

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

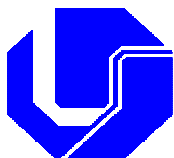
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA PRODUTIVIDADE NO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO
DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO**

GUSTAVO ARAÚJO TEIXEIRA

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA PRODUTIVIDADE NO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO
DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO**

Autor: Gustavo Araújo Teixeira

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

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

Uberlândia - MG

2011

ESTUDO DA PRODUTIVIDADE NO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO EM LEITO VIBRADO

Gustavo Araújo Teixeira

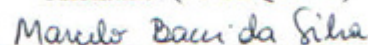
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 21 DE FEVEREIRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



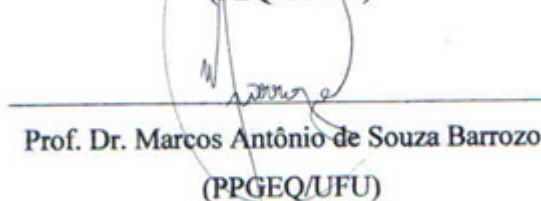
Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

Orientador (PPGEQ/UFU)



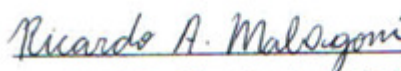
Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva

(FEQ/UFTM)



Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo

(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni

(FEQ/UFU)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Humberto e Mariza, pelo exemplo de dedicação e força durante todo o meu processo de formação, a quem serei eternamente grato. Aos meus irmãos Humberto Jr. e Daniel, pelo apoio nas mais diversas situações e decisões. Aos meus avós José Aires e Maria, pelo exemplo de vida e boa conduta. À minha namorada Cristina, pelo companheirismo incondicional.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos, primeiramente, ao Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer pela orientação, pelas inúmeras contribuições durante o desenvolvimento do trabalho e por ter-me confiado a grande responsabilidade de desenvolvimento deste projeto.

Ao amigo e Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni, pelas orientações e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho, parte experimental e considerações realizadas na qualificação do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo, pelas inúmeras contribuições dadas na parte do planejamento experimental do estudo, pelos conselhos e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por ser o órgão de fomento dessa pesquisa.

Ao amigo e aluno da FEQ/UFU Willian Fernando Vieira, pela ajuda na realização da parte experimental desde o princípio deste estudo, como aluno de Iniciação Científica.

Ao Prof. Javier Lazo, do departamento de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), por ter cedido o equipamento de fotometria, que foi de extrema importância na avaliação da análise superficial dos cristais.

À Cargill S.A., especialmente ao engenheiro Cássio Peixoto, por ter doado todo o ácido cítrico utilizado como matéria-prima no estudo.

Ao Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte, pela contribuição na parte de otimização operacional.

Ao Prof. Dr. Moílton Ribeiro Franco Júnior, pelo empréstimo de um banho ultratermostático.

Aos técnicos da FEQ/UFU - Silvino Corrêa, José Henrique, Cleide Pereira e Rodrigo César - pelos diversos serviços prestados.

Finalmente, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste estudo.

Tudo passa...exceto Deus!

(Chico Xavier)

SUMÁRIO

Lista de Figuras...	i
Lista de Tabelas...	v
Nomenclatura.....	viii
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
 1 – INTRODUÇÃO.....	 1
 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 3
2.1 – O ácido cítrico.....	3
2.1.1 – Solubilidade do ácido cítrico.....	4
2.1.2 – Aplicações do ácido cítrico.....	6
2.1.3 – Produção de ácido cítrico.....	8
2.2 – Introdução à cristalização.....	11
2.3 – Equilíbrio de fases.....	13
2.4 – Metaestabilidade.....	15
2.5 – Hábito cristalino.....	17
2.6 – Etapas da cristalização.....	20
2.6.1 – Força motriz.....	21
2.6.2 – Nucleação.....	22
2.6.2.1 – Nucleação primária.....	23
2.6.2.2 – Nucleação secundária.....	26
2.6.3 – Semeadura.....	29
2.6.4 – Crescimento dos cristais.....	31
2.6.4.1 – Crescimento em espiral.....	33
2.6.4.2 – Crescimento por nucleação bidimensional.....	34
2.6.4.3 – Crescimento rugoso.....	35
2.7 – Vibração aplicada à cristalização.....	36
 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	 42
3.1 – Ensaio preliminares.....	42
3.2 – Unidade experimental de cristalização.....	43

3.3 – Amplitude e frequência de vibração.....	46
3.4 – Metodologia de preparo de soluções.....	47
3.5 – Metodologia para ensaio no cristalizador leito vibrado.....	49
3.6 – Obtenção das sementes de cristalização	50
3.7 – Técnica de quarteamento dos cristais	52
3.8 – Quantificação das amostras	52
3.8.1 – Quantificação da produtividade de ácido cítrico na cristalização em leito vibrado.....	52
3.8.2 – Análise granulométrica dos cristais	53
3.9 – Planejamento composto central.....	56
3.10 – Simulação experimental de cristalizadores em série.....	60
3.11 – Avaliação da nucleação secundária em processos de cristalização em leito vibrado	61
 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 – Determinação da quantidade de sementes empregadas no processo de cristalização em fase densa	63
4.2 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico granular utilizada nos testes do planejamento composto central	64
4.3 – Planejamento composto central	68
4.4 – Simulação de cristalizadores em série	79
4.5 – Movimento de partículas em leito vibrado	82
4.6 - Avaliação da nucleação secundária no processo de cristalização em leito vibrado em fase densa.....	83
 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES	87
5.1. Conclusão	87
5.2. Sugestões	89
 ANEXO A – Certificado de análises do ácido cítrico comercial.....	90
 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
 APÊNDICE A – Dimensões do cristalizador.....	100
APÊNDICE B – Calibração dos termopares	102

APÊNDICE C – Análise granulométrica dos cristais	110
APÊNDICE D – Dimensões dos cristais.....	119
APÊNDICE E – Taxa de resfriamento da solução.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	(a) Fórmula estrutural e (b) sistema cristalográfico do ácido cítrico.....	3
Figura 2.2 -	Solubilidade de ácido cítrico em água.....	6
Figura 2.3 -	Esquema global do fluxo de carbono até citrato em <i>Aspergillus niger</i>	8
Figura 2.4 -	Fluxograma do processo de fabricação de ácido cítrico via fermentação.....	9
Figura 2.5 -	Solubilidade de alguns sais em água: (a) curvas suaves, (b) indicação de ocorrência de mudanças de fase.....	14
Figura 2.6 -	Influência da zona metaestável na nucleação.....	16
Figura 2.7 -	Diagrama de Solubilidade-supersolubilidade de ácido cítrico em água.....	17
Figura 2.8 -	Eixos cristalográficos para descrição dos sete sistemas cristalinos: (a) três eixos $\widehat{yz} = \alpha; \widehat{xz} = \beta; \widehat{xy} = \gamma$; (b) quatro eixos (b) $\widehat{xy} = \widehat{yu} = \widehat{ux} = 60^\circ$ (sistema hexagonal).....	18
Figura 2.9 -	Célula elementar.....	19
Figura 2.10 -	Hábito cristalino em um cristal hexagonal.....	20
Figura 2.11 -	Evolução da supersaturação e do tamanho médio dos cristais em função do tempo durante uma corrida típica em experimentos com uma célula de granulometria a laser, utilizando ácido cítrico anidro.....	21
Figura 2.12 -	O processo de nucleação e a dependência do raio crítico (r_c).....	24
Figura 2.13 -	Nucleação espontânea em soluções supersaturadas de ácido cítrico: A, 460g de ácido cítrico monohidratado por 100g de água ($T^* = 62^\circ\text{C}$); B, 700g ác. cítrico/100g água ($T^* = 85^\circ\text{C}$).....	26
Figura 2.14 -	Sensibilidade das taxas de nucleação em relação ao gradiente de concentração.....	29
Figura 2.15 -	Efeito do número de sementes na taxa de nucleação primária em uma cristalização batelada utilizando ácido cítrico.....	31
Figura 2.16 -	Interface cristal-solução durante crescimento.....	32
Figura 2.17 -	Desenvolvimento de um crescimento espiral a partir de um deslocamento em hélice.....	34
Figura 2.18 -	Crescimento de cristal por mecanismo de nucleação superficial (<i>birth and spread</i>).....	35
Figura 2.19 -	Mecanismo de crescimento rugoso do cristal.....	35

Figura 2.20 - Taxa de crescimento em função da supersaturação para diferentes modelos.....	36
Figura 2.21 - Variação da distribuição de tamanho de cristais com a intensidade de agitação (rpm) e com a amostragem fixa na porção central do equipamento (número adimensional de 0,5).....	37
Figura 2.22 - Unidade de cristalização com discos vibrados.....	39
Figura 2.23 - Esquema da unidade experimental de MALAGONI (2010): A – cristalizador; B – membrana de borracha sintética; C – eixo vibratório; D – excêntrico; E – motor elétrico; F – variador eletrônico de frequência; G – banho termostatizado.....	40
Figura 3.1 - Esquema da unidade de testes preliminares.....	43
Figura 3.2 - Unidade experimental de cristalização em leito vibrado.....	44
Figura 3.3 - Esquema da unidade experimental de cristalização: (A) cristalizador; (B) membrana polimérica; (C) eixo vibratório; (D) excêntrico; (E) motor elétrico; (F) inversor de frequência e (G) banho ultratermostato.....	44
Figura 3.4 - Sistema de agitação interno do cristalizador.....	45
Figura 3.5 - Eixo vibratório.(A) vista frontal; (B) vista lateral.....	45
Figura 3.6 - Excêntrico.(A) vista frontal; (B) vista lateral.....	46
Figura 3.7 - Aferição do sistema de vibração.....	47
Figura 3.8 - Curva de solubilidade do ácido cítrico anidro em água em função da temperatura de saturação.....	48
Figura 3.9 - Fluxograma de preparo das soluções.....	48
Figura 3.10 - Entrada de sementes.....	49
Figura 3.11 - Vista do sistema de filtração dos cristais.....	50
Figura 3.12 - Aparato para obtenção das sementes.....	51
Figura 3.13 - Técnica de quarteamento de amostras.....	52
Figura 3.14 - Aparato utilizado na quantificação por peneiramento.....	53
Figura 3.15 - Metodologia de medida das dimensões lineares utilizando a fotometria.....	55
Figura 3.16 - Esquema do processo de simulação de cristalizadores em série.....	61
Figura 3.17 - Imagens de cristais de ácido cítrico.....	62
Figura 4.1 - Massa de sementes acumulada em função do tempo.....	63
Figura 4.2 - Quantidade de sementes presentes em solução de acordo com o tempo.....	64
Figura 4.3 - Dimensão característica (L_c) das sementes de ácido cítrico comercial.....	65

Figura 4.4 -	Análise estatística da dimensão característica das sementes de ácido cítrico comercial usadas no PCC.....	65
Figura 4.5 -	Análise estatística do resultado de aplicação do modelo RRB às sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC.....	66
Figura 4.6 -	Análise estatística do método do Diâmetro Médio de Sauter utilizado na análise das sementes de ácido cítrico comercial usadas no PCC.....	67
Figura 4.7 -	Resultados do planejamento composto central em relação à produtividade.....	69
Figura 4.8 -	Resíduos em função dos valores preditos.....	72
Figura 4.9 -	Valores observados versus valores preditos.....	73
Figura 4.10 -	Superfície de resposta em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo.....	74
Figura 4.11 -	Superfície de resposta em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.....	75
Figura 4.12 -	Superfície de resposta em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo.....	76
Figura 4.13 -	Produtividade em função dos testes ensaios da condição otimizada.....	77
Figura 4.14 -	Produtividade em função dos testes do PCC e da condição otimizada.....	78
Figura 4.15 -	Granulometria do ácido cítrico obtido no PCC, na Condição otimizada e das sementes.....	79
Figura 4.16 -	Esquema do processo de simulação de cristalizadores em série.....	80
Figura 4.17 -	Produtividade do processo de cristalização serial.....	80
Figura 4.18 -	Diâmetro médio dos produtos da cristalização na condição otimizada e cristizador em série.....	81
Figura 4.19 -	Movimento das partículas no leito vibro-jorro aerado, com vibração induzida por um pistão.....	82
Figura 4.20 -	Sentido do movimento das partículas no leito vibrado.....	83
Figura 4.21 -	Imagens das sementes de ácido cítrico comercial granular.....	83
Figura 4.22 -	Imagens dos cristais obtidos nos testes da condição otimizada.....	84
Figura 4.23 -	Sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no cristizador serial.....	85
Figura 4.24 -	Captura dos cristais representativos dos testes no cristizador serial.....	86
Figura 5.1 -	Formações policristalinas dos cristais de ácido cítrico dos testes da condição otimizada.....	88
Figura 5.2 -	Formação policristalina na superfície dos cristais dos testes em múltiplas etapas.....	89

Figura A.1 -	Vista Vista superior do cristalizado tronco-cônico.....	100
Figura A.2 -	Vista frontal do cristalizador tronco-cônico.....	101
Figura A.3 -	Tampa do cristalizador.....	101
Figura B. 1-	Curva de calibração do termômetro de mercúrio.....	108
Figura B. 2 -	Curva de calibração do termopar Ecill TT-2.....	109
Figura E.1 -	Curva de resfriamento do banho e da solução de ácido cítrico.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Composição do ácido cítrico comercial granular.....	4
Tabela 2.2 -	Dados da solubilidade de ácido cítrico em água a diferentes temperaturas.....	4
Tabela 2.3 -	Solubilidade do ácido cítrico em água em função da temperatura.....	5
Tabela 2.4 -	Aplicações do ácido cítrico.....	7
Tabela 2.5 -	Os sete sistemas cristalinos.....	19
Tabela 3.1 -	Matriz codificada do planejamento composto central.....	57
Tabela 3.2 -	Níveis codificados do PCC.....	58
Tabela 3.3 -	Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas no PCC...	58
Tabela 3.4 -	Adimensionais de vibração, frequências angulares e rotações do excêntrico do PCC.....	59
Tabela 4.1 -	Parâmetros do modelo RRB obtidos para as sementes de ácido cítrico comercial granular.....	66
Tabela 4.2 -	Dados da análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial granular utilizadas no PCC para o Diâmetro Médio de Sauter ($\bar{D}$).....	67
Tabela 4.3 -	Matriz codificada do planejamento composto central com as respostas experimentais.....	68
Tabela 4.4 -	Dados físico-químicos das soluções saturadas ($T=75^{\circ}\text{C}$).....	69
Tabela 4.5 -	Resultados obtidos nos ensaios do PCC.....	70
Tabela 4.6 -	Efeitos principais e de interação sobre a relação massa de cristais por massa de sementes.....	71
Tabela 4.7 -	Efeitos significativos para a relação massa de cristais por massa de sementes.....	71
Tabela 4.8 -	Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta produtividade.....	72
Tabela B.1 –	Dados para a temperatura de $10,0^{\circ}\text{C}$	103
Tabela B.2 –	Dados para a temperatura de $20,0^{\circ}\text{C}$	103
Tabela B.3 –	Dados para a temperatura de $30,0^{\circ}\text{C}$	104
Tabela B.4 –	Dados para a temperatura de $40,0^{\circ}\text{C}$	104
Tabela B.5 –	Dados para a temperatura de $50,0^{\circ}\text{C}$	105
Tabela B.6 –	Dados para a temperatura de $60,0^{\circ}\text{C}$	105
Tabela B.7 –	Dados para a temperatura de $70,0^{\circ}\text{C}$	106
Tabela B.8 –	Dados para a temperatura de $80,0^{\circ}\text{C}$	106
Tabela B.9 –	Dados para a temperatura de $90,0^{\circ}\text{C}$	107

Tabela B.10 – Médias dos dados para as equações de calibração.....	107
Tabela C.1 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (1° teste).....	110
Tabela C.2 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (2° teste).....	110
Tabela C.3 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (3° teste).....	111
Tabela C.4 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.....	111
Tabela C.5 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,-1,-1) do PCC.....	111
Tabela C.6 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,+1,-1) do PCC.....	112
Tabela C.7 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,+1,-1) do PCC.....	112
Tabela C.8 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,-1,-1) do PCC.....	112
Tabela C.9 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,+1,+1) do PCC.....	113
Tabela C.10 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,-1,+1) do PCC.....	113
Tabela C.11 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,-1,+1) do PCC.....	113
Tabela C.12 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,+1,+1) do PCC.....	114
Tabela C.13 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.....	114
Tabela C.14 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.....	114
Tabela C.15 – Análise granulométrica dos cristais do teste ($-\alpha$,0,0) do PCC.....	115
Tabela C.16 – Análise granulométrica dos cristais do teste ($+\alpha$,0,0) do PCC.....	115
Tabela C.17 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0, $-\alpha$,0) do PCC.....	115
Tabela C.18 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0, $+\alpha$,0) do PCC.....	116
Tabela C.19 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0, $+\alpha$) do PCC.....	116
Tabela C.20 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0, $-\alpha$) do PCC.....	116
Tabela C.21 – Análise granulométrica dos cristais do teste da condição otimizada (1° teste).....	117
Tabela C.22 – Análise granulométrica dos cristais do teste da condição otimizada (2° teste).....	117
Tabela C.23 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 1 (1° teste).....	117
Tabela C.24 - Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 1 (2° teste).....	118
Tabela C.25 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 2 (1° teste).....	118

Tabela C.26 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 2 (2° teste).....	118
Tabela D.1 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 1).....	119
Tabela D.2 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 2).....	120
Tabela D.3 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 3).....	120
Tabela E.1 – Temperaturas registradas do banho e do cristalizador em função do tempo.....	121

NOMENCLATURA

A : Área da superfície cristalina (mm^2)

A_{ex} : Amplitude angular do agente excitador (m)

B : Taxa de nucleação ($\text{N/m}^3 \cdot \text{t}$)

C : Concentração do sistema (kg/kg de água)

C^* : Concentração de saturação na temperatura do sistema (kg/kg de água)

CO: Cristalizador dos testes da condição otimizada

CS: Cristalizador em série

D : Diâmetro médio da peneira de restrição (mm)

D : Coeficiente de difusão em massa

d' : Diâmetro de 63,2% das partículas (mm)

$\bar{D}_{co}$: Diâmetro médio de Sauter dos produtos dos testes da condição otimizada (mm)

$\bar{D}_{cs}$: Diâmetro médio dos produtos dos experimentos realizados no cristalizador em série (mm)

D_{agl} : Diâmetro médio das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no CS (mm)

D_i : Diâmetro médio da massa retida (mm)

$\bar{D}$: Diâmetro médio de Sauter (mm)

D_+ : Diâmetro de abertura orifício da peneira imediatamente superior (mm)

D_- : Diâmetro de abertura da peneira em que as partículas ficaram retidas (mm)

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

G : Número de pontos fatoriais

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

G_0 : Velocidade limite de crescimento (m.s^{-1})

ΔG : Energia livre resultante da nucleação homogênea

G_S : Energia livre requerida na formação da superfície do núcleo

G_V : Energia livre resultante da migração do soluto

- k_n : Constante da taxa de nucleação
- L : Tamanho dos cristais (mm)
- L_C : Dimensão característica (mm)
- L_1 : Menor dimensão linear do cristal (mm)
- L_2 : Dimensão linear intermediária do cristal (mm)
- L_3 : Maior dimensão linear do cristal (mm)
- L_s : Tamanho dos cristais de semeadura (mm)
- m : Molalidade (mol/kg)
- m_f : Massa final dos cristais (g)
- m_i : Massa retida em determinado estágio i (g)
- m_s : Massa dos cristais de semeadura (g)
- N : Número de núcleos por unidade de volume
- n : Constante da equação da taxa de nucleação primária
- n : Parâmetro do modelo RRB
- PCC: Planejamento Composto Central
- p : Número de estágios
- R : Constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
- r_c : Raio crítico (mm)
- S : Coeficiente de supersaturação
- t : Tempo (h)
- t_f : Tempo de cristalização (s)
- T : Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- T : Número de pontos adicionais
- T^* : Temperatura de saturação ($^{\circ}\text{C}$)
- V : Volume (m^3)
- w : Concentração de soluto (kg/kg de solvente)
- ω_{ex} : Frequência angular do agente agitador ($1.\text{s}^{-1}$)

X : Distribuição cumulativa das amostras

x : Fração molar da substância anidra

x_1 : Variável codificada do grau de supersaturação

x_2 : Variável codificada do adimensional de vibração

x_3 : Variável codificada do tempo

Δx_i : Fração mássica retida

y : Produtividade (%)

$\hat{y}$: Produtividade predita pelo modelo (%)

Letras Gregas

α : Coeficiente de ortogonalidade

α : Ângulo interno da célula elementar

α : Atividade

β : Ângulo interno da célula elementar

γ : Ângulo interno da célula elementar

γ : Coeficiente de atividade

μ : Potencial químico

σ : Diferença de potencial químico adimensional

Γ : Adimensional de vibração

v : Velocidade (rpm)

ω : Frequência angular ($1.s^{-1}$)

ρ : Densidade ($kg.m^{-3}$)

λ_i : Raízes características

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo de conceitos fenomenológicos, operacionais e, sobretudo, produtividade mássica, na cristalização de ácido cítrico em leite vibrado, utilizando grande população de sementes (fase densa). Foi utilizado um cristalizador tronco-cônico de aço inoxidável, contendo um eixo central móvel com discos perfurados acoplados, que transferiu energia vibracional ao meio de cristalização. Efetuou-se uma representação do escoamento da suspensão com as partículas cristalinas que ilustrou o processo de fluidização do leite. A solução inicialmente saturada, à respectiva temperatura de saturação, foi levada à temperatura de cristalização 55°C, tornando-se supersaturada, e semeada com cristais comerciais de ácido cítrico granular. Foi utilizado como ferramenta estatística um planejamento composto central para construção de um modelo representativo e na verificação da influência das variáveis significativas do processo: tempo de cristalização, concentração de supersaturação e intensidade de vibração. A resposta analisada foi a produtividade (aumento percentual de massa) no processo de cristalização. Através do modelo obtido, foi calculada a condição de máxima produtividade em termos mássicos, que consistiu em um aumento percentual mássico de 164,7%. Esta condição foi posteriormente testada na unidade experimental resultando em uma produtividade de 187,7%. A simulação de cristalizadores em série se deu com a utilização de sementes de ácido cítrico comercial com o mesmo diâmetro final dos testes utilizando a condição otimizada, mantendo-se as demais variáveis constantes, resultando em um aumento percentual mássico, para a segunda etapa de cristalização, de 166,9 %. Estes mostraram eficiência na obtenção de cristais com maior dimensão final. Foi realizada a avaliação da nucleação secundária através da captura de imagem dos cristais nos experimentos de cristalização, onde notou-se o aparecimento de pequenas estruturas policristalinas na superfície cristalina dos cristais, causados pelo alto grau de supersaturação, ou devido à sistemática de separação dos mesmos.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido cítrico; Cristalização; Fase densa; Leite vibrado.

ABSTRACT

The aim of this work was study the phenomenological concepts, operational and, above all, mass productivity in the crystallization of citric acid in vibrated bed, using large population of seeds (dense phase). It was used a truncated conical stainless steel crystallizer, containing a mobile central axis with coupled perforated disks, transferring vibrational energy to the crystallization environment. It was conducted a representation of the crystallization suspension environment flow of crystalline particles that illustrated the process of bed fluidization. The solution initially saturated, to its saturate temperature, was taken to the crystallization temperature 55°C, becoming supersaturated, and seeded with commercial grainy citric acid crystals. It was used as statistic toll a central composite design to construct a representative model and influence verification of process significant variables: crystallization time, a degree of supersaturation and intensity of vibration. The response analyzed was the productivity (mass percentage increase) in crystallization process. Using the model obtained, it was calculated the maximum productivity condition in mass, which consisted a percentage increase in mass of 164.7%. This condition was posteriorly tested in the experimental unit resulting in an productivity of 187.7%. The crystallizers in series simulation occurred using commercial citric acid seeds with the same final diameter of the tests using the optimized conditions, keeping other variables constant, resulting in a mass percentage increase, for the second step, of 166.9%. These showed efficiency in obtaining crystals with larger end. Was performed to evaluate the secondary nucleation by capturing the image of crystals in crystallization trials, where was noticed the appearance of small polycrystalline structures in the crystalline surface of the crystals, caused by the high degree of supersaturation, or due to the systematic separation of these

KEYWORDS: Citric acid; Crystallization; Dense phase; Vibrated bed.

1- INTRODUÇÃO

A cristalização é uma operação unitária de extrema importância no ramo da Engenharia Química e, principalmente, no processamento de alimentos, com produtos característicos com elevado grau de pureza e baixíssimos níveis de contaminação (MULLIN, 1972). É considerada no ramo da Engenharia Química como uma das melhores e mais viáveis técnicas disponíveis para a produção de sólidos puros a partir de soluções impuras, tem a vantagem adicional de proporcionar um produto final com várias propriedades desejáveis, como a uniformidade dos cristais que garantem boas características de fluidez, manipulação e também uma aparência uniforme (MULLIN, 1961).

A vibração é um mecanismo que auxilia no transporte de soluto na etapa da cristalização controlada pela transferência de massa. Consequentemente, a condição de mistura em um dado cristalizador é um fator importante no controle da uniformidade de tamanho de cristais e para manter os cristais em solução durante o processo. Uma boa condição de mistura auxilia uma distribuição uniforme de concentração no cristalizador e evita uma espontânea e excessiva nucleação (KLUG, 1993).

Em um estudo realizado anteriormente na Universidade Federal de Uberlândia, BESSA (2001) avaliou a influência do tipo de agitação na cristalização de ácido cítrico em batelada, onde foram utilizados dois cristalizadores, sendo o primeiro com agitação por paleta rotativa e o segundo por discos vibrados. A unidade experimental relativa ao cristalizador com discos vibrados foi constituída de um cristalizador de leite vibrado de aço inoxidável, com uma seção cilíndrica seguida de uma seção tronco-cônica, um sistema de vibração e um banho termostatizado. A outra unidade constava de um becker de vidro e um sistema de agitação por paleta rotativa e um banho termostatizado.

Segundo BESSA (2001), o cristalizador de leite vibrado apresentou desempenho comparativamente superior em relação ao aumento da dimensão característica dos cristais, aproximadamente 20%, em condições similares de operação. Ao utilizar a vibração, existia ainda a vantagem de menor dano à superfície dos cristais, mesmo em altas frequências de excitação.

Para maiores números de sementes, o cristalizador com discos vibrados apresentou taxa de crescimento com maior uniformidade durante o processo de cristalização.

Outro trabalho desenvolvido anteriormente pelo Grupo de Pesquisa em Processos de Separação da Agroindústria na área de cristalização foi o de MALAGONI (2010), que

trabalhou com a cristalização de ácido cítrico comercial e pequena população de sementes. MALAGONI (2010) estudou o processo de cristalização do ácido cítrico em um cristalizador com um formato tronco-cônico, construído em aço inoxidável e encamisado, com um sistema de vibração constituído por dois discos perfurados.

No trabalho de MALAGONI (2010), avaliaram-se as variáveis independentes: número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes, através de um planejamento composto central (PCC) usando ácido cítrico comercial, em que apenas o número adimensional de vibração afetou significativamente a resposta aumento percentual de massa. Nos ensaios preliminares com o ácido cítrico comercial, determinou-se o ponto de máxima produção de ácido através de uma otimização dos resultados experimentais, no qual o valor correspondente para o adimensional de vibração foi de 0,177, a supersaturação ótima foi de 1,05 e a sementeira foi de 145 unidades para um volume de $2,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

Este trabalho tem como **Objetivo Geral** a continuidade do estudo da cristalização do ácido cítrico em leite vibrado, operando com elevado número de sementes (fase densa), preconizando o estudo da produtividade em que o leite, em condições ótimas, poderia proporcionar.

Os **Objetivos Específicos** foram:

- Estudar a melhor condição operacional do processo de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado operando em fase densa, obtida de um Planejamento Composto Central;
- Avaliar as variáveis relevantes no sistema de cristalização, no qual os fatores escolhidos foram: grau de supersaturação, adimensional de vibração e tempo de cristalização;
- Simular o processo de cristalização serial em leite vibrado;
- Estudar o fenômeno da nucleação secundária na cristalização em leite vibrado.

Na Seção 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica onde será discutida a base teórica do estudo realizado.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção foram apresentadas as bases teóricas para o estudo realizado, abordando aspectos gerais e específicos sobre o processo de cristalização e aprimoramento de conhecimentos sobre o ácido cítrico.

2.1- O Ácido Cítrico

O ácido 2-Hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico ($C_3H_5O(COOH)_3$), mais conhecido como ácido cítrico, é um sólido cristalino branco, inodoro, de sabor levemente ácido, com massa molecular e densidade iguais a 192,13 kg/kmol e $1,665 \text{ kg/m}^3$, respectivamente, ponto de fusão à 153°C e temperatura de decomposição térmica de 175°C . É um ácido orgânico fraco comumente encontrado em frutas, especialmente nas cítricas com as mais variadas concentrações (MORAIS, 2007).

O ácido cítrico pode se cristalizar nas formas anidra e monohidratada, sendo que a temperatura de transição da forma monohidratada para a forma anidra é $36,6^\circ\text{C}$. Os cristais de ácido cítrico anidro são classificados, de acordo com os sete sistemas cristalográficos, como ortorrômnicos, onde as dimensões a , b e c são distintas e os ângulos α , β e γ são de 90° (MULLIN, 2001). A Figura 2.1 (a) representa a fórmula estrutural do ácido cítrico, bem como sua forma ortorrômica (b).

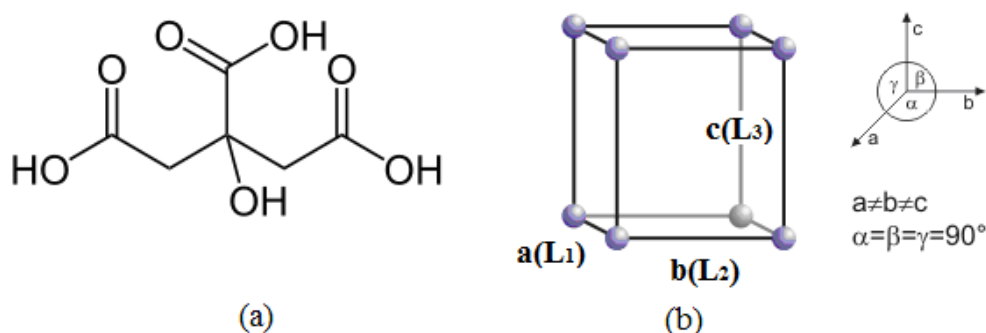


Figura 2.1- (a) Fórmula estrutural e (b) sistema cristalográfico do ácido cítrico
(adaptado de MALAGONI, 2010).

O ácido cítrico é comercializado na forma anidra nas especificações granular e fino-granular, apresentando alto grau de pureza. As principais características do ácido cítrico

granular estão reportadas na Tabela 2.1, sendo que as especificações completas, tanto do ácido granular como do fino granular, fornecidas pelo fabricante encontram-se no ANEXO A.

Tabela 2.1- Composição do ácido cítrico comercial granular (Cargill Agrícola S/A).

Material	Quantidade
Pureza (% massa)	99,80
Umidade (% massa)	0,110
Cinzas	0
Arsênio	Máximo 1 ppm
Metais pesados	Máximo 5 ppm
Chumbo	Máximo 0,5 ppm
Tridodecilamina	Máximo 0,1 ppm

O ácido cítrico anidro fino granular apresenta menor granulometria de cristais comparativamente ao ácido granular, porém com maior pureza, menor nível de umidade e menores índices de contaminação, sendo assim utilizado na preparação das amostras dos experimentos realizados no presente estudo.

2.1.1- Solubilidade do ácido cítrico

O ácido cítrico é altamente solúvel em água, o qual na temperatura de 25°C apresenta solubilidade de 62,5 kg de produto anidro por 100 kg de solução saturada. É moderadamente solúvel em álcool etílico, com solubilidade de 38,3 kg de ácido anidro por 100 kg de solução saturada à 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, 1978).

Dados de solubilidade de ácido cítrico em água em função da temperatura foram disponibilizados por NÝVLT (1971), conforme a Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Dados da solubilidade de ácido cítrico em água a diferentes temperaturas (NÝVLT, 1971).

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

OLIVEIRA (2009) avaliou a solubilidade do ácido cítrico anidro utilizando um aparato experimental que constava de células de equilíbrio, agitadores magnéticos, termopares e banho termostático. Todos os experimentos foram realizados nas condições isobárica e isotérmica, e em condições de agitação e decantação que maximizavam a solubilidade dos compostos. Os dados da solubilidade em água obtidos são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Solubilidade do ácido cítrico em água em função da temperatura (adaptado de OLIVEIRA, 2009).

