar{V}_{NaOH} \times 10^6$ (m^3)	N_{NaOH} (N)	$V_{suco} \times 10^6$ (m^3)	$m_{C_6H_8O_7}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca(OH)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	$m_{Ca_3(C_6H_5O_7)_2}$ $\times 10^3$ (kg)	η (-)
1ª	10,0	0,0972	1000	62,25	36,82	71,84	0,8897
2ª	10,2	0,0972	1000	63,50	36,73	72,10	0,8753
3ª	10,2	0,0972	1000	63,50	36,73	78,87	0,9575
4ª	10,1	0,0972	1000	62,87	36,37	66,40	0,8142
5ª	10,5	0,0972	1000	65,36	37,81	63,56	0,7497
6ª	10,3	0,0972	1000	64,12	37,10	69,21	0,8321
7ª	10,3	0,0972	1000	64,12	37,10	71,73	0,8624
Total	71,6	-	7000	445,72	258,66	493,71	-
Média	10,2	-	1000	63,67	36,95	70,53	0,8540
Desvio padrão	0,2	-	0	1,00	0,45	4,87	0,0651