Temperatura (°C)	20,6	31,2	40,3	49,7	59,5
Solubilidade (g ácido cítrico /100 g solução)	59,78	65,48	68,78	70,96	73,46
Solubilidade (g ácido cítrico/100 g água)	148,64	189,66	220,27	244,31	276,74

A Figura 2.2 apresenta o ajuste dos dados de solubilidade de ácido cítrico anidro em água de OLIVEIRA (2009) e NÝVLT (1971), em relação à temperatura. As curvas de solubilidade apresentaram-se notoriamente bem próximas ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada.

O aparato experimental utilizado por OLIVEIRA (2009) para a realização dos experimentos foi desenvolvido por OLIVEIRA (2004) no estudo do equilíbrio líquido-líquido. Este aparato foi constituído por células de equilíbrio, agitadores magnéticos, termopares e banho termostático. Inicialmente foi realizado um estudo para determinar um valor aproximado do tempo de agitação e o tempo de decantação das misturas, a serem empregados nos experimentos. Para isto, foi realizado um planejamento de experimento não fatorial do composto central (BOX; HUNTER, 1957) com alfa por rotatividade (1,414). As respostas de cada experimento foram à maximização da solubilidade em função da agitação e da decantação. Definidas as condições de agitação e de decantação que maximizam a solubilidade dos referidos ácidos, foram realizados experimentos isotérmicos e isobáricos para a determinação das solubilidades dos ácidos de interesse, em solventes puros e em misturas, de solventes em várias concentrações e nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60°C. Os dados de OLIVEIRA (2009) foram utilizados neste trabalho para determinação dos níveis de supersaturação a serem usados no processo de cristalização do ácido cítrico.

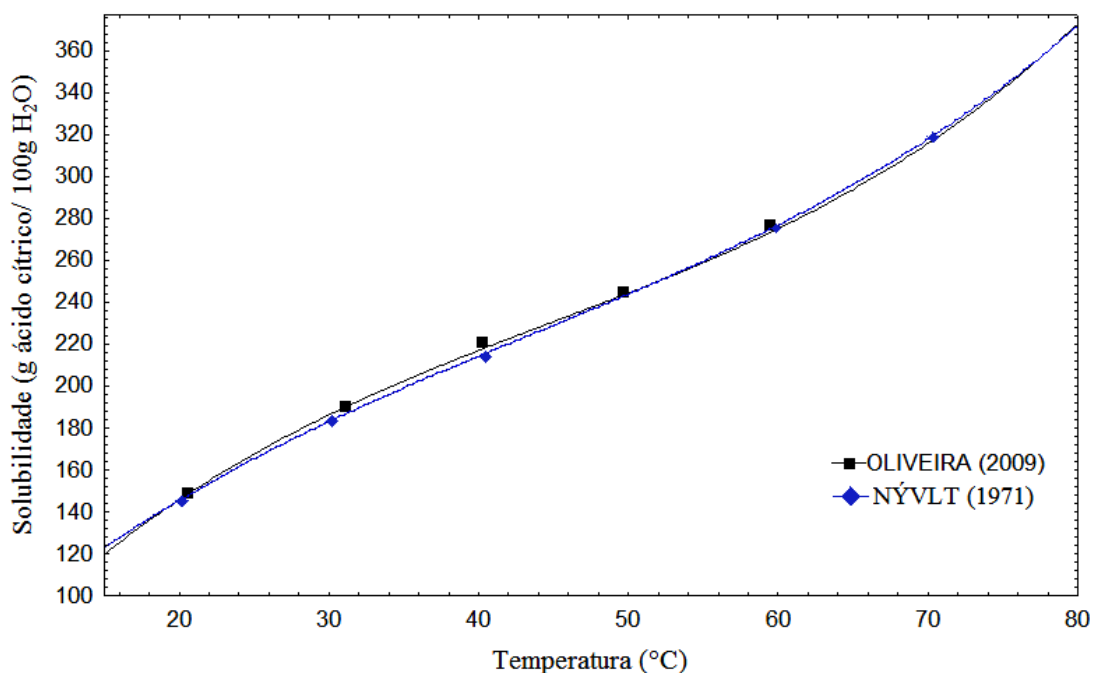


Figura 2.2- Solubilidade de ácido cítrico em água.

2.1.2- Aplicações do ácido cítrico

O ácido cítrico é muito utilizado na indústria de alimentos, bebidas e fármacos, além de ser empregado em uma vasta quantidade de processos industriais (NOTHENBERG, 1983; SOCCOL *et al.*, 2003). Cerca de 70% da produção é utilizada pela indústria de alimentos e bebidas, 12% pela indústria farmacêutica e 18% por outras indústrias (SANTOS, 2005).

Na indústria de alimentos, é utilizado em larga escala como acidulante por apresentar sabor agradável, níveis mínimos de toxicidade e alta solubilidade (SOCCOL *et al.*, 2003). Possui ainda a capacidade de complexação com metais pesados como ferro e o cobre, que tem conduzido à crescente utilização como estabilizante para reduzir a oxidação em óleos e gorduras, que é catalisada por estes metais, auxiliando na conservação do produto (RODRIGUES, 2006). A propriedade de antioxidante aliada ao baixo grau de corrosividade a determinados materiais leva ao emprego deste ácido como desincrustador de equipamentos industriais como caldeiras e trocadores de calor (NOTHEMBERG, 1983).

Na indústria farmacêutica pode ser utilizado como estabilizante de ácido ascórbico por causa de sua ação quelante. Também é usado em antiácidos e analgésicos juntamente com carbonatos e bicarbonatos para gerar gás carbônico. Sais de citrato, como citrato trissódico e

citrato tripotássico, são usados na medicina para evitar a coagulação do sangue e na indústria alimentícia como emulsificante para a fabricação de certos produtos como o queijo (RODRIGUES, 2006).

Na Tabela 2.4 encontram-se outras aplicações do ácido cítrico segundo SANTOS (2008).

Tabela 2.4- Aplicações do ácido cítrico (SANTOS, 2008).

Aplicações	Indústrias	Funções
Bebidas	Refrigerantes e xaropes	Estimula o sabor natural da fruta. Atua como acidulante em bebidas à base de carbonato e sacarose.
	Vinhos e cidras	Efetua o ajuste de pH e inibe a oxidação.
Alimentos	Congelamento de frutas	Protege o ácido ascórbico por inativação de traços de metais.
	Produtos lácteos	Atua como emulsificante em sorvetes e no processamento de queijo. Atua como agente acidificante em queijos e também como antioxidante.
	Ração animal	Complementação alimentar.
Farmacêutica	Cosméticos	Atua como agente tamponante no ajuste do pH.
	Remédios	Efervescente ao combinar-se com bicarbonatos, antioxidante na preparação de vitaminas, anticoagulante entre outras.
Outros	Limpeza de metal	Remove óxidos metálicos da superfície de metais ferrosos e não ferrosos, para operação de limpeza de óxidos de cobre e ferro.
	Óleos e gorduras	Atua como estabilizante através da complexação com metais pesados como o ferro e o cobre.

2.1.3- Produção de ácido cítrico

O desenvolvimento do processo de fabricação do ácido cítrico em escala comercial ocorreu a partir do trabalho de CURIE (1917), onde foi empregado o *Aspergillus niger* no processo de fermentação em superfície, que foi um marco no processo de produção.

A produção comercial de ácido cítrico começou na Inglaterra em 1960 a partir do citrato de cálcio importado da Itália. A descoberta da síntese desse ácido via fermentação pode ser datada de 1983 pelo botânico Whermer, na Alemanha. No entanto, suas tentativas de produzir ácido cítrico em escala comercial foram infrutíferas (GREWAL; KALRA, 1995).

Atualmente, o processo de fabricação do ácido cítrico é quase que, exclusivamente, biossintético. Utiliza-se como agente biológico o fungo *Aspergillus niger*. Dois processos são utilizados na biossíntese desse ácido, o de superfície e o submerso, que se diferenciam essencialmente pelo modo de crescimento do microrganismo (LEONEL; CERADA, 1995).

A bioprodução de ácido cítrico via fermentação é resultado de uma operação incompleta que ocorre no ciclo do ácido carboxílico (STAINER *et al.*, 1976). Este seria formado devido a uma deficiência nutricional que causaria a quebra do ciclo de Krebs, na etapa de formação de citrato (MARISON, 1988).

O metabolismo pode ser dividido em três etapas principais: (A) a quebra das hexoses em piruvato e CO₂ na via glicolítica, (B) a formação de oxaloacetato a partir de piruvato e CO₂, por via anaplerótica e (C) o acúmulo de ácido cítrico com o ciclo de Krebs (KUBICEK; ROHR, 1986). Um esquema do balanço de carbono representando estas três etapas é apresentado na Figura 2.3.

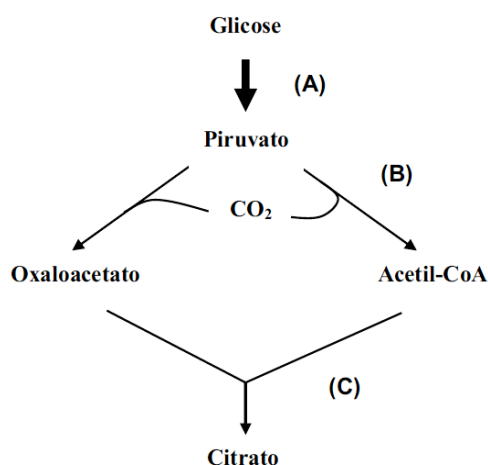


Figura 2.3- Esquema global do fluxo de carbono até citrato em *Aspergillus niger* (adaptado de KUBICEK; ROHR, 1986; SANTOS, 2008).

O ácido cítrico é um dos produtos de fermentação mais produzidos no mundo, principalmente via fermentação submersa de meios à base de sacarose ou amido (RODRIGUES, 2006). A produção global aproximada desse ácido no ano de 2007 foi superior a 1,6 bilhões de toneladas (BEROVIC; LEGISA, 2007).

HARRISON *et al.* (2003) descreveram uma planta industrial de produção de ácido cítrico com capacidade de produção de 10.000 toneladas de cristais de ácido cítrico por ano, conforme Figura 2.4.

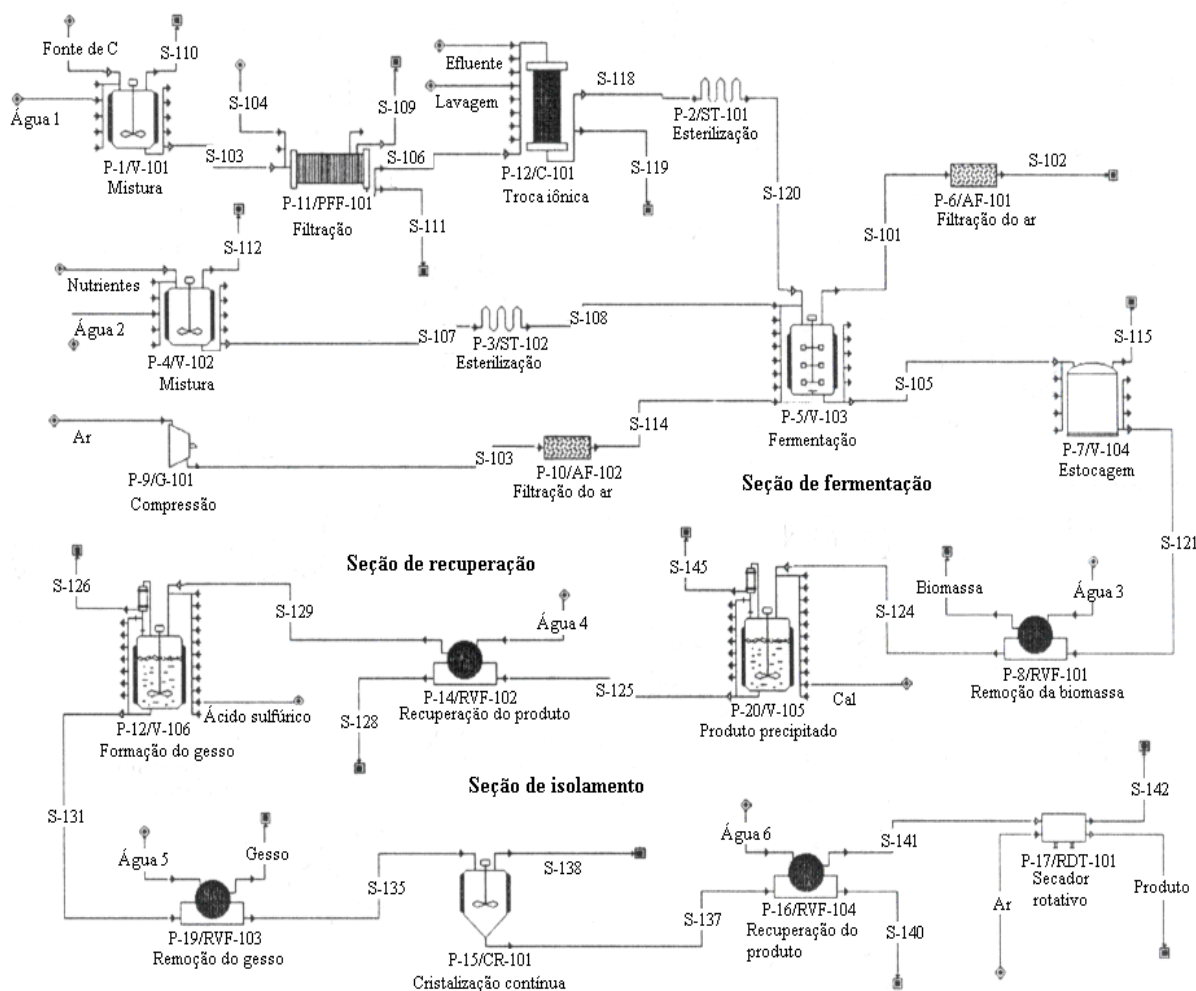


Figura 2.4- Fluxograma do processo de fabricação de ácido cítrico via fermentação (adaptado de HARRISON *et al.*, 2003; MALAGONI, 2010).

No primeiro estágio do processo, tem-se a entrada do melaço (fonte de carbono da fermentação) em um tanque agitado encamisado com volume útil de 80 m^3 . 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 $2,1 \text{ m}^3$. A

solução contendo material cru purificado é esterilizada usando calor. A capacidade deste esterilizador é de $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (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) (HARRISON *et al.*, 2003).

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 $207,4 \text{ m}^3$ de caldo. Cada fermentador da produção (V-103) é precedido por dois pequenos fermentadores de semente, os quais não são apresentados no fluxograma (HARRISON *et al.*, 2003).

De acordo com HARRISON *et al.* (2003), 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, o 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 (HARRISON *et al.*, 2003).

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, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 (HARRISON *et al.*, 2003).

Um terceiro filtro (RVF-103) remove o gesso e produz uma solução impura de ácido cítrico. Nas etapas de precipitação, um bom controle de pH e temperatura é importante para

maximizar a produção de ácido cítrico. A solução resultante é concentrada e cristalizada usando um evaporador/cristalizador contínuo - CR-101 (HARRISON *et al.*, 2003).

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 (HARRISON *et al.*, 2003).

2.2 - Introdução à cristalização

A cristalização é uma técnica de separação e purificação empregada na produção de uma grande variedade de materiais, desde a produção de químicos em larga escala até especialidades químicas e farmacêuticas, que pode ser definida como uma mudança de fase na qual o produto cristalino é obtido de uma solução homogênea com dois ou mais constituintes (MYERSON, 2002). Em termos de Engenharia Química moderna, a cristalização é um processo de transferência de calor e massa simultâneos com uma forte dependência da dinâmica do fluido e da partícula.

A cristalização pode ocorrer tanto na formação de partículas sólidas em vapor, como em gelo; na solidificação de um material fundido, como na manufatura de cristais de maior escala; a partir de uma solução líquida. A cristalização a partir de soluções é importante industrialmente pela variedade de materiais que são comercializados na forma cristalina (McCABE *et al.*, 1993). Aplicações mais recentes incluem materiais e substâncias cristalinas em dispositivos eletrônicos, medicamentos e uma grande variedade de aplicações específicas (JONES, 2002).

A cristalização de particulados possui desvantagens como a necessidade de separação subsequente sólido-líquido, que pode ser dispendioso em processos industriais. A escala da operação unitária de cristalização exerce larga influência nas características do produto final e, posteriormente, nas etapas de separação requeridas (JONES, 2002). A necessidade de se purificar mais de uma substância gera dificuldades como equipamentos adicionais e a reprodutibilidade dos dados é dificultada e difícil de ser alcançada (MOYERS; ROUSSEAU, 1987).

Segundo MYERSON (2002) e NÝVLT *et al.* (1985), a cristalização depende de uma força motriz que, neste caso, é conhecida como supersaturação. Uma solução em que a

concentração do sistema sólido líquido excede a concentração de equilíbrio (saturação) a uma dada temperatura, é conhecida como solução supersaturada.

Para a cristalização de substâncias muito solúveis em solução é requerida a evaporação do solvente para alcançar concentrações acima da região de equilíbrio ou mesmo resfriamento da mesma para diminuição da solubilidade. Na precipitação de substâncias pouco solúveis, a supersaturação é alcançada pela adição de reagentes, utilização de sistema pressurizado ou utilização de reação química. Estes métodos conferem ao sistema a força motriz necessária na cristalização de substâncias (MERSMAN, 1995).

Em termos fenomenológicos, a cristalização sofre grande influência da condição de metaestabilidade relacionada com o estado de supersaturação do soluto, baseada no estabelecimento da força motriz, da formação do núcleo do cristal e do controle do crescimento uniforme dos cristais (MULLIN, 1972).

O nível de supersaturação pode ser mensurado através do coeficiente de supersaturação S do sistema, evidenciado na Equação (2.1), em que C e C^* são, respectivamente, a concentração do sistema e a concentração de saturação na temperatura do sistema, ambas em kg/kg de água.

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.1)$$

A supersaturação pode ser também definida segundo NÝVLT *et al.* (1985) pela diferença de concentração (ΔC), conforme Equação (2.2).

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.2)$$

A cristalização é um processo exotérmico com liberação de calor em seu processo direto. O calor latente envolvido na formação de sólidos a partir de uma solução é conhecido como calor de cristalização, que varia com a temperatura e concentração. O calor de cristalização é o mesmo calor absorvido pelo soluto cristalino a ser dissolvido em uma solução saturada em processo inverso ao referenciado (McCABE *et al.*, 1993).

2.3 - Equilíbrio de fases

A cristalização é um processo em que o sólido cristalino é formado externamente às outras fases existentes, seja sólida, líquida ou vapor. A fase líquida pode ser matéria fundida ou uma solução. A fase sólida precipita da solução se o potencial químico da fase em questão é menor que o do componente correspondente em solução (NÝVLT, 1971).

Dados de equilíbrio do sistema são essenciais na predição e viabilidade do processo, na preparação da solução e avaliação das condições operacionais do mesmo. O diagrama de fases é imprescindível nessa avaliação, sendo utilizado na obtenção de informações sobre mudanças de fase e composições do sistema em dadas temperatura e pressão (MOYERS; ROUSSEAU, 1987).

A natureza física do sistema pode ser expressa em termos das fases presentes e o número de fases é dependente da alteração de uma ou mais de três variáveis: temperatura, pressão e concentração. A natureza química do sistema pode ser expressa em termos dos componentes e o número de componentes é fixado através de um sistema conhecido (MULLIN, 2001).

O princípio de solubilidade de produtos não é aplicável em todas as situações. Em altas concentrações, interações elétricas, formação de complexos e não idealidade de soluções fazem a predição do efeito de espécies iônicas na solubilidade de outras espécies iônicas mais complexas. A interação entre o solvente e o soluto determina as diferenças na solubilidade comumente encontradas para uma dada espécie orgânica em diferentes solventes (SCHWARTZ; MYERSON, 2002).

No processo de cristalização conceituar solubilidade e supersaturação é imprescindível, devido à importância que os mesmos representam no processo. A solubilidade representa a concentração em que o soluto sólido e a solução líquida estão em equilíbrio. A maioria dos materiais se torna mais solúvel com o aumento da temperatura, com exceção de alguns que não sofrem interferência da mesma ou que têm a curva de solubilidade invertida, em que a solubilidade decresce com o aumento da temperatura (McCABE *et al.*, 1993).

Algumas solubilidades de sais são exemplificadas na Figura 2.5, em que as concentrações são expressas em kg da substância anidro por 100 kg de água. Nem todas as curvas apresentam comportamento suave, independente da tendência das mesmas, como pode-se notar na Figura 2.5(b), onde as descontinuidades nas curvas de solubilidade denotam mudança de fase (MULLIN, 2001).

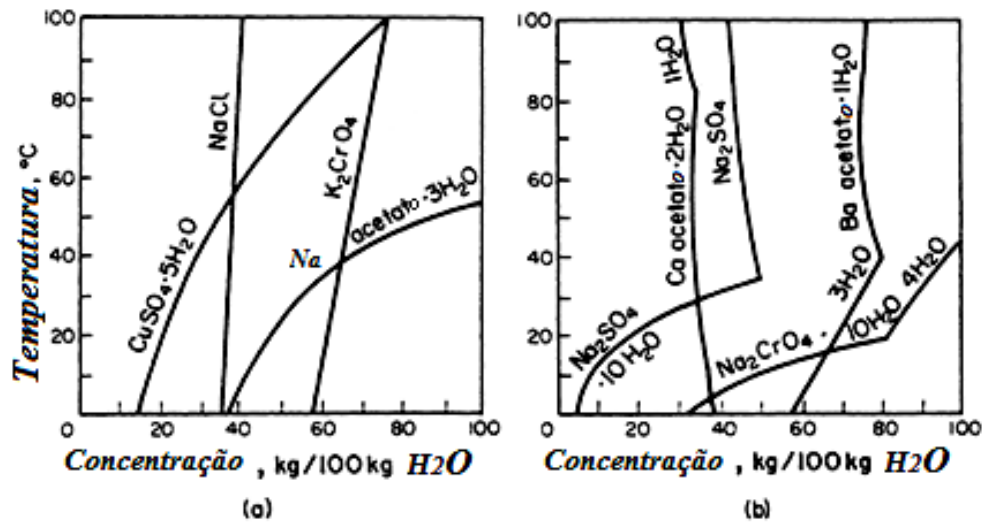


Figura 2.5- Solubilidade de alguns sais em água: (a) curvas suaves, (b) indicação de ocorrência de mudanças de fase (MULLIN, 2001).

A solução é dita saturada na condição de solubilidade máxima de soluto. A supersaturação pode ser facilmente entendida como a concentração em que a quantidade de soluto excede a condição de equilíbrio em solução, na qual o estado de supersaturação representa a instabilidade do sistema (MYERSON, 2002).

A forma adimensional proposta por MYERSON (2002) é descrita na Equação (2.3), em que μ é o potencial químico, C a concentração (kg/100kg H₂O), α representa a atividade, γ o coeficiente de atividade e $*$ representa a referida propriedade no estado de saturação.

$$\frac{\mu - \mu^*}{RT} = \ln \frac{\alpha}{\alpha^*} = \ln \frac{\gamma C}{\gamma C^*} \quad (2.3)$$

Na maioria dos casos, os coeficientes de atividade não são conhecidos e a diferença de potencial químico adimensional (σ) é aproximada pela diferença de concentração, apresentada pela Equação (2.4).

$$\sigma = C - \frac{C}{C^*} \quad (2.4)$$

Esta aproximação da idealidade esbarra em alguns pontos preponderantes em certos estudos, como crescimento cristalino e nucleação, que acabam por não ser recomendados nestes casos.

2.4- Metaestabilidade

Soluções supersaturadas exibem uma zona metaestável, que constitui o nível de supersaturação permitido durante todo o processo de cristalização para uma operação estável sem nucleação espontânea (FUJIWARA *et al.*, 2002).

A região metaestável é possuidora de duas porções distintas, sendo a primeira relativa a valores mais baixos de supersaturação, onde realmente não se apresenta qualquer forma de nucleação, enquanto que a segunda é caracterizada por maiores graus de saturação, em que existe a possibilidade de nucleação, propiciada pelo elevado tempo de manutenção na condição de saturação estabelecida, denominada por alguns autores de sessão intermediária (NÝVLT *et al.*, 1985).

Dentro desta zona metaestável, a nucleação espontânea não se dá facilmente, a menos que se tenha um aumento da supersaturação em que a nucleação espontânea ocorra, atingindo o limite de metaestabilidade.

Toda solução tem um nível de supersaturação máximo a ser alcançado antes de se tornar instável. A zona entre a curva de saturação e esta região de instabilidade é chamada de zona metaestável, região onde todas as operações de cristalização ocorrem. A fronteira existente entre as zonas metaestável e instável tem uma definição termodinâmica e recebe o nome de curva espinodal, que representa o limite absoluto da região metaestável em que a separação de fase pode ocorrer imediatamente (MYERSON, 2002).

O limite de metaestabilidade é, em contraste com o limite de saturação, não mensurável termodinamicamente e não claramente definido cineticamente (MERSMAN, 1980).

A metaestabilidade depende de uma infinidade de parâmetros como nível de temperatura, taxa de geração da supersaturação, propriedades da solução, impurezas presentes, taxa de agitação, entre outras. O controle da supersaturação momentânea é imprescindível no controle orientado da nucleação e processos de crescimento (ULRICH; STREGE, 2002).

MERSMAN (1995) exemplifica a relação da zona metaestável com a nucleação, mostrada na Figura 2.6.

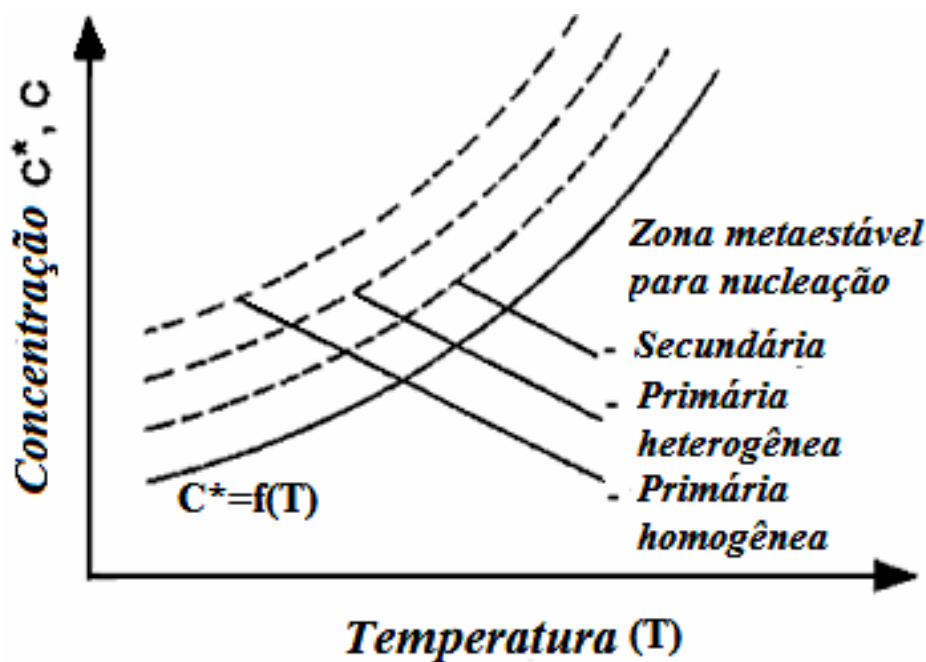


Figura 2.6- Influência da zona metaestável na nucleação (adaptado de MERSMAN, 1995).

A zona de metaestabilidade descrita representa a faixa de operação de qualquer processo de cristalização, que pode ser ajustado de acordo com o produto de interesse, tornando-se assim a variável determinante do processo como um todo.

O real controle do processo de cristalização pode ser realizado através do conhecimento da largura da zona metaestável e do controle operacional, durante todo o processo de cristalização.

Assim, mudanças na faixa da zona metaestável, devido a diferentes concentrações de aditivo, a temperatura, bem como os níveis de supersaturação que variam devido ao crescimento do cristal, podem ser consideradas condições ótimas do processo, ou seja, um máximo de eficiência com obtenção simultânea da qualidade do produto desejado pode ser alcançado (ULRICH; STREGE, 2002).

Estudos realizados por GROEN; ROBERTS (2001), mostram a abrangência da zona metaestável para soluções altamente concentradas de ácido cítrico anidro em água, conforme mostra a Figura 2.7.

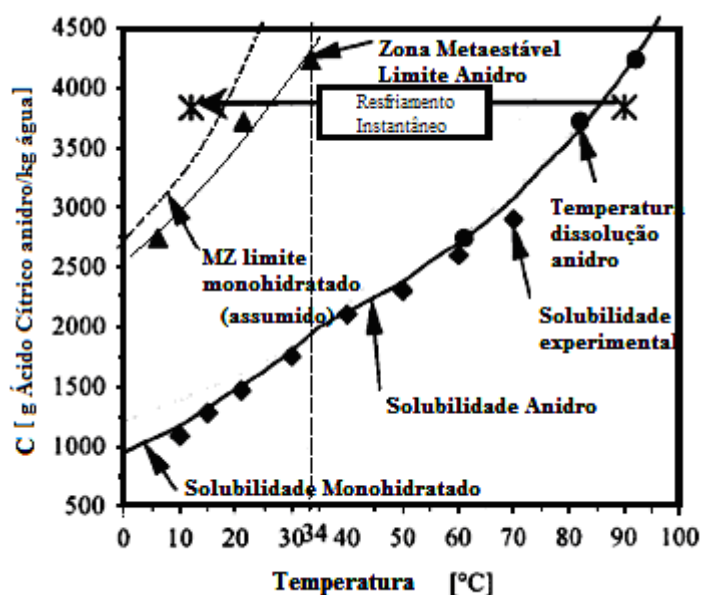


Figura 2.7- Diagrama de solubilidade-supersolubilidade de ácido cítrico em água (GROEN; ROBERTS, 2001).

O diagrama mostra que, em temperaturas entre 50 e 90°C, existe uma zona metaestável ampla que primeiramente alcança a zona metaestável limite do ácido anidro. Isto também denota que a obtenção de cristais na forma monohidratada do ácido somente será factível através de resfriamentos instantâneos, que nem sempre resultam num produto de qualidade e uniforme.

MERSMAN (2001) afirmou que, para a cristalização do ácido cítrico anidro, a temperatura de operação seria em torno de 60°C e tempo de residência de 8380 s.

2.5 - Hábito Cristalino

A diferenciação básica entre uma partícula sólida amorfa e uma estrutura cristalina é a configuração extremamente organizada de átomos, de moléculas ou de íons dispostos em redes espaciais tridimensionais que esse último possui (FOUST *et al.*, 1982).

Os verdadeiros cristais sólidos compreendem uma grade rígida de moléculas, átomos ou íons, cuja distribuição é característica de cada substância. A regularidade da estrutura interna deste corpo sólido resulta na forma característica cristalina; superfícies suaves ou desenvolvimento de faces como o cristal cresce, e os planos destas faces se apresentam

paralelos aos planos atômicos nas grades. Muito raramente, contudo, podem-se encontrar cristais idênticos, mesmo em substâncias iguais.

O hábito cristalino, muitas vezes desempenha um papel vital no crescimento de cristais de alta qualidade e seu uso industrial, sendo o estudo das causas de modificação de um hábito, um campo interessante para pesquisadores. O hábito cristalino e as taxas de crescimento das faces individuais, que dependem das condições de crescimento, estão estreitamente inter-relacionados (MILLAN *et al.*, 1997).

Existem apenas 32 possíveis combinações entre elementos de simetria, incluindo o estado assimétrico (sem elementos de simetria), que são chamados de grupos ou classes. Todas, com exceção de uma ou duas destas classes, foram observadas em corpos cristalinos. Por conveniência, essas 32 classes foram agrupadas em sete sistemas, que são conhecidos como: regular (5 classes possíveis), tetragonal (7), ortorrômbico (3), monoclinico (3), triclinico (2), trigonal (5) e hexagonal (7). Estes podem ser descritos com referência em três eixos, e o ângulo formado entre estes (α, β, γ), mostrado na Figura 2.8(a), exceto para o sistema hexagonal que requer quatro eixos, como mostra a Figura 2.8(b) MULLIN (2001).

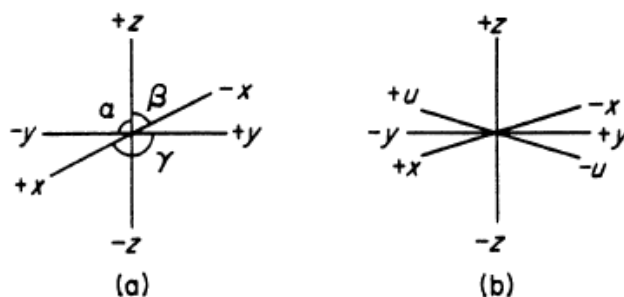


Figura 2.8- Eixos cristalográficos para descrição dos sete sistemas cristalinos: (a) três eixos $\widehat{yz} = \alpha; \widehat{xz} = \beta; \widehat{xy} = \gamma$; (b) quatro eixos $\widehat{xy} = \widehat{yu} = \widehat{ux} = 60^\circ$ (sistema hexagonal) (MULLIN, 2001).

A descrição da 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 2.9.

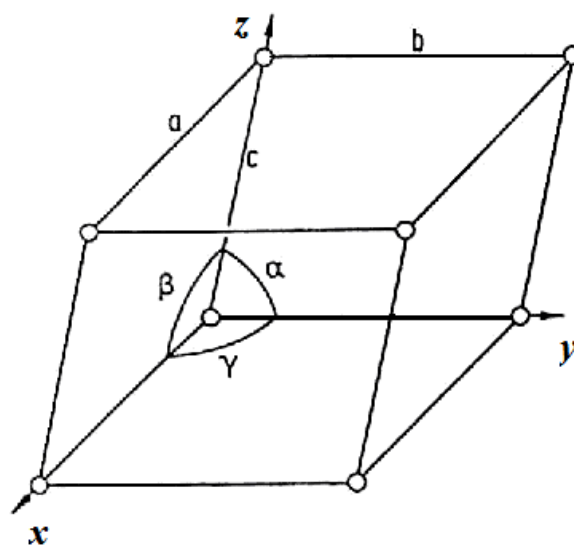


Figura 2.9- Célula elementar (MERSMAN, 2001).

Descrições dos sete sistemas cristalinos, juntamente com alguns dos outros nomes ocasionalmente empregados, são dados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5- Os sete sistemas cristalinos (MULLIN, 2001).

<i>Sistema</i>	<i>Outros nomes</i>	<i>Ângulos Inter-axiais</i>	<i>Comprimento axial</i>	<i>Exemplos</i>
Regular	Cúbico Octaédrico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y = z$	Cloreto de sódio Cloreto de potássio
Tetragonal	Isométrico Piramidal Quadrático	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y \neq z$	Sulfato de níquel Zircônio
Ortorrômico	Rômboico Prismático Isoclínico Trimétrico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Permanganato de potássio Ácido cítrico Nitrato de prata
Monoclínico	Monosimétrico Clinorrômboico Oblíquo	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$x \neq y \neq z$	Sacarose Clorato de potássio
Triclínico	Assimétrico Anórtico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Dicromato de potássio
Trigonal	Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$x = y = z$	Rubi Safira
Hexagonal	-	<i>Eixo z é perpendicular à x, y e z, que é inclinado a 60°</i>	$x = y = u \neq z$	Grafite Gelo Nitrato de potássio

Os cristais podem ser classificados de acordo com o tamanho relativo das faces de um cristal particular, que podem variar consideravelmente. Esta variação é chamada de modificação de hábito, resultante de rápidos crescimentos ou atrofias direcionais. Assim, um crescimento alongado do hábito prismático resulta em um cristal com forma acicular e um crescimento atrofiado, em um cristal tipo placa plana, conforme ilustra a Figura 2.10.

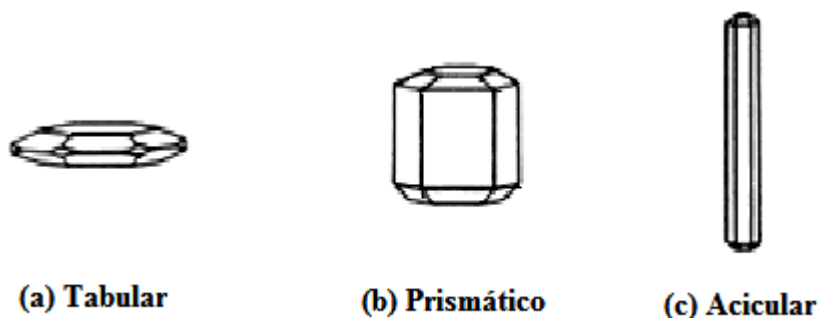


Figura 2.10- Hábito cristalino em um cristal hexagonal (MULLIN, 1972).

2.6- Etapas da cristalização

Segundo MYERSON (2002), a cristalização a partir de uma solução pode ser definida como um processo com duas etapas marcantes, em que a primeira é a separação de fase, ou geração de novos cristais, e a segunda etapa, o crescimento destes para maiores dimensões. Estes fenômenos são conhecidos como nucleação e crescimento dos cristais.

Crescimento cristalino e nucleação são fenômenos que se competem no consumo do soluto da solução supersaturada, que passa a integrar a porção sólida da suspensão. Muitos fatores são interdependentes na formação e crescimento dos cristais, incluindo a hidrodinâmica do meio de cristalização, a temperatura de operação e a presença de impurezas suspensas ou dissolvidas (MULLIN, 1972).

A nucleação acompanhada pelo crescimento do cristal constitui o processo de formação da fase cristalina (MARQUSEE; ROSS, 1983). Em um sistema fechado de cristalização, os aglomerados nucleares formados crescem, enquanto a supersaturação proporcionalmente decresce, onde este consequente declínio leva a um incremento do tamanho crítico nuclear, abaixo do qual estes aglomerados são instáveis e tendem a se desintegrar espontaneamente. O efeito interfacial de energia e, consequentemente, do tamanho de partícula, faz com que as partículas maiores sejam menos solúveis, de modo que as

partículas menores presentes na suspensão se dissolvam e, eventualmente, desapareçam (GIRIDHAR; BENJAMIN, 2004).

BRAVI; MAZZAROTA (1998) apresentaram, em seu estudo, a tendência do tamanho dos cristais e da concentração da solução supersaturada em função do tempo em uma cristalização utilizando ácido cítrico em sua forma monohidratada, composta por solução supersaturada e sementes de ácido cítrico comercial, como mostra a Figura 2.11.

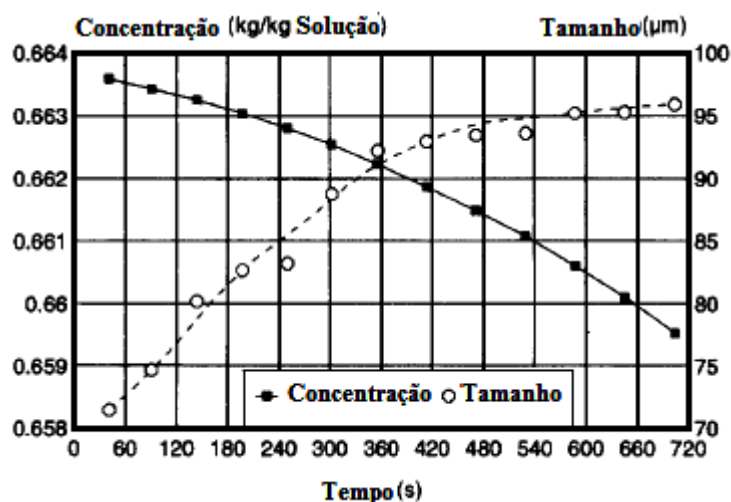


Figura 2.11- Evolução da supersaturação e do tamanho médio dos cristais em função do tempo durante uma corrida típica em experimentos com uma célula de granulometria a laser, utilizando ácido cítrico anidro (adaptado de BRAVI; MAZZAROTA, 1998).

A fase metaestável também atua na deposição dos núcleos formados no fim do processo para conseqüente crescimento dos cristais. Por essa interpretação, a nucleação sem o acompanhamento do crescimento é impossível (McCOY, 2000).

2.6.1- Força motriz

A força motriz para a cristalização é o grau de supersaturação que é comumente expresso, por uma questão de conveniência, como a diferença de concentração entre as soluções saturada e supersaturada, já descrita pela Equação (2.4) (KIM; MYERSON, 1996).

É bem conhecido que a força motriz fundamental da cristalização é a diferença entre o potencial químico da solução supersaturada e o da face do cristal sólido, como descrito pela Equação (2.3), que pode ser usada independentemente das unidades (MULLIN; SOHNEL, 1977).

O uso da diferença de concentração em substituição à força motriz fundamental é baseada na suposição de que o coeficiente de atividade do soluto da solução supersaturada pode ser muito próximo ao da solução saturada, que pode levar a sérios erros na avaliação da cinética de cristalização (KIM; MYERSON, 1996).

Existe uma competição entre dois termos opostos constituintes da energia livre de Gibbs em solução: cada molécula de soluto que se adere à partícula cristalina irá por um lado causar uma redução na energia livre de Gibbs disponível, mas por outro, dará uma contribuição à energia livre, através do incremento da superfície cristalina (IPT, 1999).

2.6.2- Nucleação

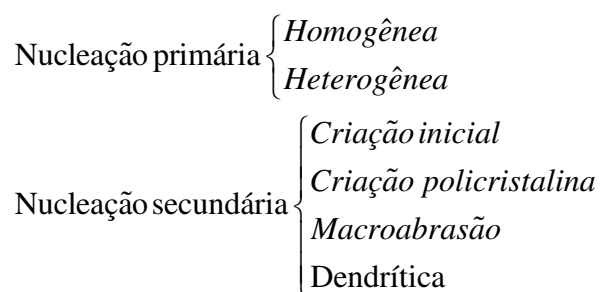
A nucleação é a formação de corpos cristalinos a partir de uma solução supersaturada instável, ocorrendo de forma ocasional, resultado da associação aleatória de soluto em razão do movimento desordenado da solução (MORAIS, 2007). Esta denota a formação de uma nova fase tridimensional na faixa de tamanho de nanômetros e pode ser classificada como nucleação primária e secundária.

Em um processo de cristalização, apenas a condição de supersaturação não é suficiente para o *startup* do sistema. Antes dos cristais conseguirem se desenvolver, deverá existir na solução uma quantidade de minúsculos corpos sólidos, embriões, núcleos ou sementes, que atuam como centros da cristalização. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida artificialmente (MULLIN, 2001).

YOUNG (1911) e KHAMSKII (1969) reportaram em seu estudo que nucleação pode ser induzida por agitação, choque mecânico, fricção e pressões extremas dentro de soluções, e ainda por atuação de forças externas como campos elétricos e magnéticos, luz ultravioleta, raios-X, não tendo, porém, aplicação significativa na cristalização em larga escala como os primeiros.

A nucleação primária ocorre na ausência de superfícies cristalinas, podendo ser subdividida em nucleação homogênea, que ocorre de forma espontânea, e nucleação heterogênea, que é induzida por substâncias interferentes e rugosidade superficial. Já a nucleação secundária requer a presença de cristais que interagem com o meio, paredes do cristizador ou agitadores (MULLIN, 1993). Núcleos secundários se originam a partir de sementes cristalinas ou da camada limite do crescimento do cristal (MYERSON; GINDE, 1993).

A nucleação secundária refere-se à nucleação em uma suspensão cristalina, induzida pelo atrito entre cristais ou entre os cristais e o agitador e paredes do equipamento. É usual em processos industriais, pois a agitação é normalmente “intensa” para que tal ocorra. Os novos cristais nascem através de choques mecânicos ou tensões cisalhantes, o que provoca perda de material para a solução. O efeito da frequência de contato é determinado pela necessidade de se definir o tempo de regeneração da superfície do cristal envolvido na nucleação secundária. É mais facilmente controlada que a primeira e leva a altos níveis de qualidade dos cristais (LARSON, 1978; MULLIN, 1972). A nucleação pode ser classificada em diferentes mecanismos (MYERSON, 2002).



Para a obtenção de cristais de maior porte na condição metaestável, em que as condições são desfavoráveis para a nucleação, a solução deve possuir em seu meio certo número de pequenos núcleos ou pequenos cristais (sementes) na solução supersaturada, sementes essas que devem ser dispersas uniformemente na solução, com o auxílio de agitação de modo mais brando possível (MULLIN, 1993).

A nucleação em soluções representa um tópico de pesquisa extremamente relevante no processo de cristalização por diversas razões. O objetivo do processo pode ser a síntese de cristais maiores como é requerido na determinação de estruturas protéicas, ou cristais muito pequenos, se a área de superfície específica muito alta for a propriedade desejada. Os estágios iniciais de formação de partículas a partir de uma solução podem ser decisivos para as propriedades do sólido final, e o evento da nucleação é assim o centro das atenções em muitos aspectos (FERDI, 2001).

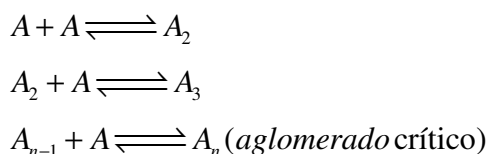
2.6.2.1 - Nucleação primária

A principal característica da nucleação primária é a formação de cristais na ausência de formas cristalinas, sendo que, se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre pelo

mecanismo de nucleação homogênea, enquanto que, se houver substâncias interferentes no meio (pó, coloides e paredes do cristalizador), a nucleação ocorre de forma heterogênea (NYVLT *et al.*, 2001). As partículas interferentes presentes em solução atuam como substratos para a formação dos núcleos (WESTHOFF *et al.*, 2002).

RANDOLPH; LARSON (1988) afirmaram que a nucleação homogênea não é habitualmente um fenômeno importante em cristalizadores industriais, em que as nucleações heterogênea e secundária são as mais importantes nos processos de formação de novas partículas.

A formação do núcleo cristalino pode ser considerada como uma das etapas mais complexas existentes no processo de cristalização. Isto se deve à variância no número de moléculas necessárias para a ocorrência de um núcleo cristalino estável. Dificilmente este provém da colisão simultânea das moléculas requeridas, que pode ser considerada como um evento raro. Uma forma mais provável é a teoria da adição bimolecular sequencial, mostrada no esquema a seguir, na qual as adições moleculares ao aglomerado crítico podem resultar na nucleação (MULLIN, 2001).



O raio crítico é um parâmetro dependente de muitos fatores instantâneos como supersaturação, viscosidade, entre outros, que delimitam a desintegração ou crescimento do aglomerado. Os aglomerados formados com dimensão menor que o raio crítico (r_c) são instáveis, podendo assim se desintegrar. Aqueles com dimensão maior irão se tornar um núcleo estável e, posteriormente, crescer, como apresenta a Figura 2.12 (BOISTELLE; ASTIER, 1988).

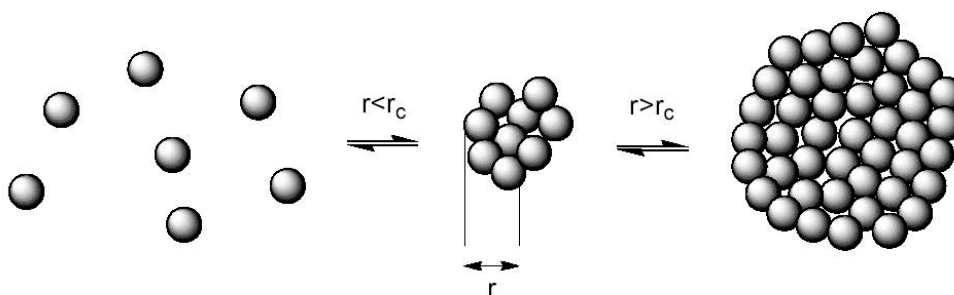


Figura 2.12- O processo de nucleação e a dependência do raio crítico (r_c) (NIEUWENHUIZEN, 2002).

Os requisitos termodinâmicos para a nucleação envolvem a energia necessária para a formação interfacial e a variação da energia necessária para a mudança do estado líquido para o estado sólido cristalino. Assim, a mudança de energia livre resultante da nucleação homogênea cristalina a partir de uma solução (ΔG) é dada pela Equação (2.5) (RANDOLPH; LARSON, 1988).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.5)$$

na qual ΔG_s é a mudança na energia livre requerida na formação da superfície do núcleo e ΔG_v representa a mudança da energia livre resultante da migração do soluto da solução para o estado sólido, que é função do grau de supersaturação.

A taxa de nucleação primária, tanto homogênea quanto heterogênea, pode ser descrita pela Equação (2.6) descrita por TAVARE (1995).

$$B = \frac{dN}{dt} = K_n (C - C^*)^n \quad (2.6)$$

Sendo:

B número de núcleos formados por unidade de volume por unidade de tempo;

N número de núcleos por unidade de volume;

k_n constante da taxa de nucleação;

C concentração instantânea de soluto;

C^* concentração de soluto na saturação;

n constante (usualmente varia de 3 a 4);

Experimentos realizados por MULLIN; LECI (1969) mostraram a ocorrência de um efeito reverso na taxa de nucleação primária que leva à dissolução dos núcleos inicialmente formados, causado por um repentino aumento na viscosidade que restringe o movimento molecular, inibindo assim a formação de estruturas cristalinas ordenadas. É interessante notar que este comportamento também ocorre em soluções aquosas de ácido cítrico altamente viscosas, como mostra a Figura 2.13.

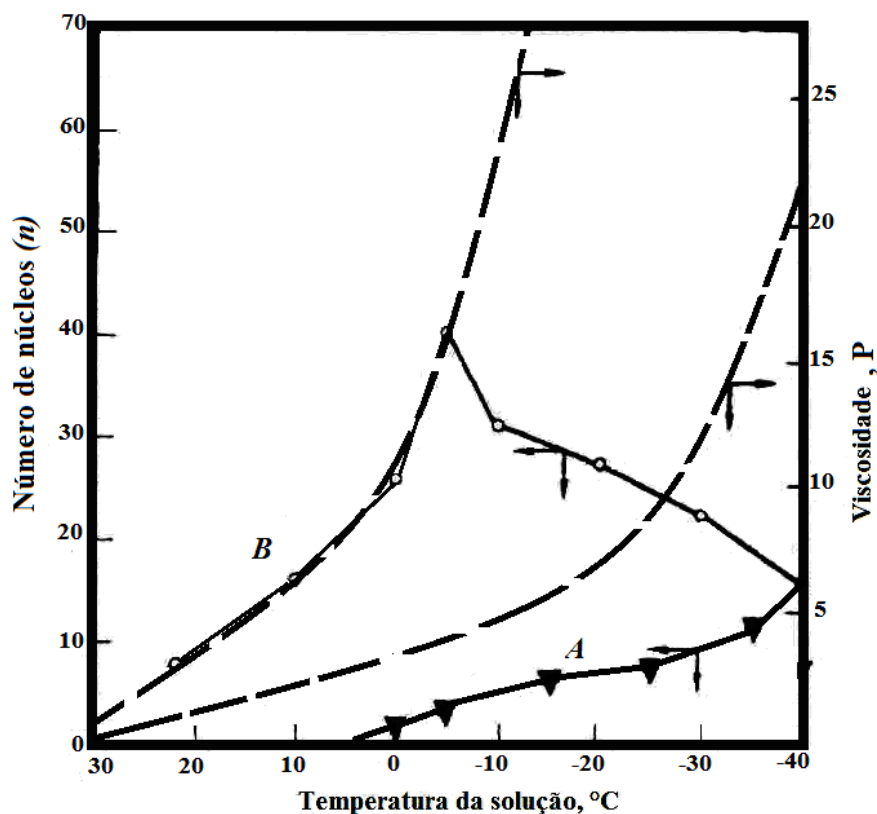


Figura 2.13- Nucleação espontânea em soluções supersaturadas de ácido cítrico: A, 460g de ácido cítrico monohidratado por 100g de água ($T^* = 62^\circ\text{C}$); B, 700g ác. cítrico/100g água ($T^* = 85^\circ\text{C}$) (MULLIN; LECI, 1969) .

Devido à sensibilidade exponencial da taxa de nucleação primária para a supersaturação, o número total, bem como a distribuição número de núcleos por tempo, é também muito sensível à curva de supersaturação induzida temporal. Isto explica a dificuldade de se obterem distribuições de tamanho de cristais reprodutíveis em cristalizadores que operam na forma batelada (VIRONE *et al.*, 2006).

Para processos de precipitação, a nucleação primária ocorre, principalmente, durante a fase de *startup* de cristalizadores que não utilizam semeadura (WESTHOFF *et al.*, 2002).

2.6.2.2 - Nucleação secundária

A nucleação secundária refere-se à nucleação em uma suspensão cristalina, induzida pelo atrito entre cristais ou entre os cristais e o agitador e paredes do equipamento. É usual em processos industriais, pois a agitação é normalmente intensa para que tal ocorra. Os novos

cristais nascem através de choques mecânicos ou tensões cisalhantes, o que provoca perda de material para a solução (LARSON, 1978).

A taxa de agitação é extremamente relevante quanto à formação de novos cristais em solução. Experimentos realizados com baixas taxas de agitação mostram que os cristais formados não permanecem em suspensão e são atritados contra o fundo do cristalizador, o que aumenta a taxa de nucleação significativamente. Em altas taxas de agitação, os cristais não se acumulam no fundo do equipamento, diminuindo a probabilidade de abrasão entre os mesmos e a taxa de nucleação secundária (MELIA; MOFFIT, 1964).

A principal fonte de novos cristais em cristalizadores contínuos ou batelada com sementeira nada mais é que a própria suspensão cristalina, geração esta que se dá por uma série de fenômenos associados à superfície dos cristais aliados ao crescimento dos mesmos (RANDOLPH; LARSON, 1988).

De acordo com NÝVLT (1978), os mecanismos de nucleação secundária podem ser separados em três grupos principais que se diferem nas fontes de núcleos cristalinos.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nucleação secundária aparente;} \\ \text{Nucleação secundária real;} \\ \text{Nucleação de contato;} \end{array} \right.$$

A nucleação secundária aparente se dá quando a solução supersaturada é tratada com cristais sem tratamento prévio, que possuem em sua superfície inúmeras microestruturas cristalinas que vão atuar como centros de cristalização, sendo formados fora da solução. Outra forma de aparecimento é através da criação policristalina, que é causada pelo crescimento irregular dos cristais, causados por altas supersaturações, formando agregados policristalinos que associados com abrasões mecânicas, atuam como centros de nucleação (NÝVLT *et al.*, 1985).

A macroabrasão é um fenômeno de características macroscópicas que ocorre primeiramente nas extremidades e arestas dos cristais com maior dimensão, em que os fragmentos formados são fontes de novos cristais, sendo largamente dependente da dureza do cristal e da qualidade da superfície cristalina (NÝVLT, 1981).

A nucleação secundária real pode ocorrer com a formação de dendritos ao longo da superfície cristalina, causada pelo gradiente de concentração existente entre a base e o topo da superfície dendrítica, que leva ao completo desprendimento da estrutura cristalina. Outro mecanismo constituinte desse tipo de nucleação é o efeito específico de impurezas em

solução, em que a presença de misturas e impurezas, que retardam a nucleação, acabam por alargar a zona metaestável. Estas geram um gradiente de concentração na solução, na qual as zonas com menor concentração de impurezas retardantes têm maior probabilidade de nucleação, que é, neste caso, secundária (NÝVLT, 1981).

A nucleação na fase de transição representa a nucleação na camada limite entre o cristal e a solução, em que o efeito do campo de força nas proximidades da superfície da fase sólida podem levar não somente a uma regularidade no arranjo das moléculas de soluto, mas também a uma boa disposição no arranjo das moléculas de soluto (CLONTZ; McCABE, 1996; INYUSHKIN; SHABALIN, 1968 a,b), que simplifica a formação de grandes aglomerados e leva a adsorção preferencial das partículas de soluto na interface da superfície sólida.

A camada adsorvida torna-se não só uma fonte de núcleos secundários, mas também um grande fornecedor de matéria para o crescimento dos cristais. Um modelo aproximado foi desenvolvido por NÝVLT; GOTTFRIED (1967), sendo baseado no pressuposto de que a substância dissolvida chega à superfície cristalina unicamente através da difusão, Equação (2.7).

$$\frac{dm}{A dt} = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

no qual m representa a molalidade, A a área da superfície cristalina (m^2), t o tempo (s), D o coeficiente de difusão em massa, C a concentração de soluto (kg/kg de solvente) e x a fração molar da substância anidra.

MELIA; MOFFIT (1964) concluíram que os núcleos secundários são formados durante o fluxo da solução pela superfície do cristal de modo que os dendritos são quebrados à superfície. Contudo, esses dendritos apresentam dimensões microscópicas e, somente a certa distância da superfície cristalina, irão crescer a núcleos.

Outro tipo de nucleação secundária é a por contato caracterizada pela ausência de fase de transição entre aglomerados e núcleos. Em contraste à abrasão simples, que pode também ocorrer em soluções insaturadas, este mecanismo está estritamente relacionado com o crescimento das sementes cristalinas, em que um dano visível ao cristal precisa ocorrer (NÝVLT, 1981). A principal causa deste tipo de nucleação secundária é o contato agitador-cristal, embora apenas os cristais que consigam atravessar a camada limite, que se forma na superfície do agitador, podem efetivamente sofrer este tipo de desgaste. A velocidade do

agente que transfere energia mecânica à suspensão de partículas tem relação direta com a taxa de nucleação secundária por contato (NIENOW, 1976).

O efeito da energia de impacto e da frequência de impacto são fatores determinantes no número de cristais resultantes na nucleação por contato e pela necessidade de se definir o tempo de regeneração da superfície do cristal envolvido na nucleação secundária (MULLIN, 2001; LARSON, 1982).

Estudos realizados por GARSIDE; SHAH (1980) apresentaram o comportamento das taxas de nucleação primária e secundária com o gradiente de concentração, como mostra a Figura 2.14. Os resultados mostraram uma menor dependência da nucleação secundária em relação à resposta quase exponencial da nucleação primária, mesmo em baixos gradientes.

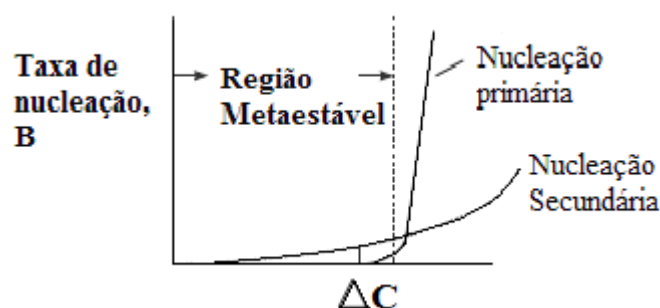


Figura 2.14- Sensibilidade das taxas de nucleação em relação ao gradiente de concentração (GARSIDE; SHAH, 1980).

2.6.3- Semeadura

Segundo MULLIN (2001), o melhor método para indução da cristalização é a inoculação ou semeadura de uma solução supersaturada com pequenas partículas do material a ser cristalizado. A semeadura intencional é frequentemente empregada na cristalização industrial para efeito de controle sobre a distribuição granulométrica de cristais, visando à especificação do produto final.

O processo de semeadura é o principal método de controle da nucleação durante a etapa inicial de um processo de cristalização batelada. Nesta etapa, uma suspensão de minúsculas partículas está presente, o que pode levar a uma excessiva nucleação e ainda a uma dificuldade de determinação da condição populacional inicial. A semeadura entra na suspensão fazendo com que a solução tenha a tendência em se manter dentro da zona metaestável, que irá inibir inicialmente a nucleação e promover o crescimento das partículas de semeadura (MYERSON, 2002).

LARSON; GARSIDE (1973) desenvolveram uma técnica experimental para determinação da taxa máxima de crescimento em um sistema de cristalização com semeadura, descrita pela Equação (2.8). As sementes foram selecionadas com o auxílio de duas peneiras e colocadas em uma solução supersaturada de concentração conhecida. A partir da massa final de cristais descrita por m_f (kg), a taxa de crescimento (G) pode ser calculada.

$$G = \frac{L_s}{t_f} \left[\left(m_f / m_s \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.8)$$

sendo que, L_s (m) e m_s (kg) são o tamanho e a massa dos cristais de semeadura, respectivamente, e t_f o tempo de cristalização (s).

Segundo MYERSON (2002), a razão de supersaturação (C/C^*) na condição de crescimento máximo, ou seja, na condição de metaestabilidade máxima, é em torno de 1,5.

Existem vários estudos relacionados ao efeito do número e tamanho de sementes na distribuição de tamanho final dos produtos. Teoricamente, o número de cristais utilizados na semeadura seria igual ao número de cristais do produto, o que dificilmente acontece em operações industriais batelada. Na prática, mesmo na presença de sementes, pode ocorrer uma contribuição à nucleação espontânea por uma agitação desuniforme, população de sementes inadequada e altas taxas de transferência de calor. Além disso, a inevitável nucleação secundária pode ser uma adicional e significativa fonte de núcleos MYERSON (2002).

BOHLIN; RASMUSON (1992) avaliaram os benefícios da semeadura para subsidiar a nucleação primária e, conseqüentemente, aumentar o diâmetro médio dos produtos da cristalização. A Figura 2.15 mostra a influência do número de sementes na taxa de nucleação primária durante um processo de cristalização batelada de ácido cítrico. Como previsto, a taxa de nucleação primária decresceu significativamente com a quantidade de sementes introduzidas na solução de ácido cítrico, atuando assim como um inibidor da formação espontânea de novos cristais do ácido.

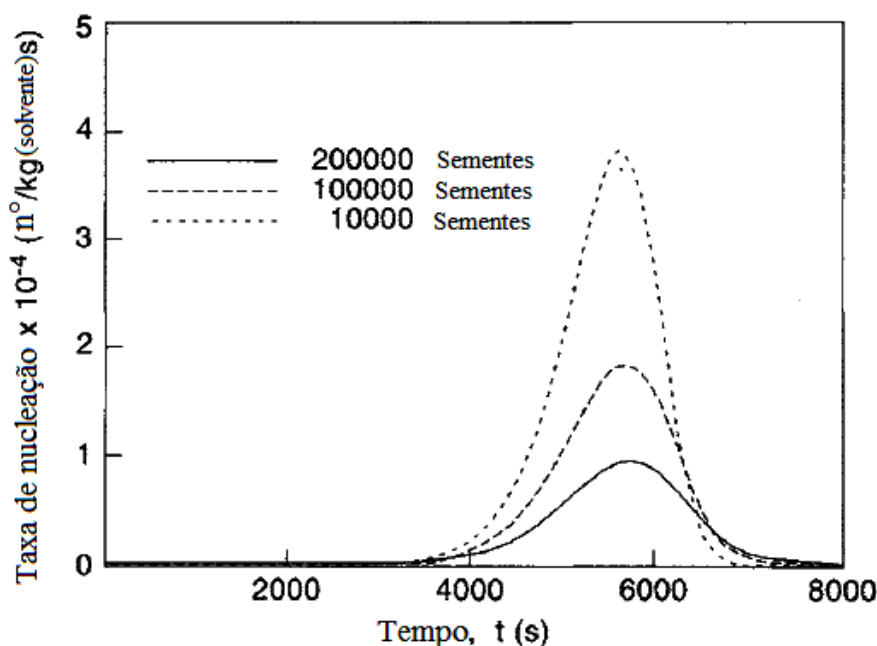


Figura 2.15- Efeito do número de sementes na taxa de nucleação primária em uma cristalização batelada utilizando ácido cítrico (adaptado de BOHLIN; RASMUSON, 1992).

Relacionando a nucleação secundária em soluções aquosas, MELIA; MOFFIT (1964) realizaram um estudo onde foi reportado que a taxa de nucleação secundária é independente do número de sementes utilizada no processo de cristalização.

A nucleação secundária foi observada durante a semeadura das soluções de ácido cítrico no cristalizador agitado. A taxa de nucleação secundária decresceu com o aumento no tamanho das sementes ou com o número de sementes de determinado tamanho. Um acréscimo na supersaturação causa um incremento na taxa de nucleação secundária, e o aumento da agitação, aumenta a taxa de des supersaturação, que representa o aumento da difusão do soluto da solução para o sólido (MULLIN; LECI, 1972).

2.6.4- Crescimento dos cristais

Após a etapa de formação de núcleos estáveis ou de semeadura, que se deu em um sistema supersaturado, inicia-se a etapa de crescimento dos cristais, sendo mais acelerada no início do processo, que ocorre devido ao excesso de soluto presente em solução, que irá difundir para a superfície cristalina (BESSA, 2001).

O crescimento de cristais é um processo de difusão e integração, que é modificado pelo efeito das superfícies sólidas na qual ocorre. As moléculas de soluto alcançam as faces

de crescimento dos cristais pela difusão através da fase líquida. Posteriormente, as moléculas precisam se alocar ao longo da rede cristalina, que caracteriza a fase de integração (JONES, 2002). Ambas as etapas, porém, só ocorrem em sistemas cuja solução se apresente na forma supersaturada.

O crescimento do cristal é um processo que pode ser controlado tanto pela transferência de massa quanto pela integração superficial.

A Figura 2.16 mostra os perfis de concentração para o sistema cristal-solução, durante a etapa de crescimento do cristal.

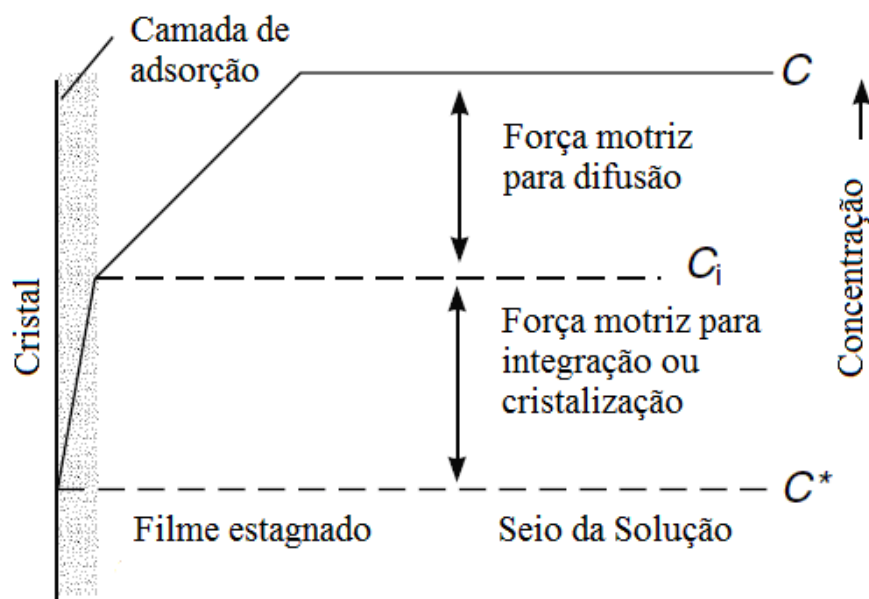


Figura 2.16- Interface cristal-solução durante crescimento (JONES, 2002 e NÝVLT *et al.*, 1985).

Na Figura 2.16, nota-se que a concentração aumenta com o distanciamento a partir da zona interfacial, o que resulta na difusão do soluto para a superfície cristalina justamente pelo gradiente de concentração existente (MYERSON, 2002).

Assim, denota-se que o crescimento dos cristais a partir de uma solução envolve dois processos principais (JONES, 2002):

- Transporte de massa da solução para a superfície do cristal por difusão, convecção ou pela associação dos dois mecanismos;
- Incorporação do soluto na superfície do cristal através da integração também descrita como processo de reação superficial.

A solubilidade, o tamanho do cristal e o nível de supersaturação exercem efeitos significativos nas etapas de crescimento. Para cristais pequenos e níveis de supersaturação

reduzidos, a integração superficial é sempre a etapa dominante do processo de crescimento. No entanto, para a maioria dos compostos, as duas etapas têm relevância significativa (BERMINGHAM *et al.*, 2001).

A correlação de Abegg-Stevens-Larson, expressa pela Equação (2.9), descreve o efeito do tamanho na velocidade de crescimento dos cristais (NÝVLT *et al.*, 2001).

$$G(L) = G_0(1 + a_1 L)^{b_1} \quad (2.9)$$

sendo que $G(L)$ representa a velocidade linear de crescimento cristalino (m.s^{-1}), L o tamanho dos cristais (m), a_1 e b_1 são constantes de ajuste dos pontos experimentais e G_0 é a velocidade limite de crescimento para um dado cristal (m.s^{-1}).

A taxa de crescimento de cristais pode ser descrita de várias formas que são usadas alternadamente na literatura, sendo imprescindível o entendimento da definição de cada termo da expressão e suas inter-relações.

Segundo MULLIN (2001), é mais conveniente o cálculo da taxa de crescimento do cristal em termos da massa depositada por unidade de tempo e área da superfície do cristal do que simplesmente em termos das taxas de crescimento individual das faces.

As propriedades variantes das partículas sólidas em soluções supersaturadas são provavelmente o fator mais importante para a taxa de crescimento. Este fenômeno, bem conhecido no processo de cristalização, refere-se ao fato de que cristais individuais de mesmo tamanho e matéria, em condições operacionais semelhantes, têm diferentes taxas de crescimento (FERREIRA *et al.*, 2008).

A etapa de incorporação à superfície é dividida nos seguintes mecanismos: crescimento espiral e crescimento por nucleação bidimensional, que são classificados como crescimento liso e crescimento rugoso.

2.6.4.1 - Crescimento em espiral

Os espirais são geralmente conhecidos por ser uma etapa de crescimento que termina em um deslocamento em hélice, que é uma linha de defeito no cristal que resulta em uma mudança descontínua no deslocamento. Se este interceptar a superfície do cristal, esta irá resultar em um degrau na superfície do mesmo, que fornece um sítio preferencial para

vinculação de átomos. Desde que a etapa seja imóvel, estes irão se fixar ao longo do deslocamento parafuso, na forma espiral (SMEREKA, 2000).

O crescimento em espiral é também conhecido por crescimento BCF (Burton-Cabrera-Frank), que se dá em supersaturações relativamente baixas, a uma taxa proporcional ao quadrado da supersaturação (MULLIN, 1988). A Figura 2.17 ilustra o mecanismo de crescimento em espiral de um cristal em uma solução supersaturada.

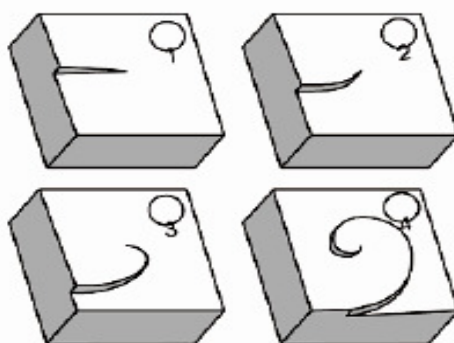


Figura 2.17- Desenvolvimento de um crescimento espiral a partir de um deslocamento em hélice (GIULIETTI *et al.*, 2001).

2.6.4.2 - Crescimento por nucleação bidimensional

O crescimento por nucleação bidimensional é conhecido como modelo B+S (*birth and spread*) ou ainda como crescimento “núcleo sobre núcleo” ou “modelo de nucleação polinuclear”. Nele há a formação de núcleos bidimensionais estáveis na superfície do cristal, espalhando-se lateralmente pela superfície do cristal, tal como ilustra a Figura 2.18. Estes aglomerados bidimensionais se propagarão até a formação de uma superfície plana (FLEMINGS, 1974).

O crescimento se dá de forma contínua, ou seja, quando uma ilha completa seu crescimento, uma nova pode se formar no topo da anterior, ou mesmo em qualquer parte da superfície, incluindo novas camadas ainda incompletas formadas pelas ilhas que se espalham lateralmente (BERMINGHAM *et al.*, 2001).

No modelo B+S, o crescimento relaciona-se com a supersaturação através de uma relação exponencial complexa. Para altas supersaturações, a taxa de nucleação domina o processo e a superfície torna-se rugosa.

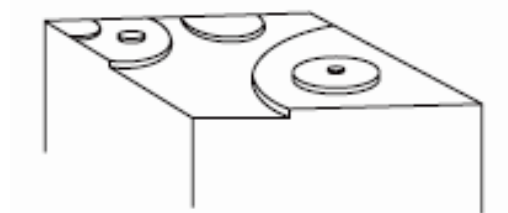


Figura 2.18- Crescimento de cristal por mecanismo de nucleação superficial (*birth and spread*) (JONES, 2002).

2.6.4.3 - Crescimento rugoso

O crescimento rugoso ocorre para supersaturações ainda maiores, em que as unidades de crescimento se anexam a qualquer lugar na superfície do cristal, acontecendo assim de forma irregular, o que quase sempre afeta a qualidade final dos cristais de forma negativa. Sempre que possível deve ser evitado, pois resulta numa intensa nucleação secundária (GIULIETTI *et al.*, 2001).

A ocorrência de superfícies rugosas no cristal pode ser prevenida por uma cuidadosa seleção das condições operacionais como temperatura e supersaturação relativa (IPT, 1999).

A Figura 2.19 apresenta o mecanismo de crescimento rugoso de um cristal em solução supersaturada.

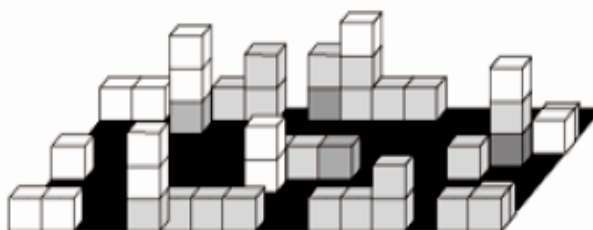


Figura 2.19- Mecanismo de crescimento rugoso do cristal (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Em experimentos efetuados para descrever o crescimento do cristal, a superfície deste deve ser levada em consideração, uma vez que uma superfície rugosa pode levar a um

crescimento contínuo, ao contrário de uma superfície cristalina aparentemente lisa (MERSMANN, 1995).

Supersaturação e presença de impurezas são dois fatores que aumentam os defeitos presentes em superfície e, conseqüentemente, alteram a taxa de crescimento. Alta supersaturação aumenta a rugosidade superficial do cristal, fazendo com que o crescimento se dê a baixas taxas. A tendência não é mantida para operação em baixas supersaturações (PANTARAKS; FLOOD, 2005).

A Figura 2.20 apresenta a interdependência dos mecanismos de crescimento com a supersaturação.

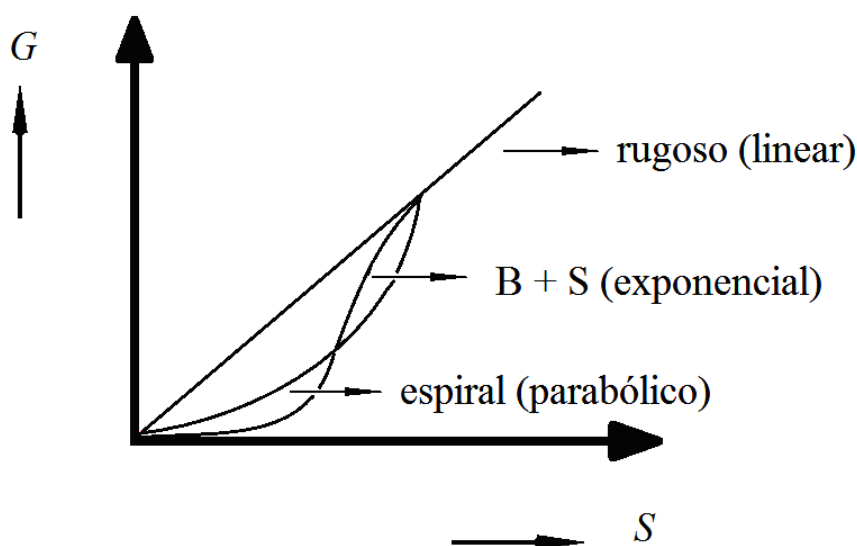


Figura 2.20- Taxa de crescimento em função da supersaturação para diferentes modelos (BERMINGHAM, 2001).

2.7 - Vibração aplicada à cristalização

A vibração é um mecanismo que auxilia no transporte de soluto na etapa da cristalização controlada pela transferência de massa. Conseqüentemente, o estado de mistura em um dado cristalizador é um fator importante no controle da uniformidade de tamanho de cristais, além de manter os cristais em solução durante o processo. Uma boa condição de mistura auxilia uma distribuição uniforme da supersaturação no cristalizador e evita uma espontânea e excessiva nucleação (KLUG, 1993).

FEDYUSHKIN *et al.* (2005), utilizando um sistema de vibração composto por um disco submerso em solução, que conferia ao mesmo vibrações verticais de pequena amplitude, avaliou a influência da vibração no sistema de cristalização. Os resultados foram obtidos através de um método gráfico de sombra a laser. Estes mostraram que a vibração diminuiu consideravelmente a espessura das camadas limite da interface sólido-líquido, o que significa que esta pode modificar os gradientes de temperatura e concentração e a taxa de crescimento do cristal, sendo uma simples e efetiva ferramenta para melhorar as condições de crescimento de cristais e a qualidade do produto final.

A utilização de um agitador em um cristalizador, na maioria das vezes, resulta numa distribuição de tamanho de cristais menor, porém, com maior uniformidade, pureza e tempos de operação infinitamente menores (MULLIN, 1988).

O atrito entre os cristais e as superfícies dos equipamentos ocorre devido à intensidade de agitação, do qual se pode atribuir a quebra dos cristais e a formação de pequenos núcleos, o que torna necessário o controle do processo (BISCANS *et al.*, 1996).

Em um estudo realizado por SHA; PALOSAARI (2000), que visava à análise da influência do grau de agitação na distribuição de tamanho de cristais do produto utilizando um cristalizador contínuo agitado por uma paleta rotativa, foi observado que em intensidades menores de mistura, a distribuição de tamanho de partículas tornou-se mais ampla para um local de amostragem fixo no cristalizador. Conforme é mostrado na Figura 2.21, o tamanho dominante decresce com o aumento da intensidade de agitação.

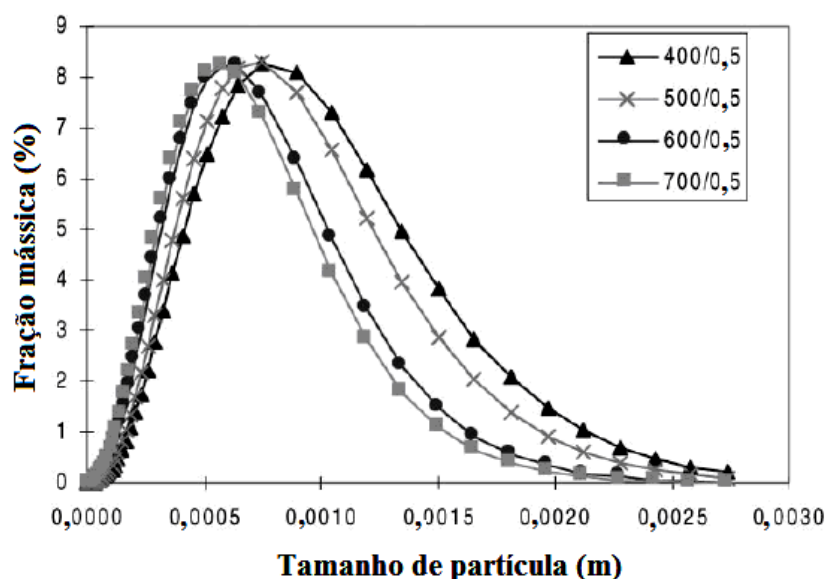


Figura 2.21- Variação da distribuição de tamanho de cristais com a intensidade de agitação (rpm) e com a amostragem fixa na porção central do equipamento (número adimensional de 0,5) (adaptado de SHA; PALOSAARI, 2000).

Para avaliação do grau de agitação, a nomenclatura proposta por PAKOWSKI *et al.*, (1984) representa a forma mais abrangente, sendo baseada no valor do número do adimensional de vibração, Γ , definido através da Equação (2.10), em que A_{ex} e ω_{ex} são respectivamente, a amplitude e a frequência angular do agente excitador externo que promove a vibração do leito, e g representa a aceleração da gravidade local.

$$\Gamma = \frac{A_{ex} \omega_{ex}^2}{g} \quad (2.10)$$

O valor do adimensional de vibração consta de um parâmetro para caracterização do efeito da vibração sobre o comportamento dinâmico de um leito submetido à ação de forças vibracionais. Através da Equação (2.10) denota-se que, para um mesmo valor do adimensional de vibração, são possíveis várias combinações entre amplitude e frequência, o que dificulta a obtenção de comportamentos fluidodinâmicos semelhantes para um mesmo valor do adimensional de vibração. Desta forma, a utilização do adimensional de vibração como um parâmetro universal deve estar anexada aos valores da amplitude ou da frequência de vibração para melhor caracterização do efeito vibracional sobre o comportamento fluidodinâmico do leito (SFREDO, 2006).

Em um leito vibrado em fase líquida, como é o caso de um sistema líquido soluto solvente onde se desenvolve a cristalização, o agente excitador externo pode transferir energia vibracional diretamente às partículas ou, então, à fase líquida, que posteriormente será repassada às partículas sólidas pelo efeito da força de arraste. Isto garante o fluxo interno de partículas para que o processo se complete. Leitos em fase líquida podem fluidizar sob condições de $\Gamma < 1$, ou seja, sob condições mais brandas que sistemas sólido-líquido (PEREIRA, 1997).

Relativo ao processo de cristalização, não se têm informações da utilização de equipamentos industriais que utilizem a vibração como agente excitador, sendo dominante a utilização de cristalizadores de circulação forçada e cristalizadores agitados (MALAGONI, 2010).

BESSA (2001) estudou a influência do tipo de agitação na cristalização de ácido cítrico em batelada, em que foram utilizados dois cristalizadores, sendo o primeiro com agitação por paleta rotativa e o segundo por discos vibrados.

A unidade experimental de BESSA (2001) relativa ao cristalizador com discos vibrados, apresentada na Figura 2.22, foi constituída de um cristalizador de aço inoxidável, com uma seção cilíndrica seguida de uma seção tronco-cônica, um sistema de vibração e um banho termostaticado. A outra unidade constava de um becker de vidro, de um sistema de agitação por paleta rotativa e de um banho termostaticado.

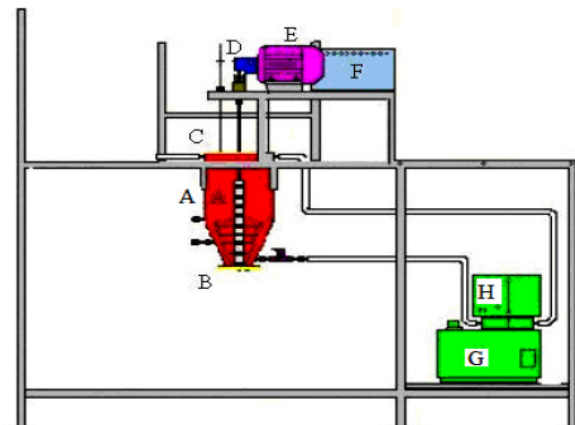


Figura 2.22- Unidade de cristalização com discos vibrados (BESSA, 2001)

Segundo BESSA (2001), os cristais alcançaram maior crescimento no cristalizador do tipo leito-vibrado, em condições similares de operação. Ao utilizar a vibração, existia ainda a vantagem de menor dano aos cristais, mesmo em altas frequência de excitação.

Para maior número ou quantidade de sementes, o desempenho do cristalizador com discos vibrados foi superior ao do cristalizador com paleta rotativa, pois o cristalizador com discos vibrados apresenta decaimento mais suave em relação ao crescimento dos cristais (BESSA, 2001).

Em um estudo realizado por PEREIRA (1997), foi avaliado o desempenho de um cristalizador constituído de um vaso de aço inoxidável encamisado contendo um eixo vertical com discos perfurados acoplados ao longo do mesmo. O escoamento da solução contendo cristais dispersos foi promovido unicamente pela força vibracional com que o sistema é excitado.

Segundo PEREIRA (1997), operação do cristalizador sob condições de Γ variando de 0,8 a 1,1, propiciou um nível de agitação do leito de cristais em solução de sacarose tal que a taxa de crescimento dos cristais, controlada pela etapa difusional na região de temperatura utilizada (69 °C), atingiu aproximadamente o valor de $0,50 \cdot 10^{-3} \text{ m.h}^{-1}$ no início da operação.

A intensidade vibracional, além de promover a suspensão e o escoamento dos cristais no leito, tem fundamental influência no grau de mistura instituído. Observou-se ainda que na

faixa de operação acima citada, a cristalização ocorreu sob condições suaves, ou seja, não se observou a fragmentação de partículas presentes em solução (PEREIRA, 1997).

MALAGONI (2010) estudou o processo de cristalização do ácido cítrico em um cristalizador com um formato tronco-cônico, construído em aço inoxidável e encamisado, com um sistema de vibração constituído por dois discos perfurados, utilizando pequena população de sementes. A Figura 2.23 apresenta o esquema da unidade experimental utilizada.

No estudo de MALAGONI (2010), avaliaram-se as variáveis independentes: número adimensional de vibração, supersaturação e população de sementes, 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.

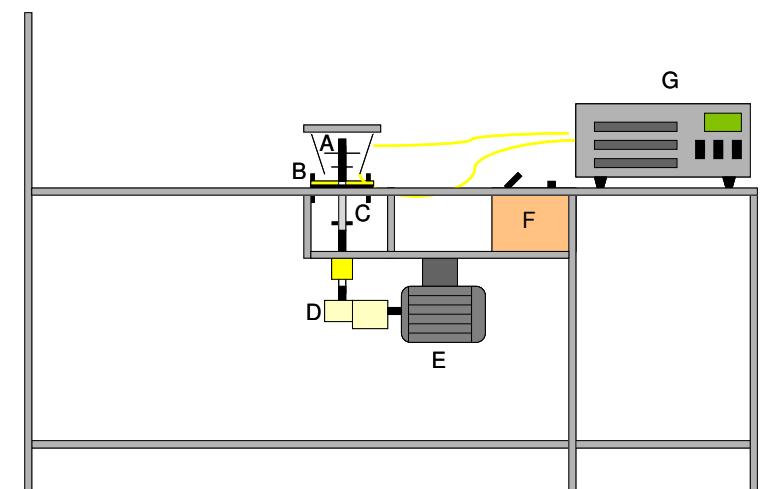


Figura 2.23 – Esquema da unidade experimental de MALAGONI (2010): A – cristalizador; B – membrana de borracha sintética; C – eixo vibratório; D – excêntrico; E – motor elétrico; F – variador eletrônico de frequência; G – banho termostatizado.

Verificou-se 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 42,3%, que serão parâmetros comparativos neste estudo da produtividade na cristalização de ácido cítrico, porém em fase densa.

No Item 3 são apresentados o material e os métodos utilizados nos testes de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado com elevado número de sementes.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Neste item é relacionado o material utilizado nos experimentos de cristalização realizados, assim como a metodologia aplicada em sua realização e na quantificação das amostras.

3.1- Ensaios preliminares

Inicialmente, foram realizados experimentos preliminares a fim de determinar a quantidade de sementes a ser utilizada nos experimentos, sendo que o trabalho visava à operação em fase densa, ou seja, com número elevado de cristais presentes em solução.

Nesta etapa do trabalho foi utilizada uma unidade experimental que constava de um vaso de vidro boro-silicato de $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ encamisado, utilizado como cristalizador, e um banho termostatizado da marca MARCONI modelo MA 159/8 com controle de temperatura PID.

A agitação da solução com os cristais foi efetuada por meio de um agitador magnético da marca TECNAL modelo TE – 085, com capacidade de operação na faixa de 100 – 2000 rpm, que transferiu agitação à suspensão por meio de um campo magnético que aciona uma barra magnética revestida com teflon, de diâmetro de 9,2 mm de diâmetro e 49,9 mm de comprimento.

A solução foi preparada com ácido cítrico comercial fino-granular fornecido pela Cargill, na condição de saturação à temperatura de 55°C (temperatura de operação), para evitar o crescimento dos cristais. Para isto a solução foi aquecida a 75°C para a total dissolução do ácido, sendo posteriormente resfriada lentamente até a temperatura de operação.

Os cristais de ácido cítrico granular utilizados como sementes foram inseridos lentamente na solução, já com o sistema de agitação acionado, sendo observado até que ponto a suspensão apresentou escoamento uniforme.

O esquema da unidade experimental utilizada nesses testes é apresentado na Figura 3.1.

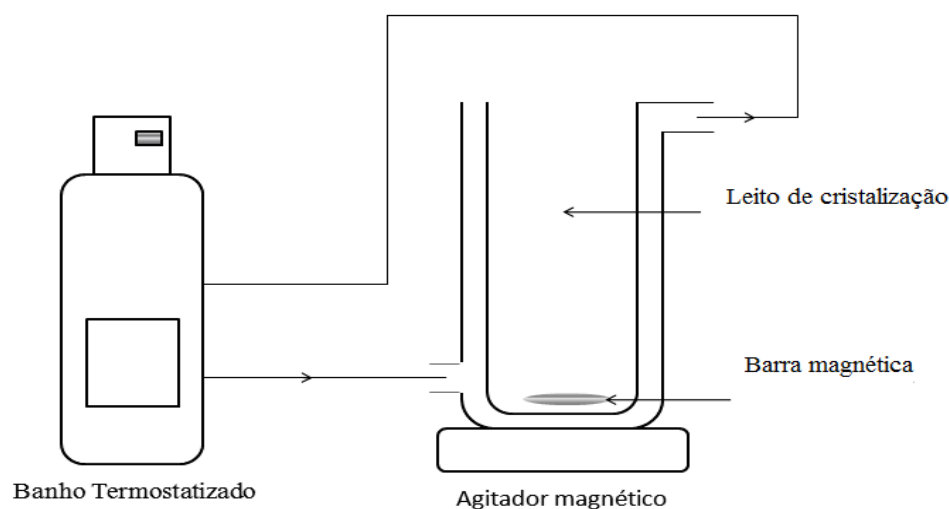


Figura 3.1 – Esquema da unidade de testes preliminares

3.2 - Unidade experimental de cristalização

No estudo da cristalização de ácido cítrico em leito vibrado, foi utilizada uma unidade experimental, com capacidade de transferir vibração ao leito de cristalização, como mostrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

A unidade experimental foi composta de um cristalizador (A) tronco-cônico encamisado de aço inoxidável, com seção cônica com angulação de 65° com a horizontal, cujas dimensões completas seguem no Apêndice A. A vedação inferior é formada por uma membrana polimérica flexível (B), feita em borracha sintética, apropriada para processamento de alimentos. No sistema de vibração havia uma haste central oscilatória (C) que, em conjunto com o excêntrico (D), foi responsável pela transmissão da energia mecânica gerada pelo motor de corrente alternada (E) marca WAG, com potência de 0,75 CV, para o interior do leito, gerando assim o movimento oscilatório. A haste central atravessou o centro da membrana, sendo que a vedação do sistema foi realizada por duas arruelas, uma na parte interna do leito e outra na parte externa, que pressionavam a membrana por rosqueamento. O motor foi conectado a um inversor de frequência (F), que controlou a intensidade de operação do motor e, conseqüentemente, a taxa de vibração do sistema. A regulagem da temperatura no cristalizador foi realizada com uso de água de um banho ultratermostato (G) da marca

Novaética, modelo 521-2 D, interligado por duas mangueiras de látex de 2 m de comprimento cada.

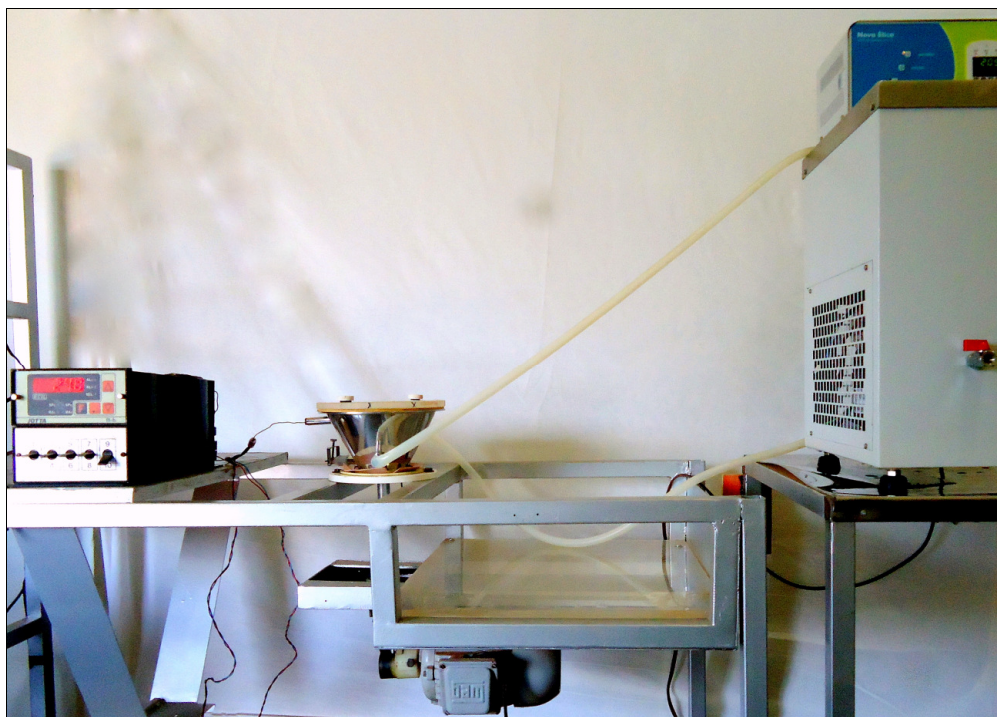


Figura 3.2 – Unidade experimental de cristalização em leito vibrado.

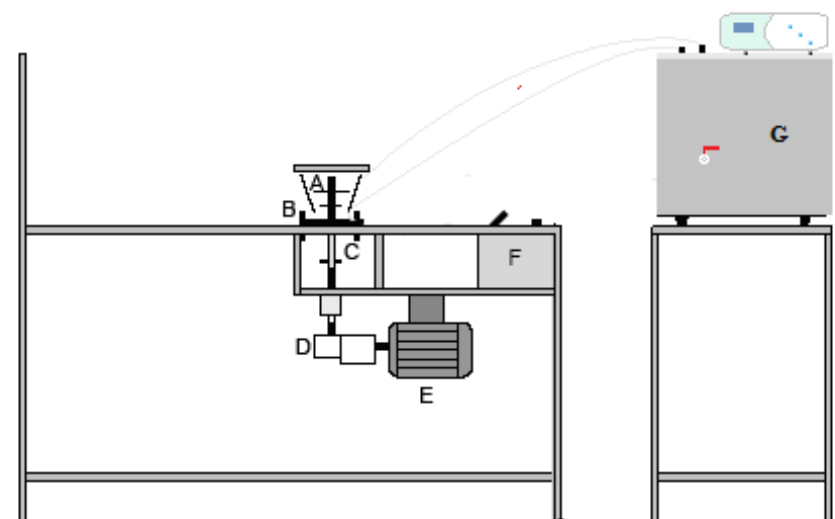


Figura 3.3 – Esquema da unidade experimental de cristalização: (A) cristalizador; (B) membrana polimérica; (C) eixo vibratório; (D) excêntrico; (E) motor elétrico; (F) inversor de frequência e (G) banho ultratermostato.

A energia foi transmitida para a solução através de dois discos perfurados de 1,17 mm de espessura, e diâmetros de 60 e 80 mm, fixados na haste central oscilatória. O

espaçamento entre os discos, entre o disco inferior e a membrana de vedação e entre o disco superior e uma presilha superior, foram conferidos com o auxílio de três anéis de alumínio com comprimentos 19 mm, 14 mm e 19 mm, respectivamente. O disco maior tinha três fileiras de orifícios totalizando 40 orifícios e o de menor diâmetro possuía duas fileiras contendo 8 orifícios. O diâmetro dos orifícios foi de 5 mm. A Figura 3.4 apresenta o sistema de agitação interno do cristalizador.

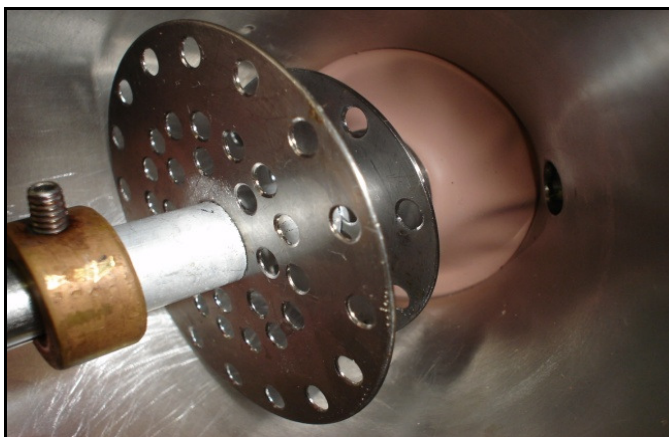


Figura 3.4 – Sistema de agitação interno do cristalizador.

O mecanismo de vibração foi constituído por um eixo que possuía uma mola interna e um sistema de acoplamento, de forma que o sistema trabalhasse ausente de folgas entre o rolamento e o excêntrico, promotor da amplitude de vibração, conforme Figuras 3.5 e 3.6.

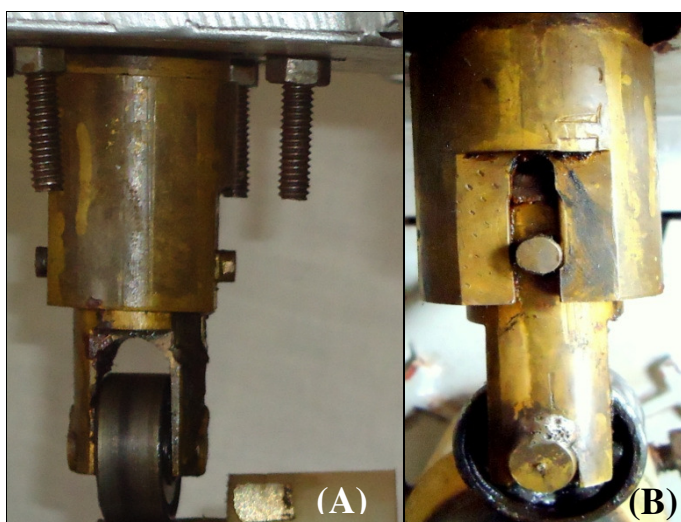


Figura 3.5 – Eixo vibratório. (A) vista frontal; (B) vista lateral.

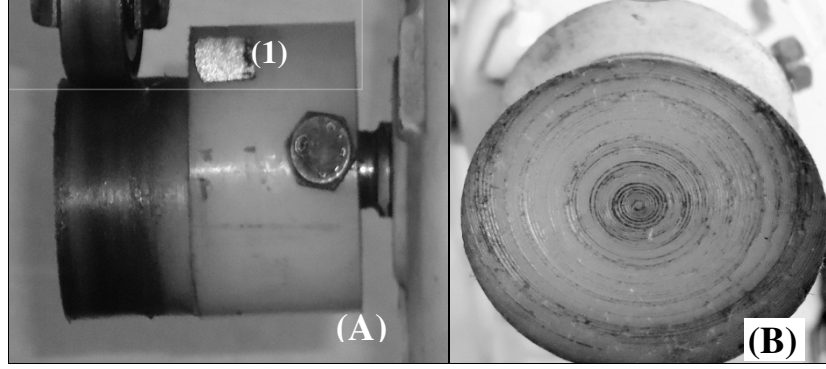


Figura 3.6 - Excêntrico.(A) vista frontal; (B) vista lateral.

3.3 - Amplitude e frequência de vibração

A amplitude de vibração foi determinada através da quantificação do movimento vertical do eixo, sendo realizado com o auxílio de um paquímetro digital da marca Starrett n° 727 que mediu o movimento do eixo vibratório desde o repouso até a condição de máximo deslocamento vertical. Determinou-se que a amplitude de vibração (A_{ex}) utilizada em todos os ensaios de cristalização em leito vibrado neste estudo foi de $3,75 \cdot 10^{-3}$ m.

A frequência de vibração foi aferida com o auxílio de uma fita refletiva (1) afixada no suporte do excêntrico, conforme Figura 3.6 (A), e de um tacômetro da marca Shimpco, modelo DT-205B, com faixa de leitura de 6 – 30.000 rpm. O tacômetro foi posicionado horizontalmente ao excêntrico e a uma distância de 30 cm, em que uma luz incandescente incidiu sobre a superfície, sendo posteriormente captada pelo sensor foto transistor, conforme Figura 3.7.

A frequência angular de vibração (ω_{ex}) foi calculada através da Equação (3.1).

$$\omega_{ex} = r \cdot \frac{2\pi}{60} \quad (3.1)$$

em que ω_{ex} representa a frequência angular de vibração em $1.s^{-1}$ e r representa a velocidade do excêntrico aferida pelo tacômetro em rotações por minuto (rpm).

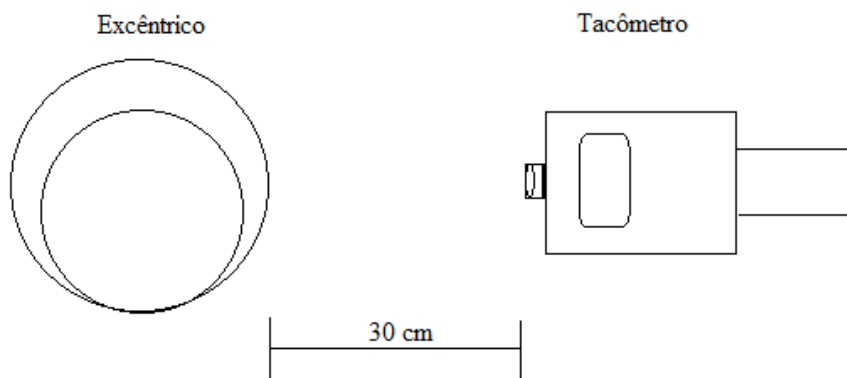


Figura 3.7 – Aferição do sistema de vibração.

O adimensional de vibração foi obtido através da Equação (2.10) descrita na Seção 1, que associa frequência angular de vibração (ω_{ex}), amplitude do agente excitador (A_{ex}) e aceleração gravitacional (g).

3.4 – Metodologia de preparação de soluções

As soluções supersaturadas utilizadas nos processos de cristalização foram preparadas com ácido cítrico fino granular anidro, fornecido pela empresa Cargill Agrícola S.A., sendo o ácido previamente seco por 12 h antes da utilização.

Os dados de solubilidade do ácido cítrico anidro em água de OLIVEIRA (2009) apresentados na Seção 2.1.1 foram ajustados em um polinômio de 3º grau utilizando o *software Statistica* e o método *Quase - Newton*, a fim de se obter a solubilidade do ácido cítrico em água a uma temperatura intermediária às apresentadas pela Tabela 2.3. A Equação (3.2) apresenta o ajuste dos dados mostrados na Figura 3.8, cujo coeficiente de correlação quadrático (R^2) foi de 0,9995.

$$C^* = (8,412) + (9,393).T^* + (-0,148).T^{*2} + (0,001).T^{*3} \quad (3.2)$$

sendo, C^* a concentração de saturação (g ácido /100 g água) e T^* a temperatura na condição de saturação (°C).

A Figura 3.8 apresenta a curva de solubilidade ajustada aos dados fornecidos por OLIVEIRA (2009).

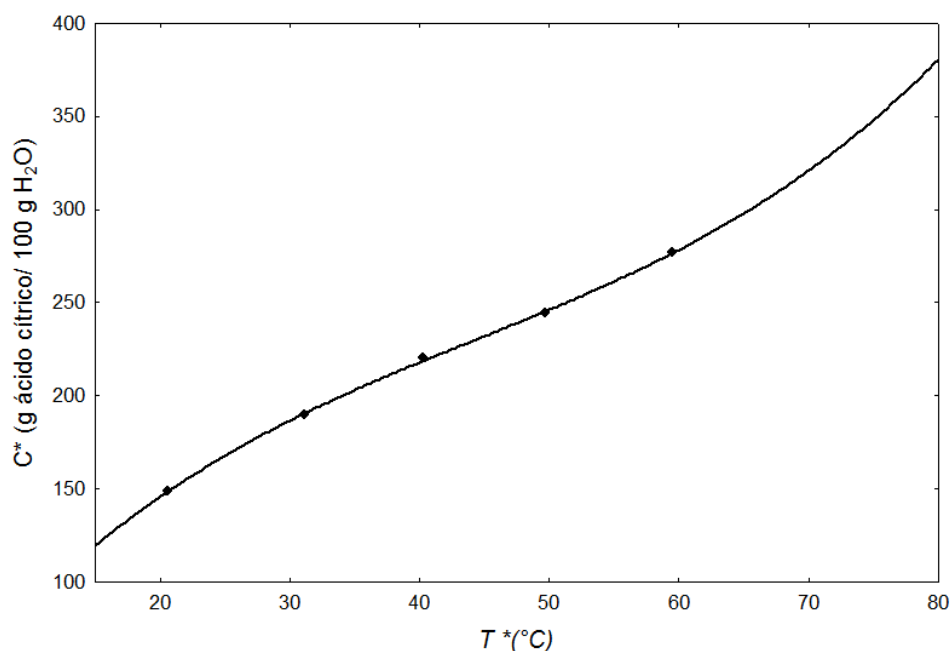


Figura 3.8 – Curva de solubilidade do ácido cítrico anidro em água em função da temperatura de saturação.

As soluções supersaturadas de ácido cítrico anidro em água foram preparadas a 75°C, temperatura em que todas as soluções preparadas estavam insaturadas, utilizando um recipiente de vidro de fundo chato da marca Vidrolabor de 500 mL e água destilada e deionizada proveniente de um destilador e um deionizador da marca Marte modelo DM-50.

As respectivas massas de ácido cítrico anidro e água foram medidas utilizando uma balança analítica Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g, sendo calculadas em cada experimento através das Equações (2.1) e (3.2), conforme mostrado na Figura 3.9.

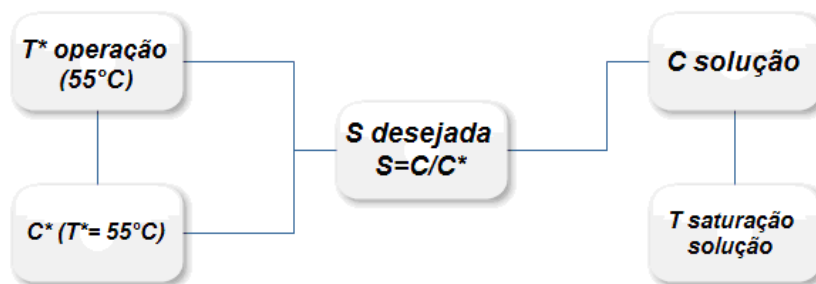


Figura 3.9 – Fluxograma de preparo das soluções.

Estando as substâncias devidamente com a massa quantificada, estas foram transferidas para o recipiente de vidro que foi imerso em um banho termostático Marconi modelo MA 159/3 ajustado anteriormente na temperatura de 75°C, permanecendo nesta condição até a total dissolução do soluto em solução.

Após a total dissolução do soluto, a solução foi imediatamente transferida para uma proveta Vidrolabor de boro-silicato com capacidade de 500 mL, de onde foi recolhida uma amostra de 280 mL da solução, que foi utilizada no processo de cristalização.

3.5 – Metodologia para ensaio no cristalizador leito vibrado

Simultaneamente ao processo de preparação das amostras, foi realizado o ajuste da temperatura do cristalizador em 75°C com o auxílio do banho ultratermostatizado.

A solução devidamente preparada e amostrada foi transferida para o cristalizador, que foi imediatamente vedado com o auxílio de uma tampa de acrílico para diminuir as perdas de calor da solução para o ambiente. A seguir, acionou-se o agitador com o intuito de homogeneizar a temperatura da solução e iniciou-se o processo de resfriamento, até que a solução alcançasse a temperatura de operação (55°C). A temperatura da solução foi monitorada utilizando um termopar da marca Ecil modelo TT-2, devidamente calibrado conforme Apêndice B, que foi inserido no cristalizador através de um orifício de amostragem devidamente vedado, conectado a um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ – lh com resolução de 10^{-1}°C .

Após um tempo aproximado de 28 min, a solução alcançou a temperatura de operação, que foi fixada em 55°C para os experimentos deste trabalho, conforme mostrado no Apêndice E. Em seguida, as sementes de ácido cítrico comercial, selecionadas para cada experimento, foram adicionadas ao sistema por meio de um orifício existente na tampa de acrílico, com o auxílio de um funil, conforme ilustra a Figura 3.10.



Figura 3.10 – Entrada de sementes.

O sistema de vibração foi imediatamente ajustado após a inserção das sementes no leito, seguindo os procedimentos descritos no Item 3.3, em que foi ajustada a frequência de vibração do sistema e, conseqüentemente, o adimensional de vibração requerido no experimento, calculado conforme a Equação (2.10).

Após a finalização da cristalização, todo o material contido no cristalizador foi retirado e imediatamente filtrado a vácuo, com o intuito de separar os cristais da solução mãe. Utilizaram-se um kitasato da Vidrolabor de 500 ml, um funil de Buchner em cerâmica, papel de filtro quantitativo de 12,5 cm com poros de 14 μm e uma bomba de vácuo da marca Primar modelo 101, conforme Figura 3.11.



Figura 3.11 – Vista do sistema de filtração dos cristais.

O filtrado foi imediatamente submetido à lavagem com clorofórmio P.A. (Vetec), que consistiu em uma substância na qual o ácido cítrico é insolúvel, sendo muito volátil, ideal, portanto, para uma lavagem sem contaminação do produto.

Os cristais provenientes da cristalização foram submetidos à secagem por 24 h, a uma temperatura de 60°C, para atingir a especificação máxima de umidade permitida no ácido comercial, utilizando uma estufa marca Medicate modelo MD 1.3 e, posteriormente, quantificou-se a massa dos produtos.

3.6 – Obtenção das sementes de cristalização

As sementes utilizadas nos testes de cristalização foram em sua totalidade obtidas a partir do ácido cítrico anidro granular fornecido pela empresa Cargill Agrícola S.A., localizada em Uberlândia-MG.

As sementes utilizadas nas etapas – ensaios preliminares e testes do Planejamento Composto Central – foram obtidas única e simplesmente através do quarteamento de uma amostra dos cristais comerciais. Esses cristais foram posteriormente submetidos a uma desumidificação em que ficaram submetidos a uma temperatura de 60°C durante um intervalo de 24 h.

Em etapas posteriores em que foi realizada uma simulação da operação de cristalizadores em série, os cristais utilizados como sementes da cristalização foram obtidos a partir de peneiramentos de ácido cítrico comercial granular.

O conjunto de peneiras utilizado na etapa de peneiramento do ácido cítrico granular foi constituído pelas peneiras da marca Bertel: Tyler 20 (abertura de 0,85 mm), Tyler 16 (1,0 mm) e Tyler 14 (1,19 mm), de acordo com o diâmetro médio de cristais requerido. Foi utilizado um vibrador de peneiras da marca Produtest modelo 2023. O desenho esquemático do aparato para obtenção das sementes é mostrado na Figura 3.12.

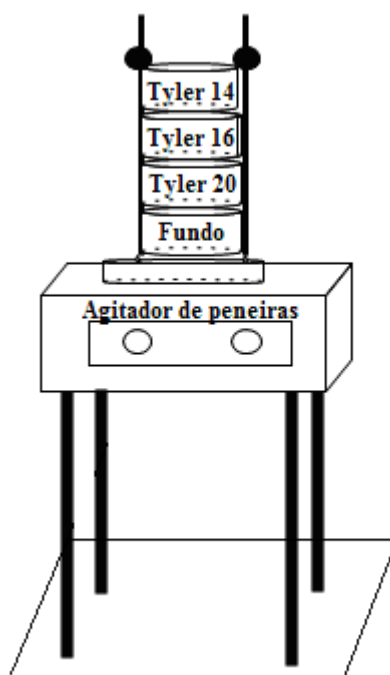


Figura 3.12 – Aparato para obtenção das sementes.

O tempo de peneiramento foi realizado de acordo com o manual do equipamento para amostras de 100 g com cristais abaixo da malha Tyler 50. O tempo de peneiramento necessário varia de 20 a 30 min. Estando os cristais na faixa de diâmetro médio desejada, foram submetidos ao processo de desumidificação, semelhante ao das sementes obtidas por quarteamento.

3.7 – Técnica de quarteamento dos cristais

A técnica de quarteamento é realizada com o objetivo de se obter uma amostra representativa e homogênea da população de cristais em estudo, seguindo o método descrito por MALAGONI (2010), que consistiu em colocar os cristais em um círculo pré-definido em uma folha de papel milimetrado de tamanho A4, como apresentado na Figura 3.13.

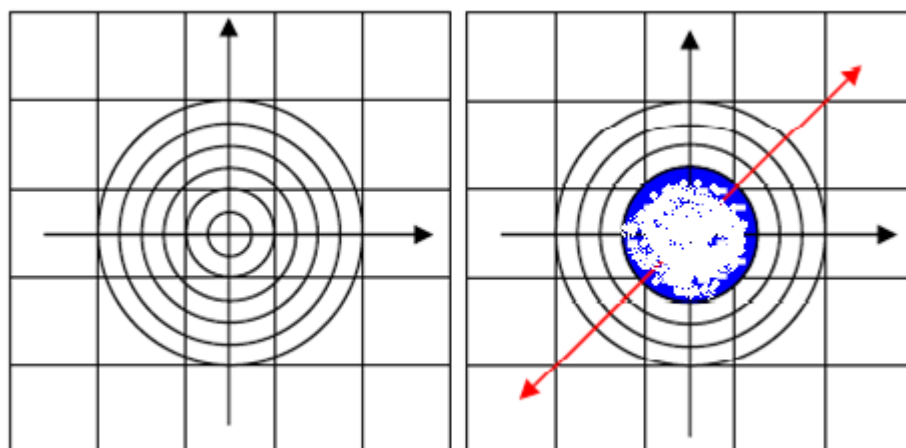


Figura 3.13 – Técnica de quarteamento de amostras (adaptado de MALAGONI, 2010).

O material foi dividido em quatro partes, sendo desprezadas duas partes opostas. O procedimento foi repetido até que se alcançasse o número representativo de cristais desejado. Antes de cada quarteamento, misturaram-se cuidadosamente os cristais para se obter uma amostra homogênea.

3.8 – Quantificação das amostras

Neste estudo foram quantificados os cristais obtidos na cristalização em leito vibrado e os cristais de ácido cítrico comercial granular utilizados no processo de semeadura, através de vários métodos de quantificação, abordando diferentes fatores.

3.8.1 – Quantificação da produtividade de ácido cítrico na cristalização em leito vibrado

A produtividade de ácido cítrico na cristalização em leito vibrado foi referenciada com base no balanço mássico dos cristais no processo, ou seja, levou-se em conta a quantidade de soluto que foi transferida da solução para a forma cristalina. A Equação (3.3) representa a expressão matemática da produtividade.

$$y(\%) = \left(\frac{m_f}{m_s} - 1 \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

em que, y apresenta a produtividade em termos percentuais, m_f representa a massa final de cristais (g) e m_s a massa de sementes (g).

A massa final de cristais foi quantificada utilizando uma balança analítica da Gehaka AG-200 com resolução 10^{-4} g, após o intervalo de secagem descrito no Item 3.5 para os produtos da cristalização.

3.8.2 – Análise granulométrica dos cristais

Para a quantificação das dimensões dos cristais de ácido cítrico foram utilizados dois métodos de análise: peneiramento e paquímetro digital.

Na análise granulométrica dos cristais por peneiramento foi utilizado um vibrador de peneiras granulométricas da marca Produtest modelo 2023 e diversas peneiras da marca Bertel: Tyler 12, Tyler 14, Tyler 16, Tyler 20, Tyler 24, Tyler 32, Tyler 42, Tyler 48 e Tyler 60. A Figura 3.14 mostra um conjunto de peneiras dispostas em pilha.



Figura 3.14 – Aparato utilizado na quantificação por peneiramento.

O peneiramento das amostras foi efetuado em duas bateladas. Na primeira, a amostra em sua totalidade foi adicionada à primeira peneira e, após 30 min de operação, a massa de cristais retida em cada peneira Tyler 12 – 24 foi quantificada. Na segunda, os cristais que ficaram retidos no prato de fundo foram submetidos a um novo peneiramento com o restante das peneiras de Tyler 32 – 60 e, após decorridos mais 30 min, efetuou-se a quantificação da massa de cristais retida em cada peneira.

Através da relação das massas retidas no processo de peneiramento, foi possível calcular a fração mássica retida (Δx_i), conforme a Equação (3.4), em termos de m_i , que representa a massa retida (g) em uma determinada unidade i , e p que representa o número de unidades (peneiras) total.

$$\Delta x_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^p m_i} \quad (3.4)$$

O diâmetro médio da partícula retida entre duas peneiras é obtido pela média entre comprimento das aberturas das mesmas, como representado na Equação (3.5).

$$D_i = \frac{D_+ + D_-}{2} \quad (3.5)$$

sendo: D_i o diâmetro médio da porção retida em cada parcela (mm), D_+ o diâmetro de orifício da peneira imediatamente superior (mm) e D_- o diâmetro do orifício da peneira em que as partículas ficaram retidas (mm).

O diâmetro médio da amostra foi obtido usando o Diâmetro Médio de Sauter ($\bar{D}$), em mm, que relaciona a fração mássica retida (Δx_i) com o diâmetro médio da porção retida (D_i) em mm e que é quantificado pela Equação (3.6) (ALLEN, 1990).

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta x_i}{D_i}} \quad (3.6)$$

Ainda utilizando a técnica de análise granulométrica por peneiramento, realizou-se, na quantificação dos cristais utilizados como sementes no PCC, o ajuste dos dados ao modelo RRB, mostrado na Equação (3.7).

$$X = 1 - \left\{ \exp \left[-1 \left(\frac{D}{d'} \right)^n \right] \right\} \quad (3.7)$$

em que, X representa a fração mássica cumulativa, D o diâmetro médio da peneira de restrição (mm), d' e n os parâmetros do modelo.

Para a análise utilizando o paquímetro digital foi realizado um quarteamento da população total de cristais de um dado teste, seguindo os procedimentos do Item 3.7, em que foi obtida uma amostra representativa de aproximadamente 10 cristais, sendo estes submetidos a uma nova lavagem com clorofórmio P.A. para retirar possíveis microcristais aderidos à superfície. As três dimensões lineares dos cristais foram quantificadas utilizando um paquímetro digital da marca Starrett n° 727 e uma contadora de colônias que contava com uma lente de aumento e iluminação uniforme que proporcionou melhor visualização dos cristais, facilitando assim a medição. A Figura 3.15 ilustra a forma de medição das dimensões lineares.

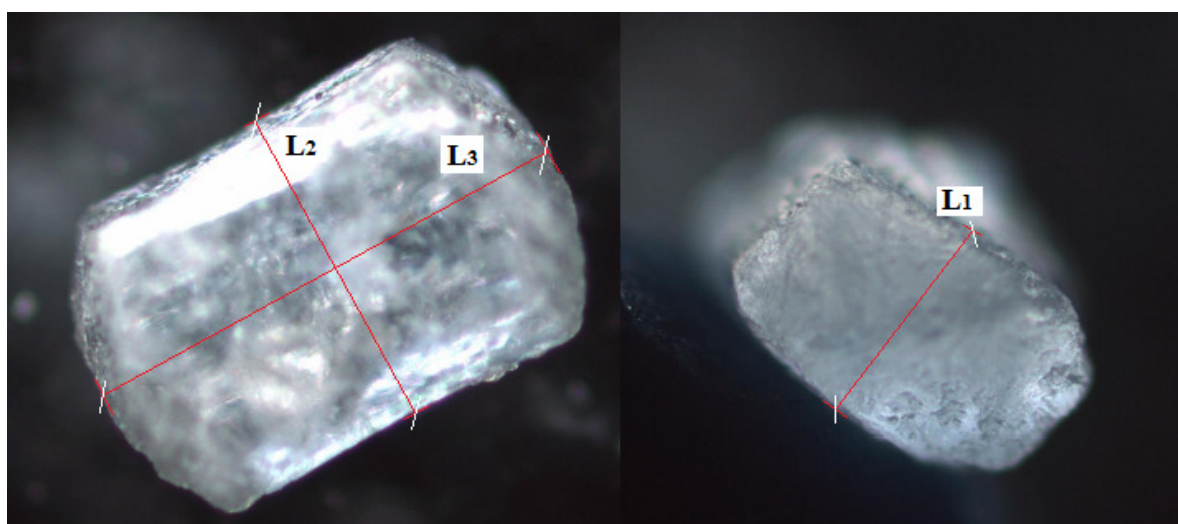


Figura 3.15 – Metodologia de medida das dimensões lineares utilizando a fotometria.

Durante os experimentos, trabalhou-se com luvas de látex para evitar ao máximo a umidificação dos cristais de ácido cítrico, que são higroscópicos.

A dimensão característica dos cristais foi calculada pela Equação (3.8).

$$L_C = (L_1 \cdot L_2 \cdot L_3)^{1/3} \quad (3.8)$$

sendo que: L_1 é a menor dimensão linear, L_2 é a dimensão intermediária e L_3 é a maior dimensão linear (BESSA, 2001).

Os dados obtidos em cada método de quantificação foram posteriormente analisados utilizando o *software Statistica*. Avaliou-se o comprimento característico médio das amostras, juntamente com seu erro e desvio padrão, além da adoção de uma abordagem comparativa entre os mesmos.

3.9 – Planejamento Composto Central

O planejamento composto central (PCC) é um tipo de planejamento muito utilizado para a estimativa de superfícies de resposta de segunda ordem, sendo talvez a mais popular classe de planejamento fatorial de segunda ordem. Uma vez introduzido por BOX; WILSON (1951), o Planejamento Composto Central tem sido estudado e utilizado por vários pesquisadores (BARROZO, 2009).

Em termos fenomenológicos, a cristalização ocorre adequadamente na condição de metaestabilidade relacionada intrinsecamente com o estado de supersaturação do soluto, baseada no estabelecimento da força motriz, da formação do núcleo do cristal e do controle do crescimento uniforme dos cristais (MULLIN, 1972).

Segundo MORAIS (2007), a velocidade de agitação influencia fortemente no rendimento da cristalização de ácido cítrico, que selecionou uma taxa de agitação de 356 rpm e supersaturação de 1,26 como sendo as condições ótimas de operação em fase densa.

O tempo de cristalização foi outra variável escolhida a ser monitorada e avaliada através do planejamento composto central, principalmente, devido à tendência assintótica da taxa de crescimento após determinado período de cristalização (MORAIS, 2007).

O planejamento composto central (PCC) realizado neste estudo foi composto de um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis, acrescido de três réplicas no ponto central e seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 17 experimentos, conforme Tabela 3.1. O valor utilizado para o nível extremo deste planejamento foi o de ortogonalidade (α) cuja forma de obtenção segue a Equação (3.9) (MONTGOMERY; CALADO, 2003), sendo que G representa o número de pontos fatoriais e T , o número de pontos adicionais do planejamento.

$$\alpha = \left[\frac{\left[(G+T)^{1/2} - G^{1/2} \right]^2 \cdot G}{4} \right]^{1/4} \quad (3.9)$$

Todo o planejamento foi realizado com o auxílio do *software Statistica 7*.

Tabela 3.1 – Matriz codificada do planejamento composto central.

<i>Experimento</i>	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1, 353	0	0
10	1, 353	0	0
11	0	-1, 353	0
12	0	1, 353	0
13	0	0	-1,353
14	0	0	1, 353
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

O planejamento visou à obtenção das melhores condições operacionais para o sistema de cristalização tendo como resposta a produtividade (y), apresentada na Equação (3.3). Foram três as variáveis codificadas (x_1 , x_2 e x_3), mostradas nas Equações (3.10), (3.11) e (3.12) em termos das variáveis originais (S , Γ e t), sendo que: S representa o grau de supersaturação, Γ o adimensional de vibração e t o tempo de cristalização (h).

$$x_1 = \frac{S - 1,2}{0,05} \quad (3.10)$$

$$x_2 = \frac{\Gamma - 0,78}{0,25} \quad (3.11)$$

$$x_3 = \frac{t - 2,0}{0,5} \quad (3.12)$$

A Tabela 3.2 mostra os níveis utilizados para as variáveis independentes codificadas e seus respectivos intervalos, sendo o valor de α igual a 1,353.

Tabela 3.2 – Níveis codificados do PCC.

x_i	$-1,353$	-1	0	$+1$	$+1,353$
$S(x_1)$	1,13	1,15	1,20	1,25	1,27
$\Gamma(x_2)$	0,44	0,53	0,78	1,03	1,11
$t(x_3)$	1,32	1,50	2,0	2,50	2,67

Os dados de supersaturação utilizados no planejamento composto central (PCC) foram calculados utilizando as Equações (2.1) e (3.2). A Tabela 3.3 apresenta detalhadamente os graus de supersaturação e concentrações utilizadas nos experimentos.

Tabela 3.3 - Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas no PCC.

$S=C/C^*$	C (g de ácido cítrico/ 100 g de água)	$T^*(^{\circ}C)$
	$C^*=261,46$	55,0
1,13	295,46	64,4
1,15	300,69	65,6
1,20	313,76	68,5
1,25	326,83	71,1
1,27	332,06	72,1

A Tabela 3.4 reporta os valores dos adimensionais de vibração utilizados no planejamento composto central com os respectivos dados de rotação do excêntrico, utilizando a Equação (2.10) e as frequências angulares usando a Equação (3.1). Estes foram selecionados

observando também a estabilidade da suspensão no leito de vibração, para um volume amostrado de 280 mL.

Tabela 3.4 – Adimensionais de vibração, frequências angulares e rotações do excêntrico do PCC.

Γ	$\omega (l.s^{-1})$	$v (rpm)$
0,44	33,9	324
0,53	37,2	355
0,78	45,1	431
1,03	51,8	495
1,11	54,0	516

A metodologia de preparo das soluções e de operação do cristalizador segue os procedimentos descritos nos Itens 3.4 e 3.5.

Através das respostas de produtividade obtidas nos dezessete experimentos do planejamento composto central e adotando um nível de significância p de 15%, foram calculados os efeitos principais e os de interação das variáveis, sendo possível avaliar quais foram as variáveis significativas no processo de cristalização em leito vibrado em fase densa (grande quantidade de sementes) para a faixa estudada.

Foram obtidos também, usando o *software Statistica*, os parâmetros de regressão de uma equação empírica de predição da resposta utilizando a regressão múltipla, sendo essa em função das variáveis estudadas, que segue a Equação (3.13).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.13)$$

Neste trabalho, a determinação do ponto de máxima produtividade (Condição Otimizada) foi realizada através de uma rotina implementada no *software Maple 13*.

```
> restart;
```

```
> with(Optimization):
```

```
> cristalizacao:=  $\beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j$ ;
```

```
> Maximize(cristalizacao, {x1<=1.353,x1>=-1.353, x2>=-1.353, x2<=1.353,x3<=1.353, x3>=-1.353});
```

Obtido o ponto em que as variáveis utilizadas proporcionam uma máxima produtividade, foram realizados ensaios experimentais visando à confirmação da resposta obtida através da rotina implementada, onde foi avaliada a produtividade de ácido cítrico na condição otimizada, através da Equação (3.3). Também foi realizada a análise granulométrica dos cristais obtidos nos testes na condição otimizada, seguindo os procedimentos apresentados no Item 3.8.2, que foram também a linha de base para os testes de simulação de cristalizadores em série.

3.10 – Simulação experimental de cristalizadores em série

A simulação de cristalizadores em série foi realizada utilizando sementes de ácido cítrico comercial, com o diâmetro médio de Sauter final aproximado dos testes na condição anterior, obtidos por peneiramento, visando observar o comportamento de processos continuados de cristalização, avaliando os seus produtos finais através da granulometria e aumento percentual de massa, ou seja, a produtividade.

Foi simulada uma cristalização em série, em que se seguiu os testes de cristalização na condição otimizada, ou seja, os cristais de ácido cítrico inseridos como sementes no cristizador em série tinham diâmetro médio de partícula (Sauter) aproximadamente igual ao dos cristais produzidos nos testes de experimentação da condição otimizada ($\bar{D}_{Co}$). O esquema do processo de simulação dos cristalizadores em série é apresentado na Figura 3.16.

As condições de processo dos cristalizadores foram as mesmas da condição otimizada obtida através do planejamento composto central.

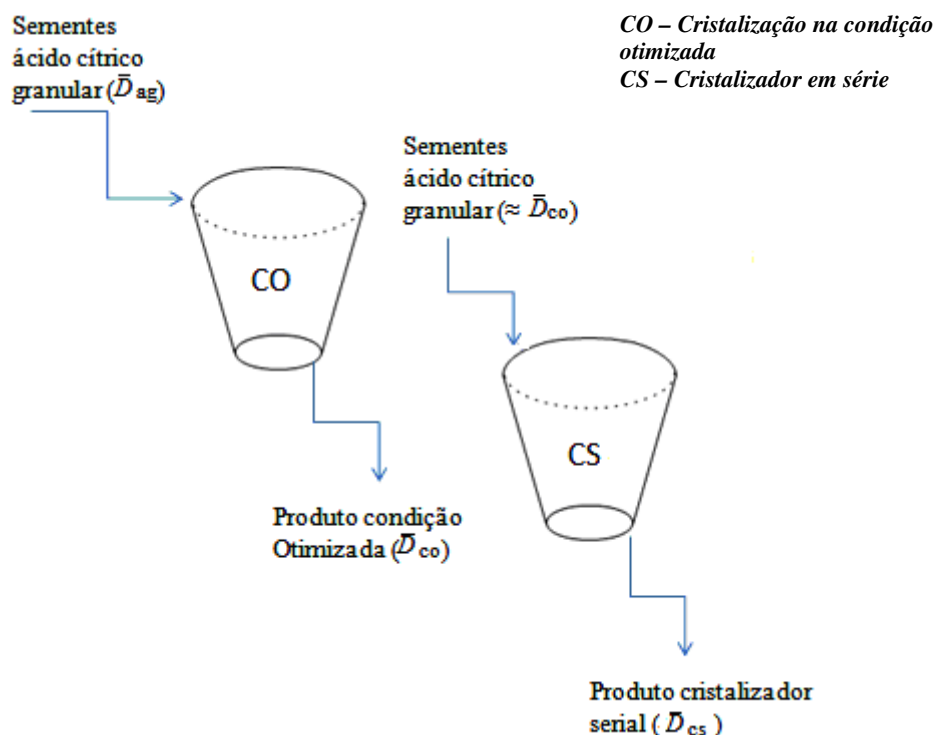


Figura 3.16 – Esquema do processo de simulação de cristalizadores em série.

Nos testes simulando os cristalizadores em série foram avaliados a produtividade de ácido cítrico no processo de cristalização, em cada etapa, utilizando a Equação (3.3), e a granulometria dos cristais produzidos em cada procedimento, utilizando a metodologia descrita no Item 3.8.2.

3.11 – Avaliação da nucleação secundária em processos de cristalização em leito vibrado

A avaliação da nucleação secundária em processos de cristalização em leito vibrado foi realizada com o objetivo de monitorar possíveis microestruturas presentes na superfície dos cristais ou crescimento irregular dos mesmos, que são causados, principalmente, por altas supersaturações, que associadas com abrasões mecânicas atuam como centros de nucleação.

Uma amostra representativa dos cristais utilizados como sementes e dos produtos dos diversos ensaios de cristalização foi obtida através do quarteamento, amostras estas que tinham em média cinco cristais representativos.

O equipamento utilizado foi um microscópio de luz marca Nikon – Eclipse 50i-Japão, equipado com câmara de vídeo digital (Evolution MP 5.0 – color – Media Cybernetic), localizado no Laboratório de Fotometria da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

(UFTM). Foi utilizada uma lente objetiva de 4x/0,10 e condensador 0.90 dry (Nikon Phase contrast).

As imagens capturadas dos cristais amostrados foram gravadas para posterior análise e comparação das estruturas superficiais cristalinas, buscando a possível influência de variáveis como grau de supersaturação, adimensional de vibração e tempo de cristalização no surgimento das estruturas superficiais que caracterizam esse tipo de nucleação.

A Figura 3.17 ilustra imagens de cristais de ácido cítrico que podem ser usadas na avaliação da nucleação secundária.

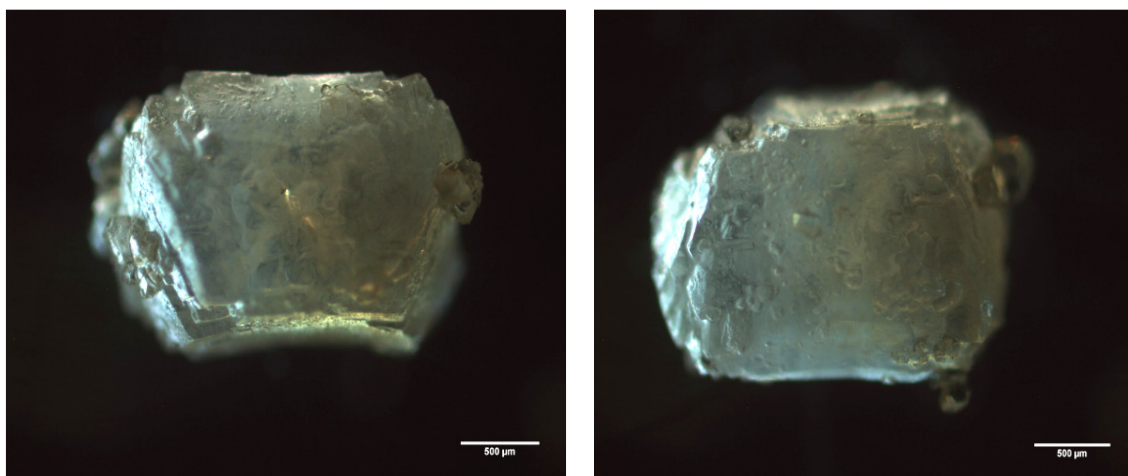


Figura 3.17 – Imagens de cristais de ácido cítrico (retirado de MALAGONI, 2010).

No Item 4 são apresentados os resultados obtidos e a discussão de cada etapa do trabalho experimental de cristalização realizado.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados obtidos no estudo da produtividade na cristalização de ácido cítrico em leite vibrado e a discussão inerente aos mesmos.

4.1 – Determinação da quantidade de sementes empregadas no processo de cristalização em fase densa

A quantidade de sementes empregadas no processo cristalização em leite vibrado foi obtida através dos testes preliminares, onde foi utilizada uma solução saturada ($S=1$) na temperatura de 55°C com 143 mL de volume. Procurou-se quantificar a massa de sementes por mL de leite que possibilitasse a ocorrência de escoamento de sementes. Os resultados experimentais obtidos são mostrados na Figura 4.1.

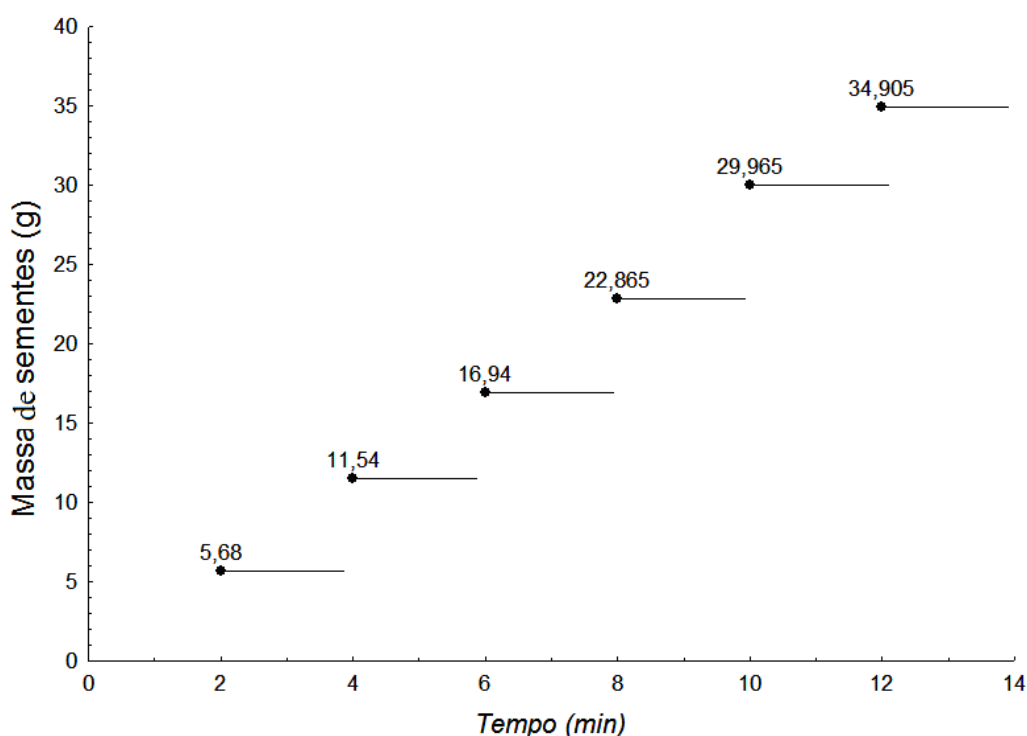


Figura 4.1 – Massa de sementes acumulada em função do tempo.

A Figura 4.1 representa a quantidade de sementes no meio sem que houvesse prejuízo da fluidização das partículas no leite, alcançando o valor máximo de 34,905 g de cristais em solução. Acima desse valor, o escoamento das partículas não ocorria de maneira organizada, sendo o padrão de escoamento desejado com aspecto de um leite de jorro.

A massa de sementes de ácido cítrico comercial inseridas em um determinado volume de solução de acordo com o tempo é apresentado na Figura 4.2.

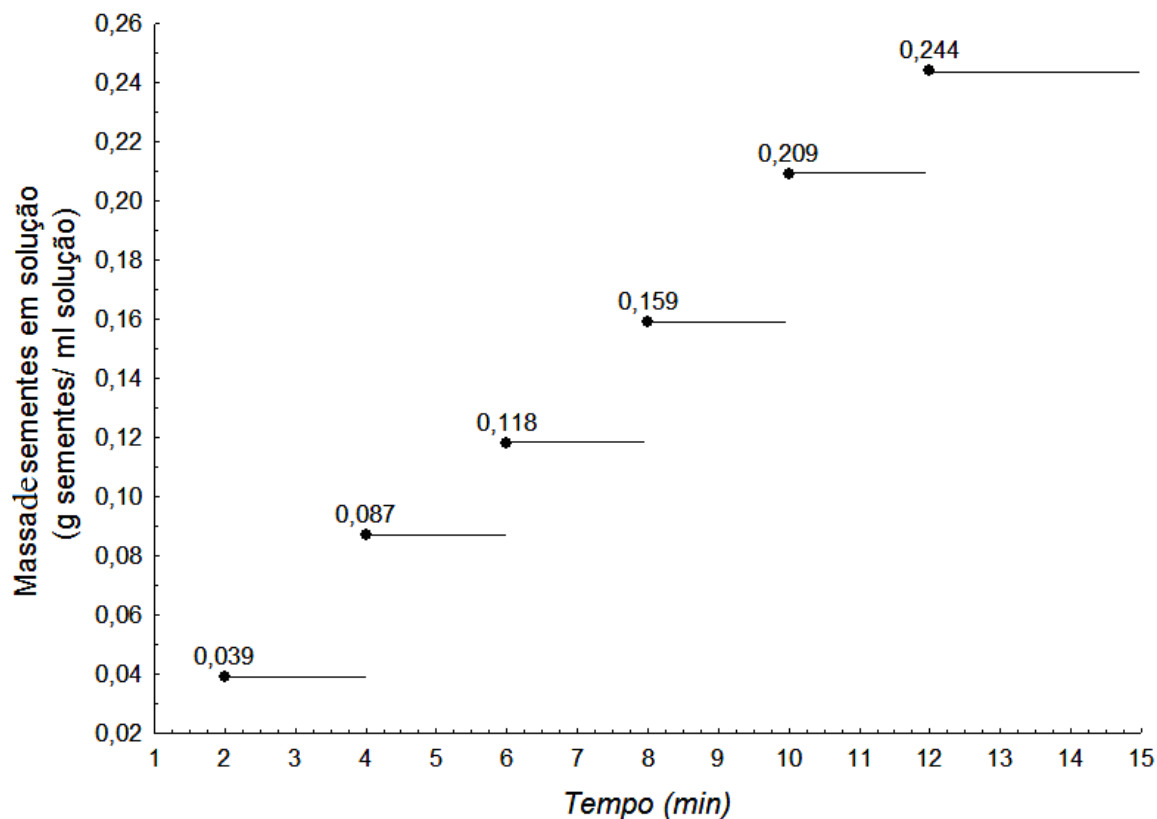


Figura 4.2 – Quantidade de sementes presentes em solução de acordo com o tempo.

Os resultados apresentados mostraram uma relação máxima de sementes por volume de solução, que mantinha a fluidização do leito, de 0,244 g de sementes/mL solução, relação esta que foi utilizada para dosagem da quantidade de sementes utilizada, em todos os testes de cristalização em fase densa realizados neste estudo.

4.2 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico granular utilizada nos testes do planejamento composto central

A análise granulométrica dos cristais de ácido cítrico utilizados como sementes foi realizada primeiramente pelo método da dimensão característica (L_c), descrita no Item 3.8.2, sendo parte dos resultados experimentais apresentados na Figura 4.3 e no Apêndice D em sua totalidade.

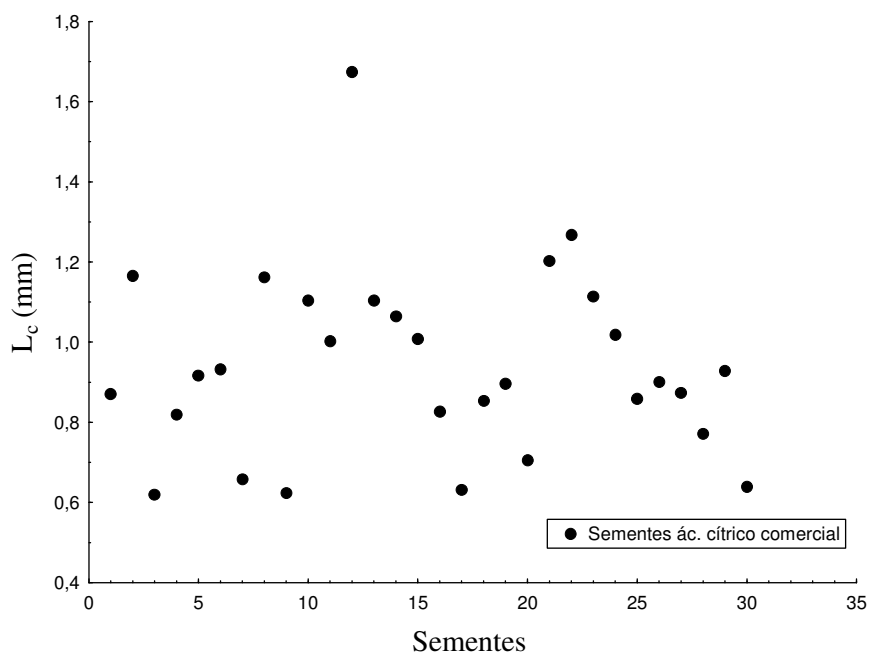


Figura 4.3 – Dimensão característica (L_c) das sementes de ácido cítrico comercial.

Os resultados obtidos mostraram uma distribuição uniforme em torno da dimensão característica média de 0,9404 mm, sendo que a análise estatística dos dados é reportada na Figura 4.4, realizada com auxílio do *software Statistica*. Através desta análise, foi obtido o desvio padrão da dimensão característica dos cristais (0,0470 mm), sendo o intervalo de confiança de 95% (0,848 e 1,033 mm).

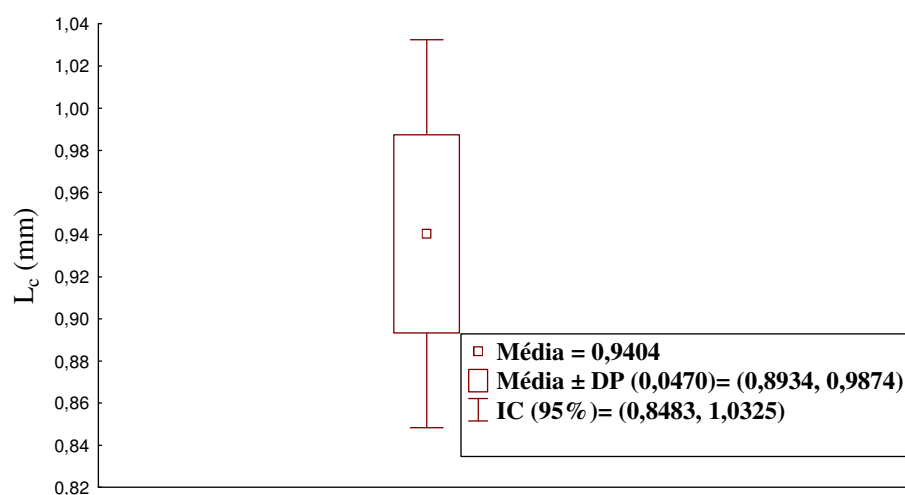


Figura 4.4 - Análise estatística da dimensão característica das sementes de ácido cítrico comercial usadas no PCC.

Os resultados de análise granulométrica foram analisados utilizando o modelo RRB usando a distribuição cumulativa das amostras (X) relacionada ao diâmetro médio (D), como apresentado na Equação (3.7). Os resultados dos parâmetros do modelo no ajuste das curvas obtidos para três amostras são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros do modelo RRB obtidos para as sementes de ácido cítrico comercial granular.

<i>Amostra</i>	<i>d' (mm)</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>
1	0,91	4,81	0,992
2	0,84	4,73	0,998
3	0,91	5,27	0,994

A análise estatística dos dados obtidos através do modelo RRB para as sementes de ácido cítrico comercial granular foram realizadas utilizando o *software Statistica* e o resultado apresentado na Figura 4.5. Os resultados apontam um d' médio de 0,8895 mm com desvio padrão de 0,0427 mm, valor bem abaixo do desvio padrão da análise por dimensão característica.

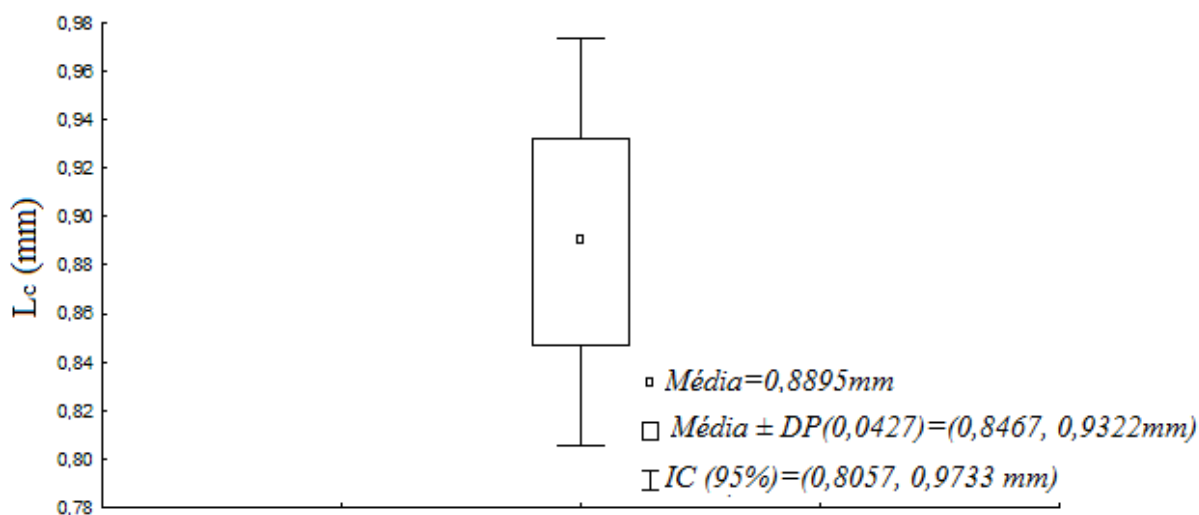


Figura 4.5 - Análise estatística do resultado de aplicação do modelo RRB às sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC.

A análise granulométrica de três amostras possibilitam quantificar o Diâmetro Médio de Sauter ($\bar{D}$), conforme Equação (3.6), para três testes com diferentes amostras, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.2. Os valores do Diâmetro Médio para as amostras apresentaram pequena discrepância.

Tabela 4.2 – Dados da análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial granular utilizadas no PCC para o Diâmetro Médio de Sauter ($\bar{D}$).

<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	$\Delta x_i (1)$	$\Delta x_i (2)$	$\Delta x_i (3)$
1,550	0,0021	0,0013	0,0007
1,295	0,0030	0,0029	0,0032
1,095	0,0809	0,0907	0,1192
0,925	0,2787	0,2647	0,4214
0,780	0,2235	0,2323	0,1832
0,605	0,3296	0,3754	0,2471
0,427	0,0397	0,0302	0,0214
0,327	0,0043	0,0012	0,0038
0,275	0,0062	0,0011	0,0000
$\bar{D}$ Sauter (mm)	0,7467	0,7306	0,7860

A análise estatística dos resultados obtidos na análise granulométrica utilizando o Diâmetro Médio de Sauter apresentou um valor médio para o diâmetro das partículas amostradas de 0,7544 mm e um desvio padrão para o mesmo de 0,0284 mm, sendo assim, foi o método de análise granulométrica que apresentou menor desvio em relação à média dos dados.

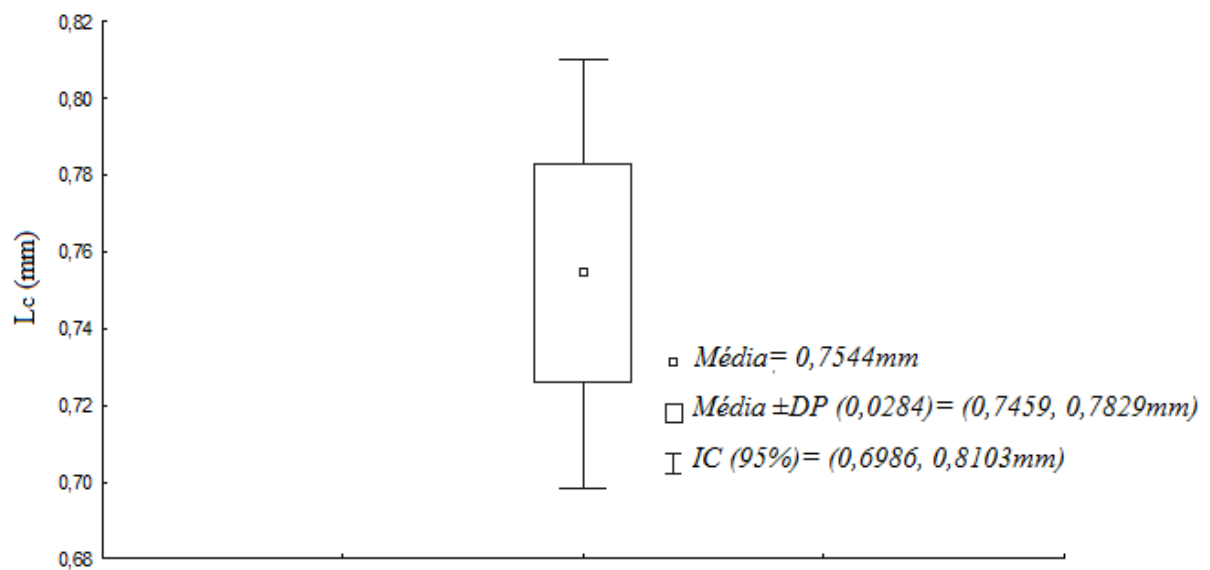


Figura 4.6 - Análise estatística do método do Diâmetro Médio de Sauter utilizado na análise das sementes de ácido cítrico comercial usadas no PCC.

Todos os métodos de análise granulométrica apresentaram bons valores de desvio padrão para a determinação do tamanho médio dos cristais, em que se deve ressaltar que diferentes métodos abordam diferentes parâmetros, levando a diferenças que podem ser ou não significativas. O método utilizando o Diâmetro Médio de Sauter, porém, apresentou menor desvio padrão entre as amostras, sendo assim, o principal método de quantificação do tamanho médio de cristais neste estudo.

4.3- Planejamento composto central

O planejamento composto central consistiu de 17 experimentos sendo 3 no ponto central. A Tabela 4.3 apresentou a matriz do planejamento experimental e as respostas da produtividade (y), conforme a Equação (3.3). Para cada resposta apresentada foram quantificadas a massa e a dimensão característica média (Diâmetro Médio Sauter) do produto da cristalização, como mostrado no Apêndice C.

Tabela 4.3 – Matriz codificada do planejamento composto central com as respostas experimentais.

Experimento	x_1	x_2	x_3	y (%)
1	-1	-1	-1	97,98
2	1	-1	-1	143,58
3	-1	1	-1	134,60
4	1	1	-1	138,23
5	-1	-1	1	145,22
6	1	-1	1	153,87
7	-1	1	1	139,98
8	1	1	1	136,36
9	-1, 353	0	0	125,77
10	1, 353	0	0	165,31
11	0	-1, 353	0	119,05
12	0	1, 353	0	155,41
13	0	0	-1,353	118,99
14	0	0	1, 353	137,41
15	0	0	0	132,09
16	0	0	0	142,19
17	0	0	0	145,55

As respostas obtidas no planejamento composto central foram também plotadas em um gráfico que representa a produtividade em cada teste experimental realizado. Como mostra a Figura 4.7, a produtividade máxima alcançada no PCC foi 165,31%, e o valor médio de produtividade alcançado para os experimentos do planejamento, que foi de 137,15% (100.000 sementes). Através desse valor, verifica-se a proximidade da resposta obtida nos experimentos de MALAGONI (2010) realizados na condição otimizada, em que, utilizando um número de sementes muito menor (1000 sementes), alcançou-se uma produtividade máxima de 157%.

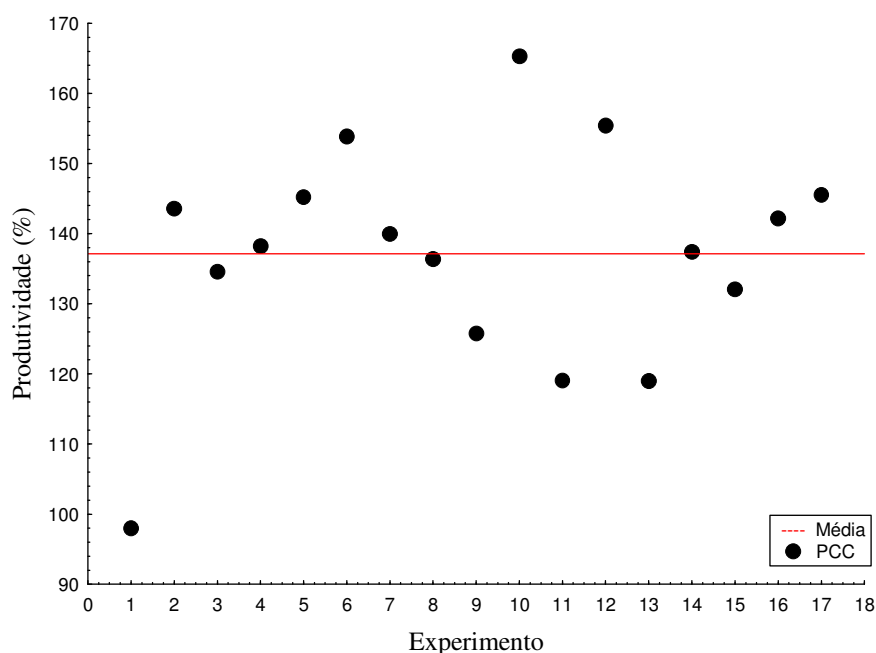


Figura 4.7 – Resultados do planejamento composto central em relação à produtividade.

A Tabela 4.4 fornece uma estimativa do volume e da densidade das soluções utilizadas nos testes de cristalização. Nota-se que a densidade relativa da solução é inversamente proporcional ao grau de supersaturação, inferindo-se que o aumento da proporção de ácido cítrico em solução supersaturada diminui a densidade relativa da mesma.

Tabela 4.4 – Dados físico-químicos das soluções saturadas ($T=75^{\circ}\text{C}$).

S	$m_{\text{solute}} \times 10^3 \text{ (kg)}$	$m_{\text{solvente}} \times 10^3 \text{ (kg)}$	$V_{\text{solução}} \times 10^4 \text{ (m}^3\text{)}$	$\rho_{\text{solução}} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
1,13	295,88	100	2,90	1365
1,15	300,49	100	2,98	1343
1,20	313,56	100	3,10	1334
1,25	326,60	100	3,23	1320
1,27	331,24	100	3,32	1298

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de dimensão e produtividade nos experimentos do planejamento composto central. Estes dados evidenciam a não reciprocidade para os experimentos que apresentaram maior e menor resultados de produtividade (experimentos 13 e 1, respectivamente) em relação àqueles que apresentaram maior e menor Diâmetros Médios de Sauter (exp. 3 e 16), que pode ser devido a nucleação presente, principalmente em operações em altos graus de supersaturação.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos nos ensaios do PCC.

<i>Exp.</i>	<i>S</i>	<i>Γ</i>	<i>t (h)</i>	$\overline{D}_{cristais} (mm)$	<i>Produtividade (%)</i>
1	1,15	0,53	1,5	1,0161	97,98
2	1,25	1,03	2,5	1,0221	136,36
3	1,20	0,78	2,0	1,1054	132,09
4	1,25	0,53	1,5	0,8774	143,58
5	1,15	1,03	1,5	1,0619	134,60
6	1,25	1,03	1,5	1,0432	138,23
7	1,15	0,53	2,5	1,0332	145,22
8	1,25	0,53	2,5	0,9591	153,87
9	1,15	1,03	2,5	0,9085	139,98
10	1,20	0,78	2,0	0,8307	142,19
11	1,20	0,78	2,0	0,9983	145,55
12	1,13	0,78	2,0	1,1025	125,77
13	1,27	0,78	2,0	0,9901	165,31
14	1,20	0,44	2,0	1,0236	119,05
15	1,20	1,11	2,0	0,9342	155,40
16	1,20	0,78	1,32	0,8128	118,99
17	1,20	0,78	2,68	0,8554	137,41
Valores Médios Finais				0,9750	137,15
Desvio Padrão				0,0912	15,75

O nível de significância p estipulado para o planejamento foi de 15%. A Tabela 4.6 apresenta os efeitos principais e os de interação das variáveis, onde os termos lineares são associados à letra L e os quadráticos à letra Q , alcançando um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,8110.

Tabela 4.6 – Efeitos principais e de interação sobre a relação massa de cristais por massa de sementes.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	139,6039	0,000000
$x_1 (L)$	18,4726	0,018684
$x_1(Q)$	6,9601	0,413011
$x_2 (L)$	9,9074	0,146328
$x_2(Q)$	-2,1175	0,798823
$x_3 (L)$	14,7343	0,045439
$x_3(Q)$	-11,9816	0,177779
x_1 e x_2	-13,5725	0,106182
x_1 e x_3	-11,0375	0,175411
x_2 e x_3	-13,5175	0,107359

Excluindo um a um os efeitos que apresentaram o maior valor de *p observado* dentre aqueles que estão fora do *p estipulado*, que para o planejamento foi de 15 %, observou-se que, para a resposta produtividade, foram significativas as variáveis x_1 linear, x_2 linear, x_3 linear, e x_1 , x_2 , x_1 , x_3 , x_2 , x_3 associadas, conforme Tabela 4.7, alcançando um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,7887.

Tabela 4.7 – Efeitos significativos para a relação massa de cristais por massa de sementes.

<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Nível p observado</i>
<i>Média</i>	141,2649	0,000000
$x_1 (L)$	18,4726	0,009739
$x_2 (L)$	9,9074	0,113711
$x_3 (L)$	14,7343	0,028486
$x_3 (Q)$	-11,9815	0,142653
x_1 e x_2	-13,5725	0,078079
x_1 e x_3	-11,0375	0,140444
x_2 e x_3	-13,5175	0,079098

Este resultado indica que as variáveis – grau de supersaturação, adimensional de vibração e o tempo – são significativas no processo, quando a variável resposta é a produtividade, e que as mesmas têm grande interação, não sendo conveniente analisá-las separadamente para a faixa experimental estudada.

Através do planejamento experimental foram obtidos os valores de regressão que são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados dos coeficientes de regressão para a resposta produtividade.

Fatores	Coeficiente Regressão	Desvio Padrão
<i>Média</i>	139,6039	0,000000
$x_1(L)$	9,2363	0,018684
$x_2(L)$	3,4801	0,413011
$x_3(L)$	4,9537	0,146328
$x_1(Q)$	-1,0587	0,798823
$x_2(Q)$	7,3672	0,045439
$x_3(Q)$	-5,9908	0,177779
x_1 e x_2	-6,7862	0,106182
x_1 e x_3	-5,5187	0,175411
x_2 e x_3	-6,7587	0,107359

A análise dos resíduos é imprescindível para avaliar se estes foram independentes e identicamente distribuídos, ou seja, se os mesmos não indicam uma grande variabilidade ou mesmo tendências. A Figura 4.8 ilustra a análise de resíduos.

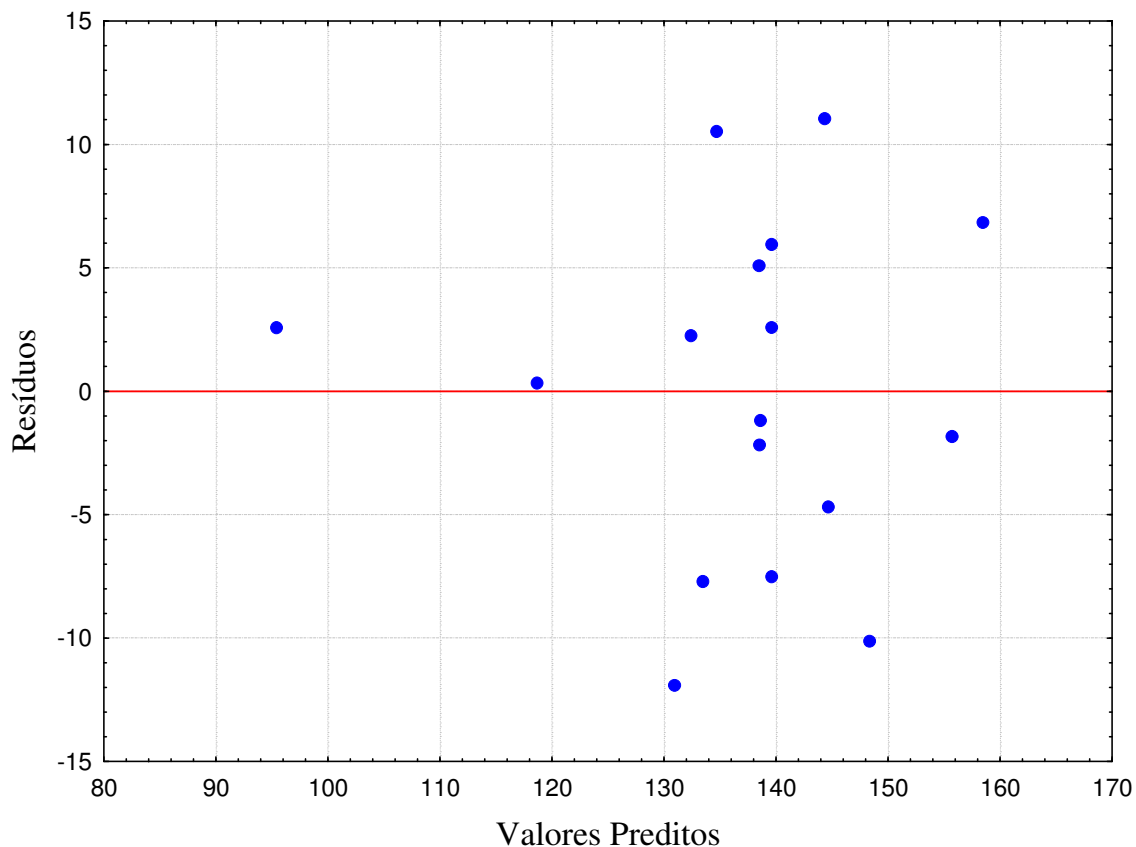


Figura 4.8 – Resíduos em função dos valores preditos.

Analisando os pontos da Figura 4.8, nota-se uma distribuição consideravelmente uniforme em torno do ponto de resíduo zero, o que indica a ausência de um comportamento tendencioso no ajuste do modelo.

Através do ajuste dos valores preditos em função dos valores observados, como apresentado na Figura 4.9, verifica-se a ausência de indicação que contrarie o pressuposto da normalidade dos resíduos.

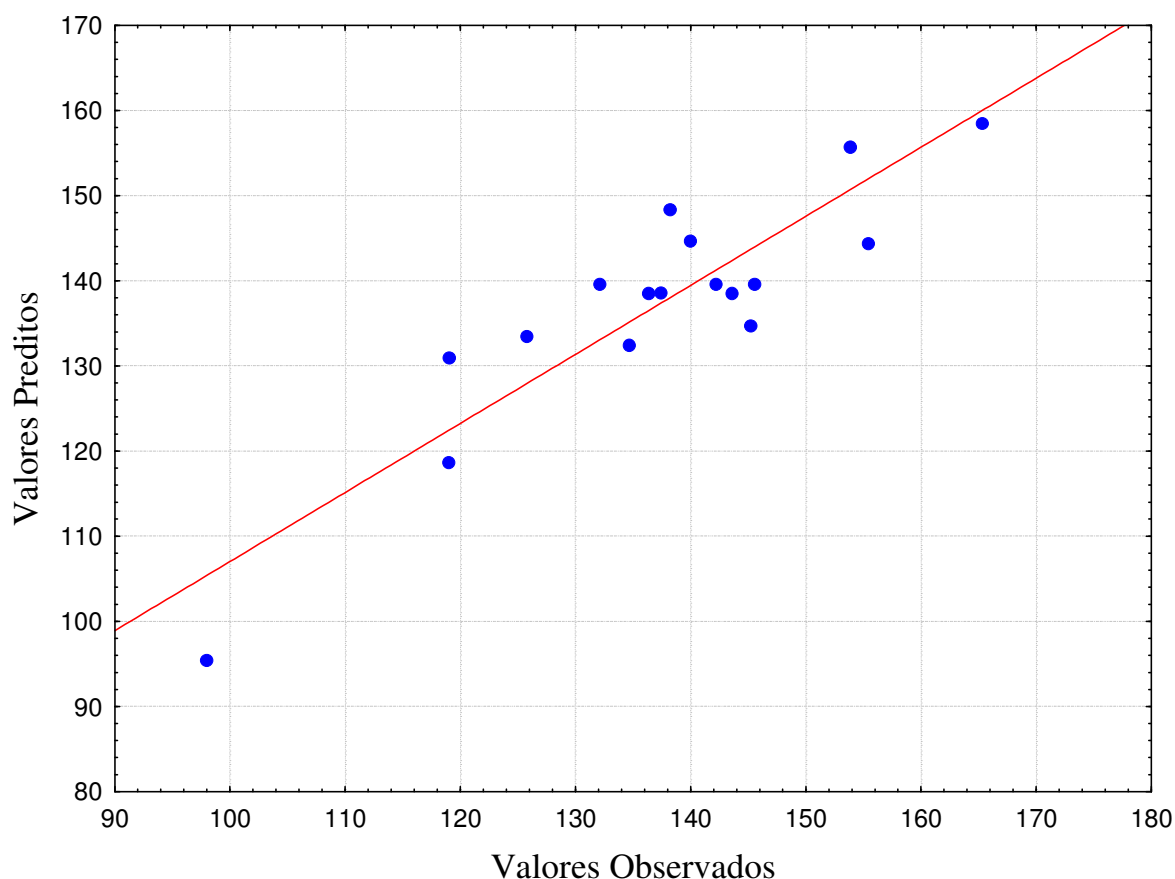


Figura 4.9 – Valores observados versus valores preditos.

Os dados de regressão apresentados na Tabela 4.8 fornecem o ajuste aos pontos experimentais para a produtividade em função do grau de supersaturação, do adimensional de vibração e do tempo de cristalização para a temperatura de operação de 55,0°C.

O ajuste com as variáveis codificadas é representado pela Equação (4.1), cujo coeficiente de correlação quadrático (R^2) foi de 0,8110.

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 139,60 + 9,23x_1 + 3,48x_2 + 4,95x_3 - 1,06x_1^2 + 7,37x_2^2 \\ & - 5,99x_3^2 - 6,78x_1x_2 - 5,52x_1x_3 - 6,76x_2x_3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

O ajuste apresenta uma alta influência da variável x_1 na produtividade e um comportamento diretamente proporcional positivo das variáveis codificadas lineares em relação a resposta.

O efeito das variáveis supersaturação e tempo de cristalização na resposta (produtividade) é mostrado na Figura 4.10.

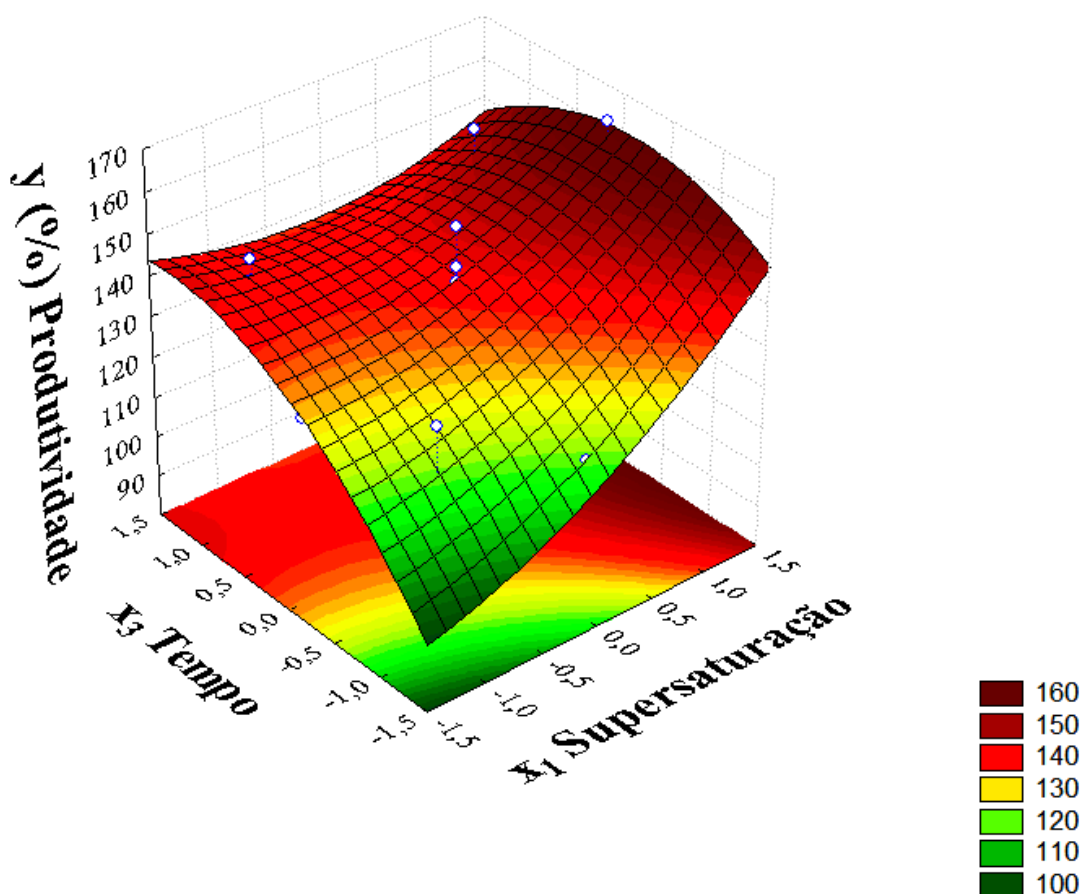


Figura 4.10 - Superfície de resposta em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e tempo.

Verifica-se, pela Figura 4.10, que ocorre um aumento considerável na produtividade quando se aumenta o grau de supersaturação, principalmente, em tempos pequenos de cristalização, sendo este efeito mais brando em tempos maiores do processo, em que a produtividade se manteve elevada. Para baixos valores do grau de supersaturação, o tempo tem influência significativa na produtividade, sendo este efeito menos significativo para maiores supersaturações. Esse comportamento se deve a maior quantidade de soluto disponível inicialmente no processo.

A superfície de resposta mostrada na Figura 4.11 exemplifica o efeito das variáveis codificadas do grau de supersaturação e do adimensional de vibração na produtividade.

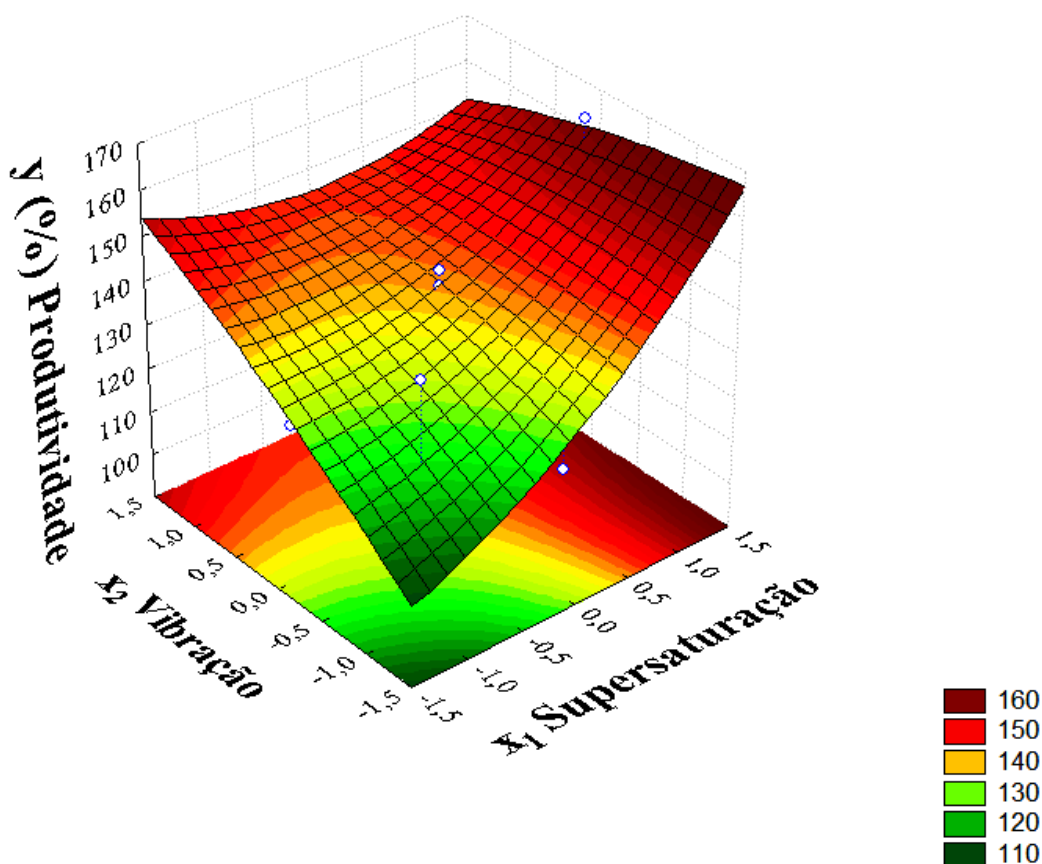


Figura 4.11 - Superfície de resposta em função das variáveis codificadas grau de supersaturação e adimensional de vibração.

A Figura 4.11 denota um aumento representativo na resposta do planejamento com o aumento do grau de supersaturação, principalmente para baixos valores do adimensional de vibração. O adimensional de vibração provoca respostas significativas na produtividade, principalmente, em baixas supersaturações, onde o aumento da vibração provoca aumento na produtividade, apresentando efeito contrário para altos valores do grau de supersaturação. É provável que isto ocorra devido à nucleação secundária, geralmente intensa para altas supersaturações, associada à intensos esforços de atrito, cisalhamento e impacto dos cristais, que afetam consideravelmente a produtividade.

A Figura 4.12 ilustra a superfície de resposta em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo.

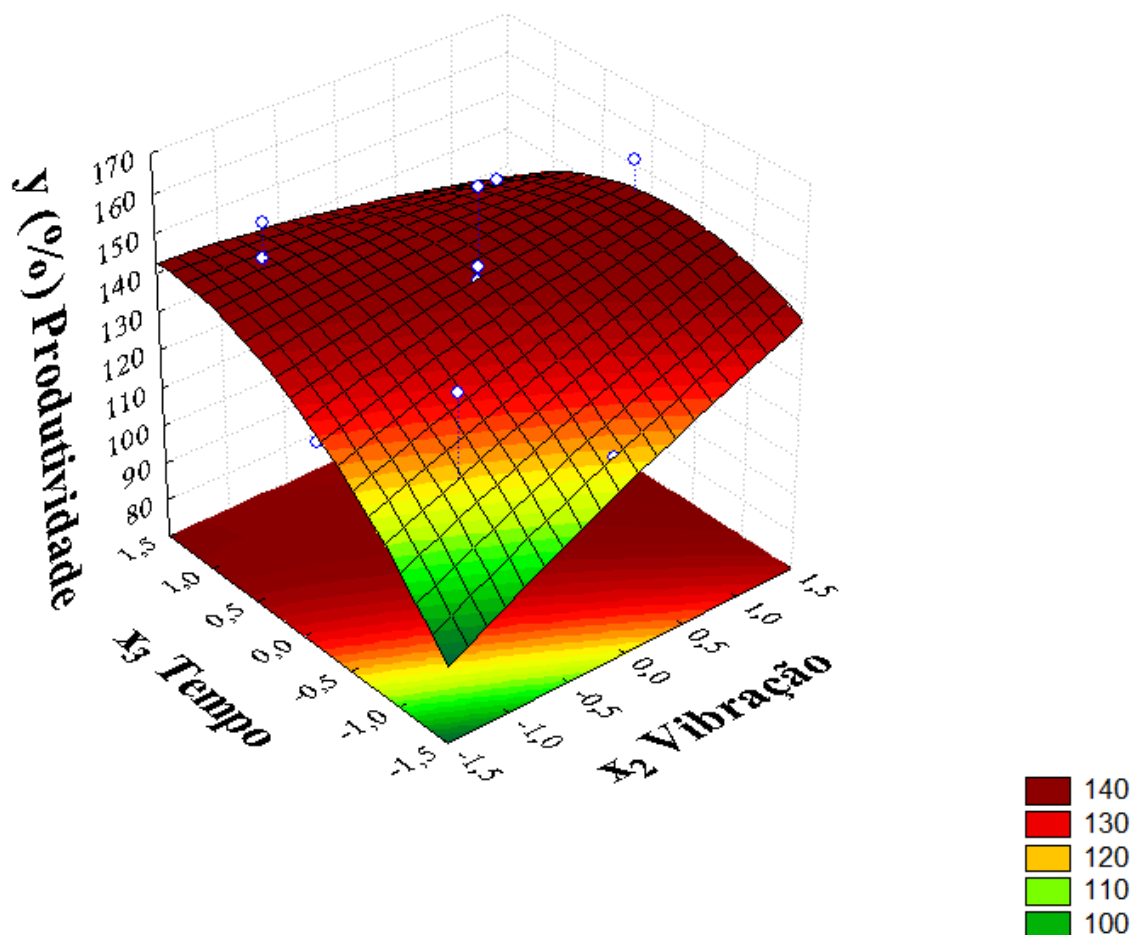


Figura 4.12 – Superfície de resposta em função das variáveis codificadas adimensional de vibração e tempo.

A superfície de resposta mostra que vibração é muito significativa, em relação à produtividade, para baixos tempos de operação, sendo esse efeito discreto para tempos maiores de operação, em que o tempo disponível para a transferência de massa é maior. A produtividade é amplamente incrementada com o aumento do tempo de operação, para baixos adimensionais de vibração, sendo esse aumento significativo para tempos de operação próximos ao do ponto central, para maiores taxas de agitação, que se deve e remete ao tempo ótimo necessário para a transferência de massa.

Através do modelo ajustado e de uma rotina implementada no *software Maple* foram calculados os valores das variáveis codificadas que proporcionavam uma resposta máxima, quando esta for a produtividade.

```

> restart;

> with(Optimization):

> cristalizacao:=139.6039+9.2363*x1+4.9537*x2+7.3672*x3+3.4801*
  x1*x1-1.587*x2*x2-5.9908*x3*x3-6.7862*x1*x2-5.5187*x1*x3-
  6.7587*x2*x3:

> Maximize(cristalizacao, {x1<=1.353,x1>=-1.353, x2<=1.353,
  x2>=-1.353,x3<=1.353, x3>=-1.353}):

```

Os valores encontrados, para a resposta máxima, foram de +1,353 para o grau de supersaturação, -1,353 para o adimensional de vibração e 0,755 para o tempo, sendo $y_{\text{máx}}$ (+1,353 , -1,353 , +0,755) que, em função das variáveis reais, foram ($S=1,27$; $\Gamma=0,53$; $t= 2,38$ h)

O modelo previa, utilizando os valores das variáveis da condição otimizada, uma resposta de produtividade de 164,7%. Testada a condição otimizada no cristalizador, em testes duplicata, estes apresentaram uma produtividade média de 187,7%, o maior valor alcançado dentre todos os testes, ratificando os valores encontrados para as variáveis codificadas na condição otimizada.

O resultado predito pelo modelo e a produtividade dos testes experimentais da condição otimizada, seguem na Figura 4.13. Facilmente, observa-se um desvio em relação à predição do modelo e as respostas dos testes experimentais para a produtividade.

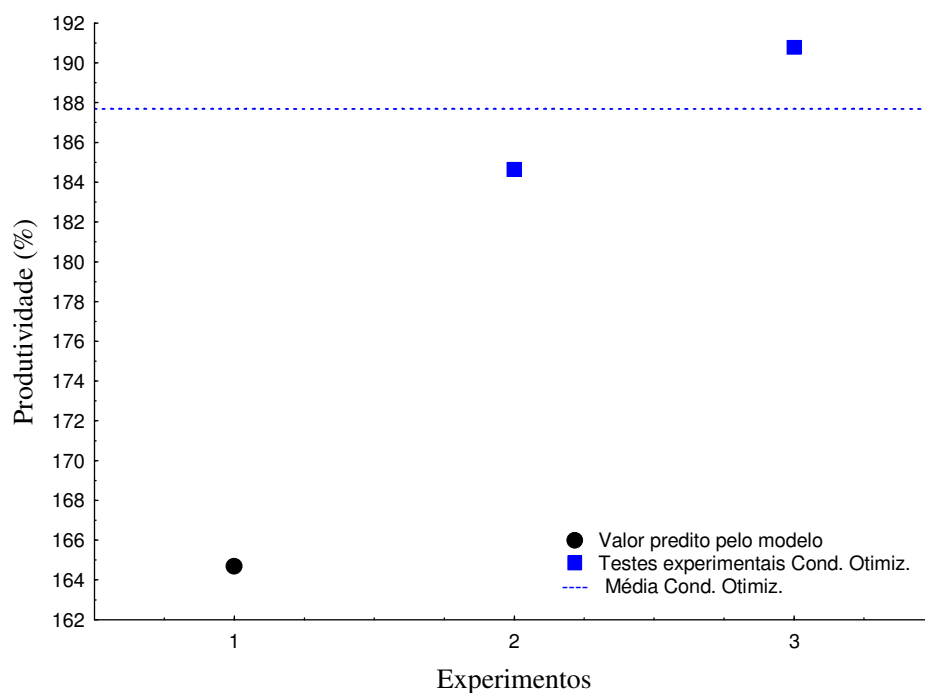


Figura 4.13 – Produtividade em função dos testes ensaios da condição otimizada.

Outra forma de comparação é o gráfico comparativo das produtividades alcançadas no planejamento e nos testes na condição otimizada, que é apresentado na Figura 4.14. Verifica-se que a resposta média obtida na condição otimizada foi de 187,7%, o que é consideravelmente superior à média alcançada nos ensaios do planejamento composto central, que foi de 137,15%, o que mostra a notoriedade e eficiência da utilização do planejamento composto central para este tipo de estudo.

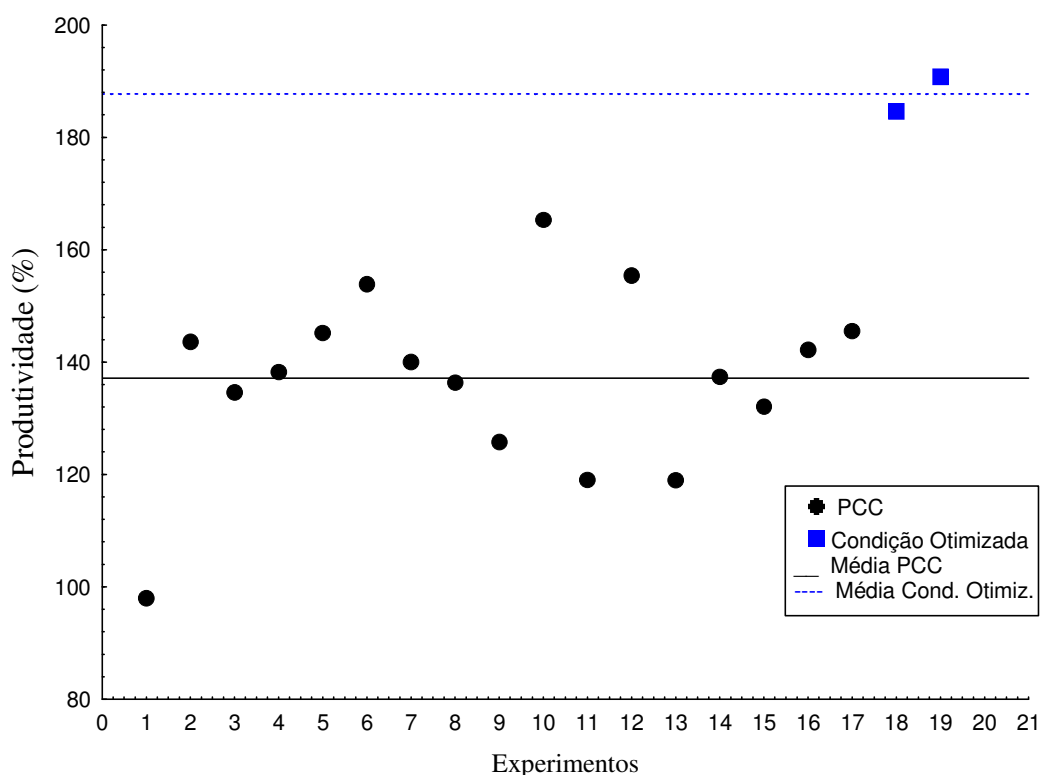


Figura 4.14 – Produtividade em função dos testes do PCC e da condição otimizada.

Avaliou-se o diâmetro médio de Sauter dos cristais obtidos nos testes da condição otimizada, alcançando o valor de 1,0391 mm, apresentando assim um incremento em relação ao valor médio do diâmetro dos testes do planejamento composto central que foi de 0,9750 mm, e em análise comparativa às sementes utilizadas, que apresentavam um diâmetro médio de Sauter de 0,7544 mm. Este comportamento foi previsto devido ao baixo adimensional de vibração utilizado, que causa menos danos aos cristais presentes em suspensão, associado às condições de processo obtidas através do modelo, que proporcionam uma produtividade elevada. A Figura 4.15 ilustra esse comportamento.

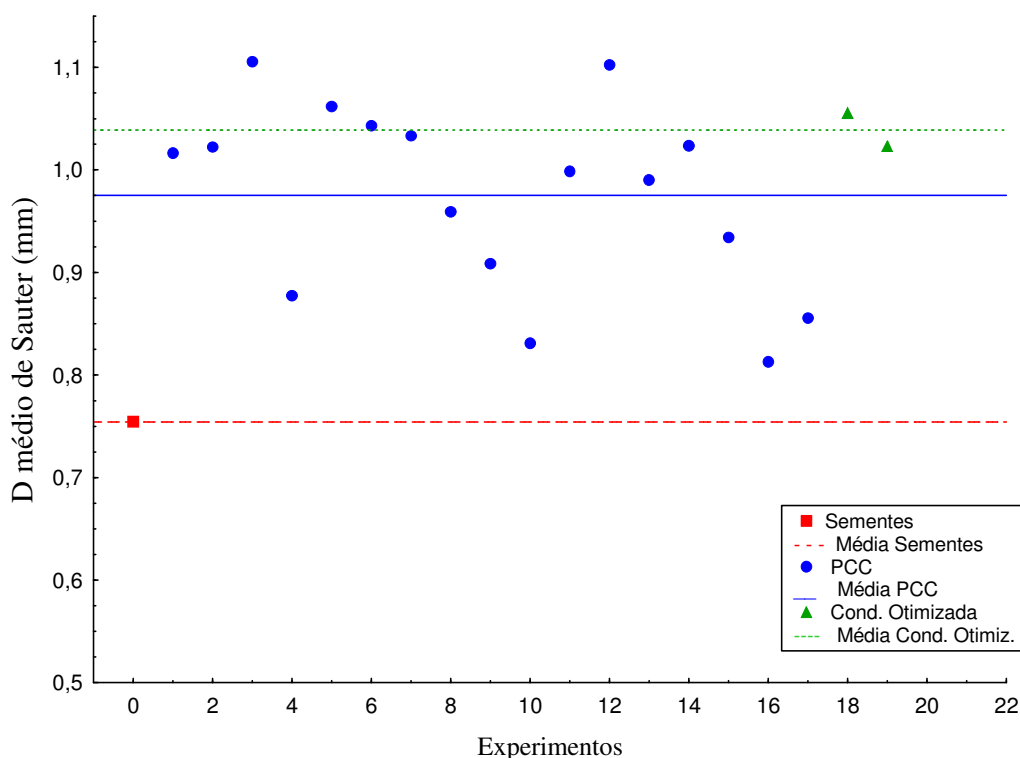


Figura 4.15 – Granulometria do ácido cítrico obtido no PCC, na Condição otimizada e das sementes.

A abordagem sequencial do estudo usa os parâmetros de operação obtidos nos testes do planejamento composto central, constituindo uma base para os estudos posteriores.

4.4- Simulação de cristalizadores em série

A simulação de cristalizadores em série foi realizada utilizando sementes de ácido cítrico comercial com o diâmetro médio $\overline{D}_{ag1}=1,095$ mm, valor próximo do obtido nos testes na condição otimizada, $\overline{D}_{CO}=1,0391$ mm, classificados por peneiramento. As condições de processo foram as mesmas da condição otimizada, ou seja, grau de supersaturação de 1,27, adimensional de vibração de 0,53 e tempo de cristalização de 2,38 h.

O número de cristais utilizados como sementes foi aproximadamente 50.000 e obedece o valor proposto nos testes preliminares para uma boa fluidização, que foi de 0,244 g sementes/mL de solução. Para a utilização das mesmas 100.000 sementes dos testes da condição otimizada, seria necessário um cristalizador com maiores dimensões. O esquema do processo de cristalização em série é apresentado na Figura 4.16.

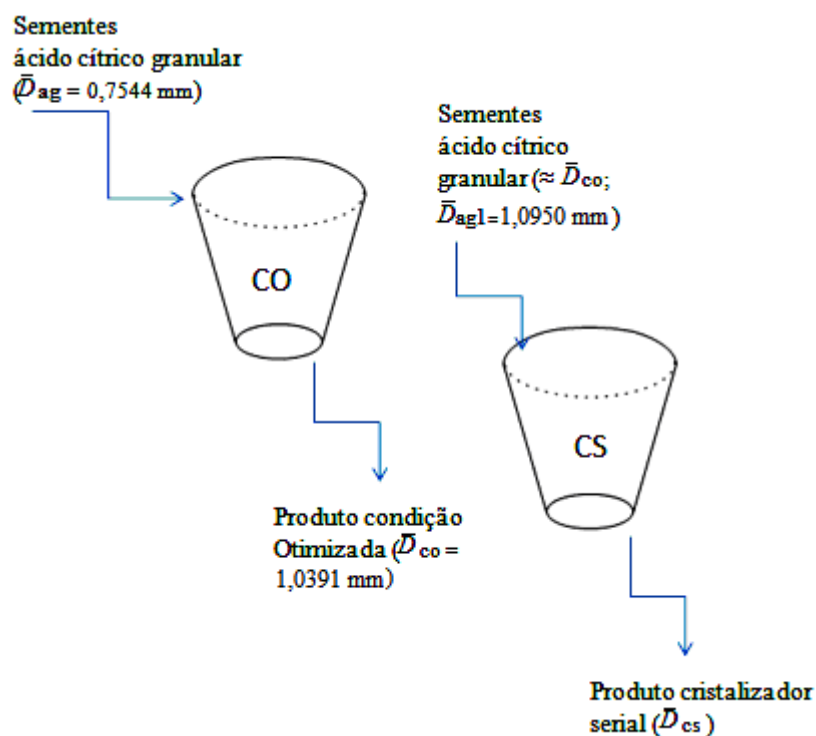


Figura 4.16 – Esquema do processo de simulação de cristalizadores em série.

Os testes realizados nos cristalizadores em série apresentaram resultados de produtividade conforme ilustra Figura 4.17. A produtividade média alcançada nos quatro testes do cristalizador em série foi de 166,9 %, valor inferior à produtividade média obtida nos testes da condição otimizada, que foi de 187,7 %.

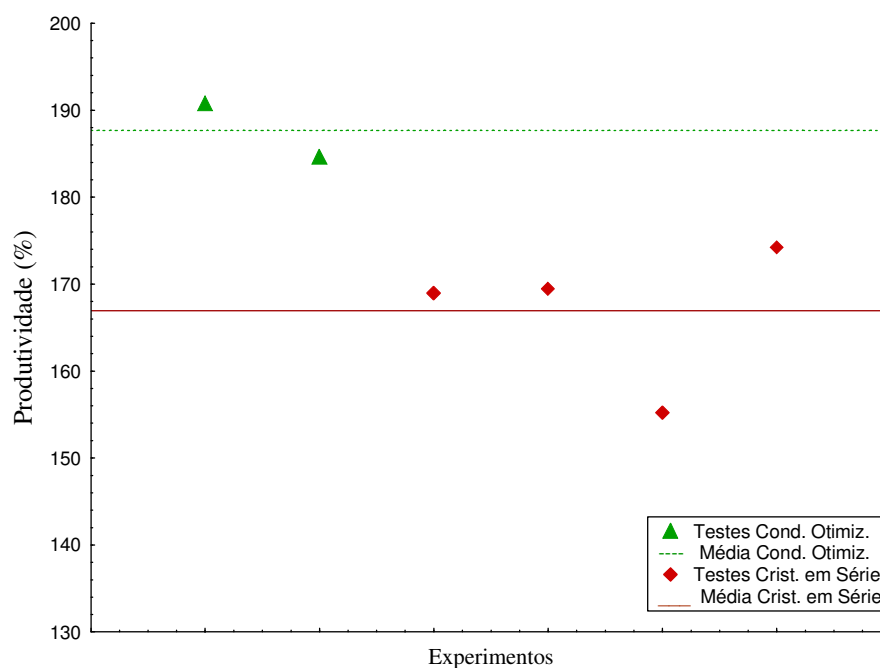


Figura 4.17 – Produtividade do processo de cristalização serial.

A Figura 4.18 representa a distribuição dos diâmetros médios para a simulação de cristalizadores em série.

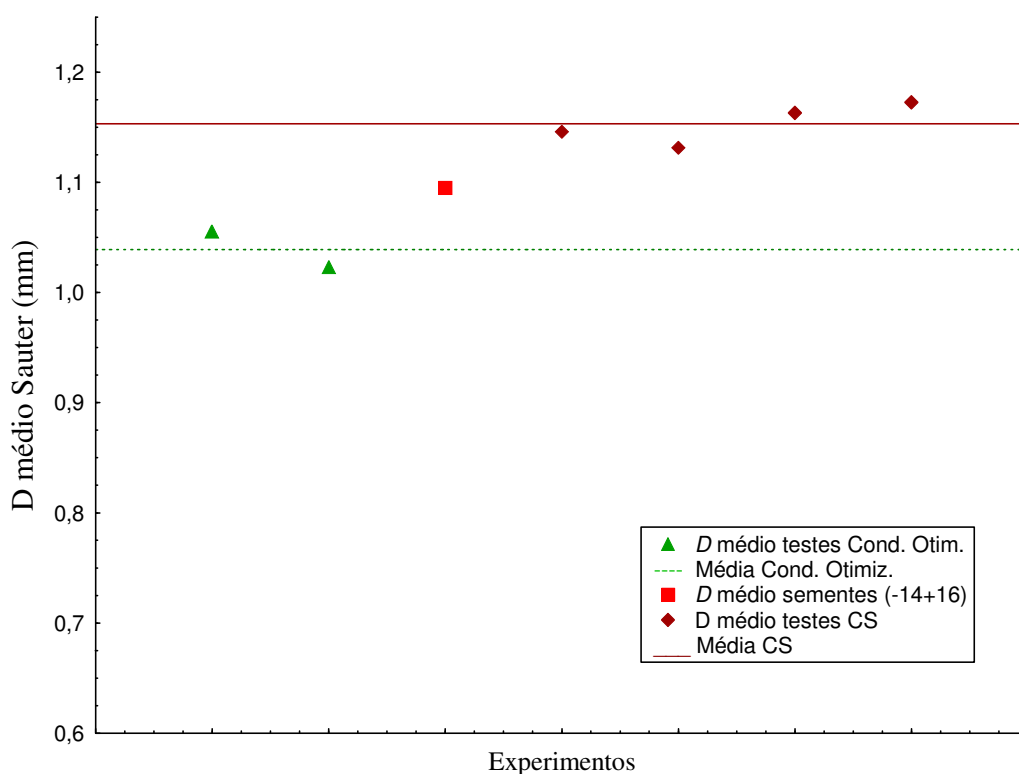


Figura 4.18 – Diâmetro médio dos produtos da cristalização na condição otimizada e cristalizador em série.

O resultado do diâmetro médio de Sauter dos cristais obtidos no processo de cristalização em série, que foi de 1,1531 mm, apresentou crescimento em relação às sementes de ácido cítrico comercial, com diâmetro médio de 1,095 mm, e consequentemente, aos produtos do processo de cristalização anterior, que teoricamente foi o teste de cristalização da condição otimizada. Crescimento, porém, menos significativo em relação ao aumento dos ensaios do PCC e condição otimizada. Isto se deve, principalmente, à modificação do número e tamanho das sementes utilizadas, que reflete diretamente na área superficial disponível para integração do soluto na superfície do cristal e, consequentemente, na produtividade. As sementes utilizadas no PCC (~100.000) tinham diâmetro médio de 0,7544 mm e maior área superficial total, sendo necessário menor quantidade de soluto e menor tempo de cristalização para grande incremento na dimensão do cristal, o contrário do que acontece no cristalizador em série, em que as sementes (~50.000) com dimensão média de 1,095 mm e menor área superficial disponível requerem uma maior quantidade de soluto e tempo de cristalização para

obter um mesmo incremento no tamanho médio dos cristais, o que explica o comportamento da operação em múltiplas etapas.

4.5 – Movimento de partículas em leito vibrado

FINZER; KIECKBUSCH (1992) observaram que, em leitos submetidos à vibração, ocorre um tipo de escoamento circulatório de partículas, movimento este induzido por esforços de cisalhamento nas paredes do vaso. Esse sistema foi composto de um leito vibro-jorrado aerado, com vibração induzida por pistão. A Figura 4.19 apresenta o movimento das partículas para o referido sistema.

As partículas, ao atingirem o fundo do leito, movem-se na direção do centro do leito e, pela ação da vibração do suporte, ascendem novamente ao longo do jorro interno.

Nos experimentos realizados, observou-se que ocorre no leito vibrado um tipo de escoamento circulatório de partículas, no qual as partículas tendem a um movimento ascendente no setor periférico e, conseqüentemente, descendente no espaço central. Os cristais se deslocam em meio aos furos existentes nos discos, o que automaticamente explica a utilidade dos mesmos.

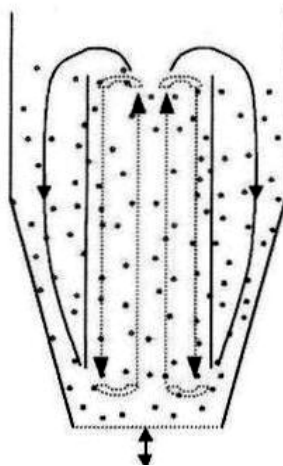


Figura 4.19 – Movimento das partículas no leito vibro-jorro aerado, com vibração induzida por um pistão (FINZER; KIECKBUSCH, 1992).

A Figura 4.20 ilustra o sentido do movimento das partículas no interior do leito vibrado do cristalizador tronco-cônico de discos perfurados.

O movimento das partículas apresenta configuração similar ao apresentado nos experimentos de FINZER; KIECKBUSCH (1992), que operam em fase sólida, porém, em sentido contrário de circulação.

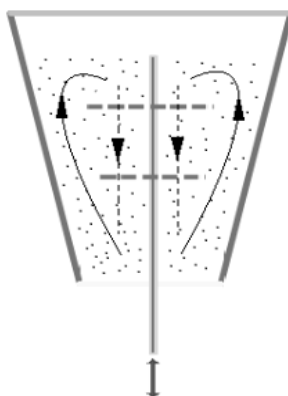


Figura 4.20 – Sentido do movimento das partículas no leito vibrado.

4.6 – Avaliação da nucleação secundária no processo de cristalização em leito vibrado em fase densa

A análise da nucleação secundária no processo de cristalização em leito vibrado foi efetuada com o objetivo de melhor entender o processo de crescimento cristalino sob diferentes abordagens do processo.

A análise preliminar realizada para avaliação da nucleação secundária consistiu na captura de imagens superficiais das sementes de ácido cítrico comercial granular utilizadas como indutores do processo de cristalização nos testes da condição otimizada, conforme ilustra a Figura 4.21.

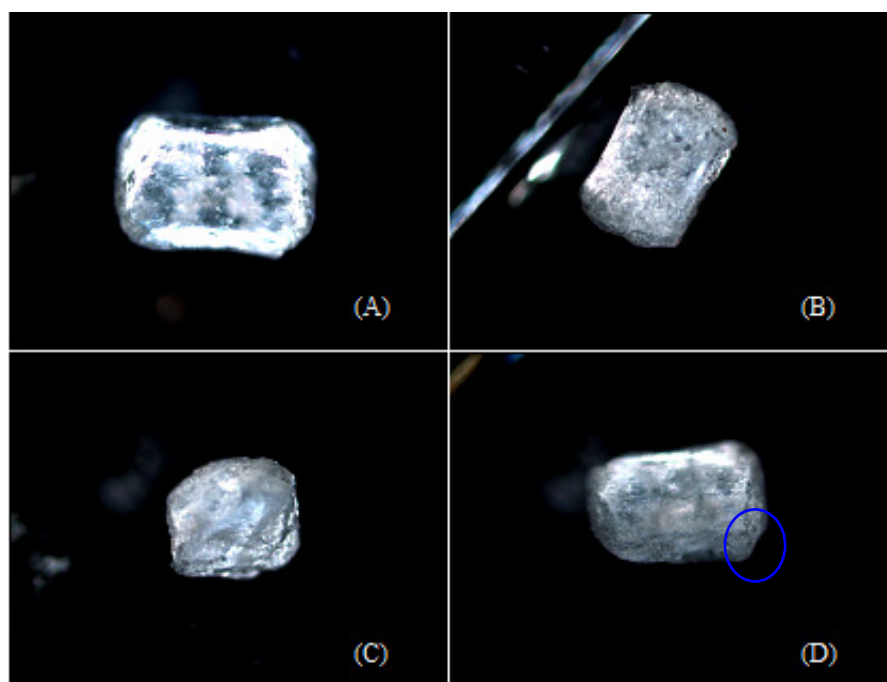


Figura 4.21 – Imagens das sementes de ácido cítrico comercial granular.

As imagens dos cristais obtidas mostram estruturas com diferentes dimensões cristalinas e que apresentam formações superficiais uniformes, característico de um crescimento cristalino brando. Há, porém, a presença de danos visíveis nas arestas dos cristais (Figura 4.21 (D)) devido à nucleação por contato, causados principalmente pelo cisalhamento entre cristais, com as paredes do equipamento ou por colisões.

Os testes de cristalização na condição otimizada utilizaram sementes como as acima exemplificadas. Os produtos cristalinos obtidos foram avaliados pelo uso da análise de imagens, conforme Figura 4.22, e apresentaram vários fatores que indicariam a suscetibilidade à ocorrência de uma maciça nucleação secundária.

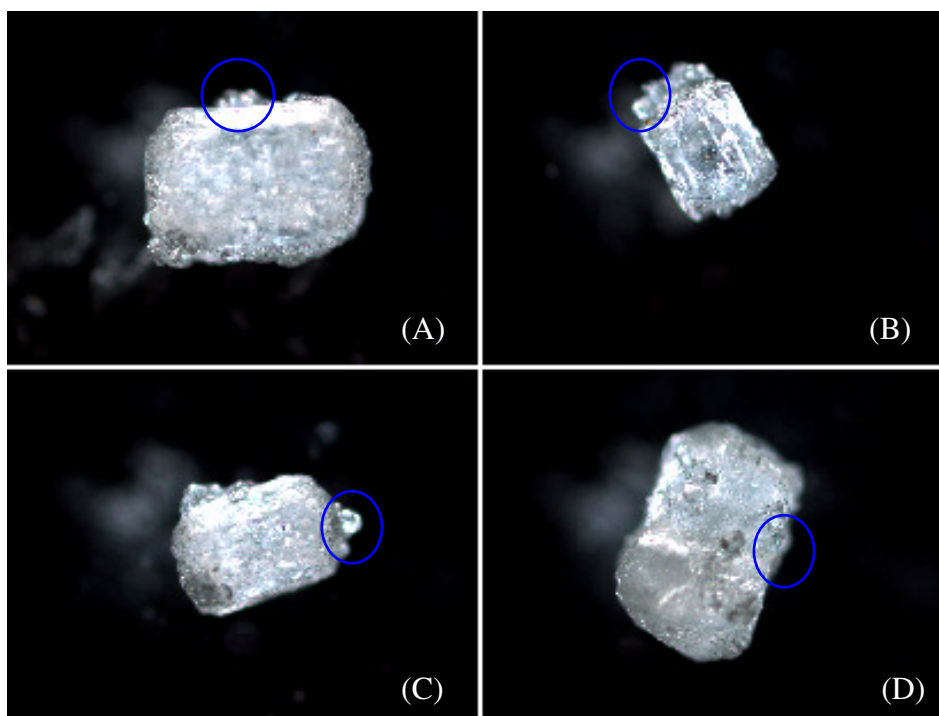


Figura 4.22 - Imagens dos cristais obtidos nos testes da condição otimizada.

As superfícies cristalinas dos cristais mostrados na Figura 4.22 apresentaram a formações policristalinas, que são causadas pelo crescimento irregular dos cristais, em altas supersaturações, formando agregados policristalinos que, associados com ações mecânicas, atuam como pontos de nucleação. Essas, porém, mostraram-se regulares, característica marcante de processos que utilizam a vibração como meio de agitação interna.

As imagens dos cristais de ácido cítrico comercial obtidos por peneiramento utilizados como sementes no cristalizador em série são mostradas na Figura 4.23. Nota-se que os mesmos apresentam uma superfície cristalina uniforme, visualmente ausente de danos.

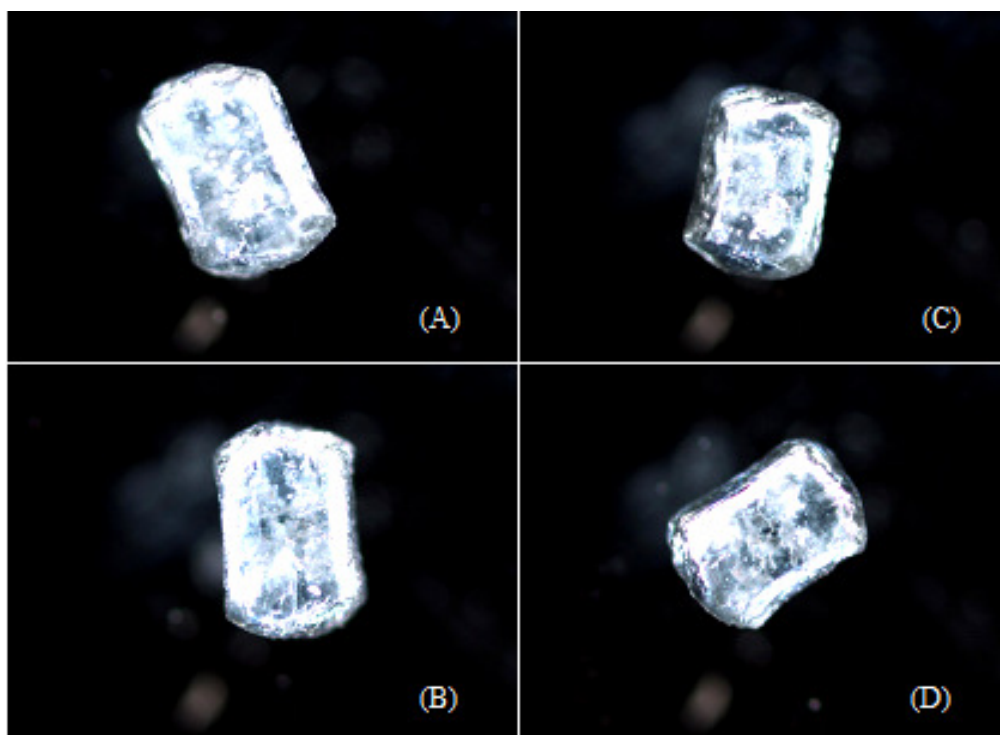


Figura 4.23 - Sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no cristalizador em série.

A análise das imagens capturadas do processo de simulação do cristalizador em série, apresentadas na Figura 4.24, mostra uma superfície bem formada, ausente de quebras ou rupturas característica de processos industriais que trabalham com agitação intensa, mostrando a eficiência de trabalho e obtenção de cristais no leito do tipo vibrado.

Nota-se ainda a formação de estruturas policristalinas ao longo da superfície cristalina, como mostra a Figura 4.24 (D), os quais levam ao completo desprendimento da estrutura cristalina, caracterizando a nucleação secundária existente. Essas, porém, foram bem menos significativas que as dos testes na condição otimizada, que pode ser relacionada com a menor produtividade final (166,9 %), que indica uma transferência de massa mais branda e menos choques devido a menor quantidade de cristais utilizados na fase de semeadura.

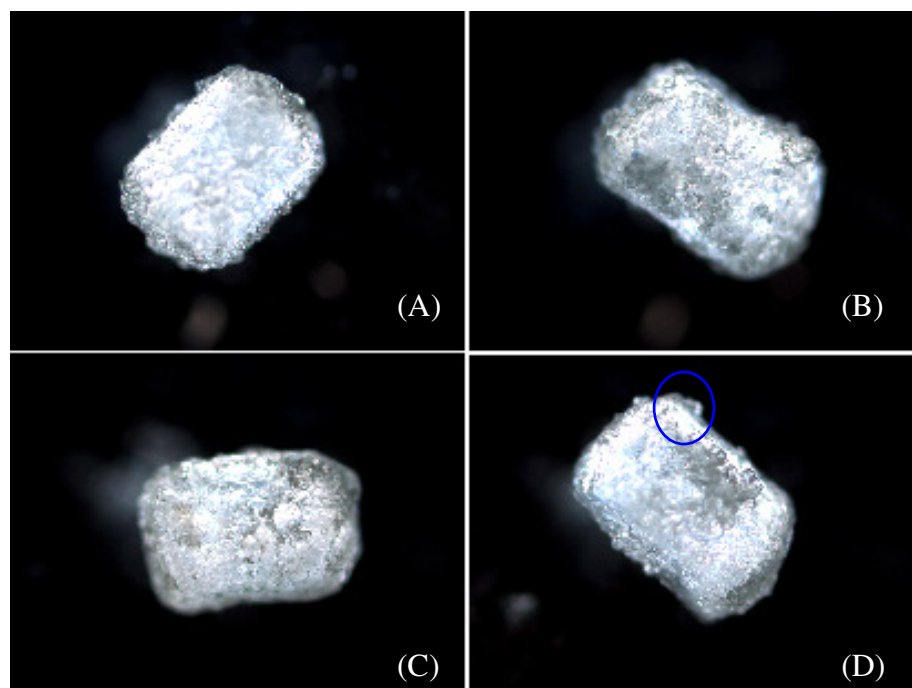


Figura 4.24 - Captura dos cristais representativos dos testes no cristalizador serial.

5 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 – Conclusão

(A) Com relação aos ensaios preliminares.

- Através dos ensaios preliminares realizados, foi obtida uma relação máxima de sementes por volume de solução de 0,244 g de sementes/mL solução, o que manteve a fluidização do leito, sendo esta a proporção de trabalho na condição de fase densa.

(B) Com relação aos resultados da aplicação do Planejamento Composto Central.

- Avaliou-se, através dos experimentos do Planejamento Composto Central, que as variáveis, grau de supersaturação, adimensional de vibração, tempo de cristalização e a associação das mesmas foram significativas, para a faixa experimental adotada, no processo em que a resposta avaliada foi a produtividade de ácido cítrico no processo de cristalização com elevado número de sementes.
- O modelo proposto que associou as variáveis codificadas à produtividade, apresentou um coeficiente de correlação quadrático (R^2) de 0,8110, representando um bom ajuste em relação à complexidade do processo de cristalização.
- As superfícies de resposta mostraram uma maior produtividade quando se trabalha com altos graus de supersaturação e baixos valores para o adimensional de vibração na faixa estudada. A variável relativa ao tempo de cristalização tem efeito significativo quadrático característico nas superfícies de resposta.
- A condição otimizada, obtida através do modelo para operação em fase densa ($S=1,27$; $I=0,53$; $t= 2,38$ h), apresentou-se condizente com a literatura, já que MORAIS (2007) apresentou as condições ótimas de operação com ácido cítrico em fase densa como sendo $S=1,26$ e $v= 356$ rpm, e MERSMAN (2001) apresentou um tempo de cristalização ótimo de 8.380 s (2,33 h). Esta mostrou-se efetiva, proporcionando uma produtividade de 187,7%, muito acima do maior percentual obtido nos testes do PCC, que foi de 165%, confirmando a aplicabilidade do planejamento estatístico utilizado.

(C) Com relação à operação em múltiplas etapas.

- A simulação de cristalizadores em série, utilizando os parâmetros da condição otimizada, apresentou uma produtividade menor com o decorrer do processo, fato que se deve, principalmente, à diminuição do número de sementes empregadas em relação aos testes da condição otimizada, para que não se prejudicasse a fluidização do leito. Por isso, para processos em múltiplas etapas, a dimensão do cristizador precisa aumentar para que não haja modificação do número de sementes utilizada.
- Ocorreu, nos testes, apenas um pequeno aumento do diâmetro médio dos cristais, que se deve principalmente à diminuição da área superficial de integração de soluto disponível e ao fato da quantidade de soluto necessária para um pequeno incremento na dimensão média dos cristais ser maior quando se trabalha com sementes de grande dimensão média.

(D) Com relação à ocorrência de nucleação secundária no processo em leito vibrado.

- A avaliação da nucleação secundária no processo de cristalização em leito vibrado apresentou formações policristalinas, que são causadas pelo crescimento irregular dos cristais, em altas supersaturações, formando agregados policristalinos que, associados com abrasões mecânicas, choques e tensões, atuam como centros de nucleação. A Figura 5.1 e 5.2 ilustram o fenômeno.

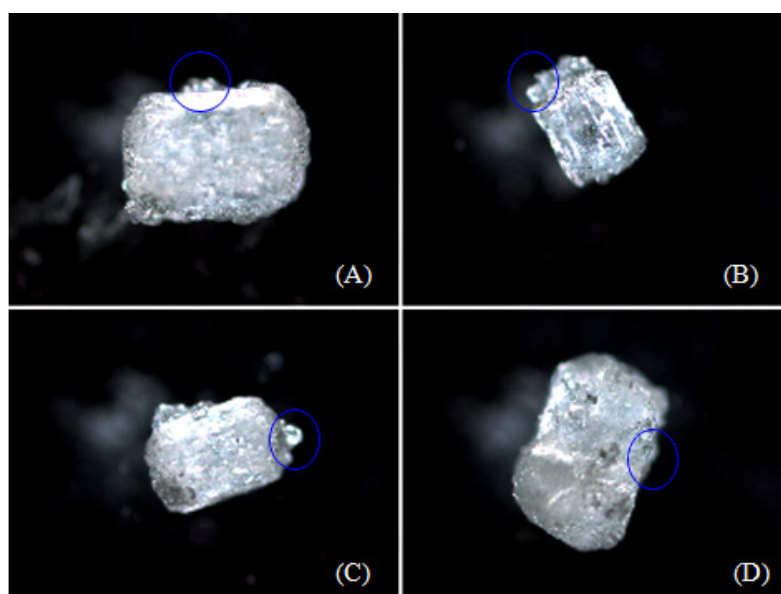


Figura 5.1 – Formações policristalinas dos cristais de ácido cítrico dos testes da condição otimizada.

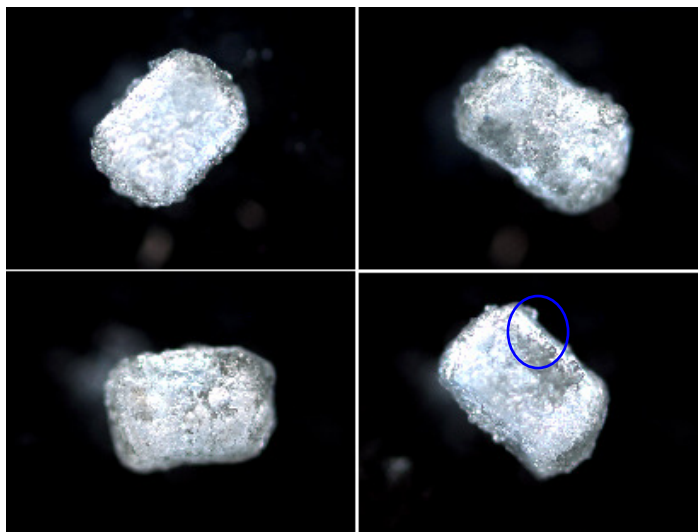


Figura 5.2 – Formação policristalina na superfície dos cristais dos testes em múltiplas etapas.

- As capturas nos permite ainda observar superfícies bem formadas e ausentes de quebras e rupturas, que mostra a efetividade de trabalho com o leito do tipo vibrado, mesmo com elevada população de cristais utilizados como sementes.

(E) Com relação à dinâmica do leito vibrado.

- A fluidodinâmica do processo apresentou configuração similar aos experimentos realizados por FINZER e KIECKBUSCH (1992), porém, com sentido oposto de circulação, e destacando a ocorrência de fluidização das partículas no leito, o que mostra a boa eficiência da unidade experimental quanto à fluidodinâmica do leito.

5.2 – Sugestões

1. Adoção de um sistema de quantificação granulométrica computacional, aprimorando assim a avaliação qualitativa dos produtos da cristalização.
2. Utilizar um sistema de separação de produtos mais adequado ao processo, como um filtro rotativo ou uma centrífuga.
3. A solução final do processo de cristalização poderia ser novamente concentrada à supersaturação desejada e ser reutilizada no processo. Este processo pode ser realizado com a utilização de um evaporador.
4. Trabalhar com o balanço populacional dos produtos da cristalização.
5. Estudar o processo de cristalização em fase densa com diferentes substâncias e com maior número de sementes.

ANEXO A

CERTIFICADO DE ANÁLISES DO ÁCIDO CÍTRICO COMERCIAL ANIDRO

Seguem os dados, fornecidos diretamente pelo fabricante, das análises referentes aos produtos: ácido cítrico anidro granular e fino granular, utilizados como matéria-prima nos experimentos do estudo do processo de cristalização em leite vibrado fase densa. Seguem também algumas especificações do produto fornecidas pelo fabricante.



Cargill Agrícola S/A
Rua Will Cargill 880 - Distrito Industrial
CEP: 38.402-350 - Uberlândia/MG
CNPJ: 00.498.706/0134-68
I.E.: 702.024.703.0776
Fone: 34 3218-5133
Fax: 34 3218-5454
Email: Eveline_Silva@cargill.com

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Cliente	UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Destino	UBERLÂNDIA / MG
Lote	FUDJC10118A
Data de Fabricação	25/01/2010
Data de Validade	25/01/2015
Quantidade Enviada	1
Embalagem	SACO 25 KG

Resultados referentes a Ácido Cítrico Anidro Fino Granular USP/FCC

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Cristais	Cristais
Odor	Característico	Característico
Sabor	Característico	Característico
Pureza (base seca)	Mínimo 99,50%	99,84%
Umidade	< 0,500%	0,076%
Cinzas	< 0,05%	0,00%
Oxalato *	Passa teste USP/FCC	Passa teste USP/FCC
Sulfato *	Passa teste USP	Passa teste USP
Arsênio *	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
Metais Pesados *	< 5 mg/kg	< 5 mg/kg
Chumbo *	< 0,5 mg/kg	< 0,5 mg/kg
Substâncias Facilmente Carbonizáveis	Passa teste USP/FCC	Mais claro que o padrão "K"
Tridodecilamina	< 0,1 mg/kg	< 0,1 mg/kg
Peneira n°. 30 USS	Máximo 1% retido	1,00%
Peneira n°. 100 USS	Máximo 5% atravessa	1,89%

* Análises Típicas

José de Ribamar Pires Ferreira Filho
CRQ N°. 02302160 MG
Responsável Técnico
ACA 147 ANEXO 02 REV.03 04/06/09
Documento impresso eletronicamente

Data de emissão: 09/02/2010 16:28:51



Cargill Agrícola S/A
 Rua Will Cargill 880 - Distrito Industrial
 CEP: 38.402-350 - Uberlândia/MG
 CNPJ: 60.498.706/0134-88
 I.E.: 702.024.703.0776
 Fone: 34 3218-5133
 Fax: 34 3218-5454
 Email: Eveline_Silva@cargill.com

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Cliente	UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Destino	UBERLÂNDIA / MG
Lote	GUAJC10017A
Data de Fabricação	05/01/2010
Data de Validade	05/01/2015
Quantidade Enviada	1
Embalagem	SACO 25 KG

Resultados referentes a Ácido Cítrico Anidro Granular USP/FCC

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Cristais	Cristais
Odor	Característico	Característico
Sabor	Característico	Característico
Pureza (base seca)	Mínimo 99,50%	99,80%
Umidade	< 0,500%	0,110%
Cinzas	< 0,05%	0,00%
Oxalato *	Passa teste USP/FCC	Passa teste USP/FCC
Sulfato *	Passa teste USP	Passa teste USP
Arsênio *	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
Metais Pesados *	< 5 mg/kg	< 5 mg/kg
Chumbo *	< 0,5 mg/kg	< 0,5 mg/kg
Substâncias Facilmente Carbonizáveis	Passa teste USP/FCC	Mais claro que o padrão "K"
Tridodecilamina	< 0,1 mg/kg	< 0,1 mg/kg
Peneira nº. 16 USS	Máximo 1% retido	0,17%
Peneira nº. 50 USS	Máximo 10% atravessa	3,46%

* Análises Típicas

José de Ribamar Pires Ferreira Filho
 CRQ Nº. 02302160 MG
 Responsável Técnico
 ACA 147 ANEXO 01 REV.03 04/06/09

**FICHA DE EMERGÊNCIA**Nome comercial
ÁCIDO CÍTRICO**Produto não
enquadrado na Portaria
em vigor sobre
transporte de produtos
perigosos.**CARGILL AGRÍCOLA S.A.
Rua Will Cargill, 880 - Distrito Industrial - CEP.: 38402-350 - Uberlândia-MG - BrasilTelefone da empresa: 0800-34-2204
Telefone de emergência: (34) 3218-4990**Aspecto:** Sólido granular e fino granular, branco, opaco e odor típico.**EPI:** Capacete de boa resistência, macacão de PVC, luvas e botas de borracha, óculos ou viseira protetora e máscara contra eventuais vapores.**RISCOS****Fogo:** Quando aquecido até a decomposição, o ácido cítrico emite fumaça e vapores irritantes. Dióxido de carbono e monóxido de carbono podem ser formados quando o produto for aquecido.**Saúde:** Em contato com os olhos pode causar severa irritação, vermelhidão e dor, podendo resultar em lesão permanente. Irritação da pele caracterizada por vermelhidão e dor. Irritação do trato respiratório, manifestada por tosse e dificuldade respiratória. Se ingerido em excesso, pode causar náuseas, vômito, diarreia e dor abdominal.**Meio Ambiente:** Produto incompatível com bases fortes, metais alcalinos, nitratos metálicos, óxidos de enxofre e tartarato de potássio. Este produto não é conhecido como causador de impactos significantes que prejudiquem o meio ambiente, embora decréscimos de pH possam ocorrer quando derramado em rios. Solubilidade em água de ~60g/100mL (20°C).**EM CASO DE ACIDENTE****Vazamento:** Colocar o material a baixa temperatura numa área bem ventilada. Lavar a área com água para remover resíduos do produto, se necessário. Não descartar o produto em locais tais como esgotos e águas superficiais, pois o ácido cítrico causa problemas de decréscimo de pH.**Fogo:** Em caso de incêndio, utilizar água, pó químico, espuma alcoólica ou dióxido de carbono. Vestir roupa protetora de segurança aprovada pela ABNT.**Poluição:** Evitar a contaminação de cursos d'água e o escoamento para esgotos. Comunicar ao Órgão de Proteção Ambiental mais próximo e ao Centro de Emergência da empresa pelo telefone (34) 3218-4990.**Envolvimento****de Pessoas:** **INALAÇÃO:** Remover a vítima para local arejado. Procure um médico. **PELE:** Lavar as áreas atingidas com água corrente e sabão em abundância. Procure um médico. **OLHOS:** Retirar lentes de contato se presentes. Lavar com água corrente em abundância por 15 minutos, elevando as pálpebras ocasionalmente. Procure um médico imediatamente. **INGESTÃO:** NÃO PROVOQUE VÔMITO. Se a vítima estiver consciente dê 1-2 copos de água. Procure um médico.**Informações****ao Médico:** Tratamento sintomático e de suporte de acordo com o quadro clínico. Não há antídoto específico. Não realizar neutralização química.**Observações:** Instruções ao motorista: isolar a área, afastando curiosos; sinalizar o local do acidente; eliminar ou manter afastadas todas as fontes de ignição; atender as recomendações da ficha de emergência; entregar a ficha de emergência aos socorros públicos, assim que chegarem; avisar imediatamente ao transportador, ao expedidor do produto, ao corpo de bombeiros e à polícia.
Fabricante: Cargill Agrícola S.A.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, T. Particle Measurement. 4. ed. London: Chapman and Hall, 1990. 806p.
- BARROZO, M. A. S. Notas de Aula, Disciplina Planejamento de Experimentos, PPG-EQ/UFU, 2009.
- BERMINGHAM, S.; BRUINSMA, D.; KRAMER, H.; VON ROSMALEN, G.; WITKAMP, G.J.; DERENZO, S.; GIULIETTI, M.; SECKLER, M.M.; RÉ. M.I.; CEKINSKI, E. Industrial crystallization and precipitation, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT)-TU Delft, Apostila, 2001.
- BEROVIC, M.; LEGISA, M. Citric acid production. Biotechnol. Annu. Rev., v. **13**, p. 303-343, 2007.
- BEROVIC, M; POPOVIC, M. Characterization of gas mixed bioreactors in submerged citric acid fermentation. Chem. Biochem. Eng. Q., v.15, n.2, p. 65-69, 2001.
- BESSA, J.A.A. Cristalização de ácido cítrico – Influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001. 93 p.
- BISCANS, B.; GUIRAUD, P.; LAGUÉRIE, C.; MASSARELLI, A.; MAZZAROTA, B. Abrasion and breakage phenomena in mechanically stirred crystallizers. The Chemical Engineering Journal, v. 63, n.2, p.85-91, 1996.
- BOHLIN, M.; RASMUSON, A.C. Application of controlled cooling and seeding in batch crystallization. The Canadian Journal of Chemistry Engineering, v.70, p. 120–126, 1992.
- BOISTELLE, R.; ASTIER, J. P. Crystallization mechanisms in solution. J. Crystal Growth, v. 90, p. 14–30, 1988.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S. Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces. Ann. Math. Statist., v. 28, n. 1, p. 195-241, 1957.
- BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. J. Roy. Statist. Soc., v. 13, p. 1-38, 1951.
- BRAVI, M.; MAZZAROTTA, B. Size dependency of citric acid monohydrate growth kinetics. Chemical Engineering Journal, v. 70, p. 203-207, 1998.
- CLONTZ, N.A.; McCABE, W.L. Contact nucleation of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Chemical Engineering Progress Symposium Series, v. 67, n. 110, p. 6-17, 1996.

- CURIE, J. N. The citric acid fermentation of *Aspergillus Níger*. J. Biol. Chem., v.31, p. 15–37, 1917.
- FEDYUSHKIN, A.; BOURAGO, N.; POLEZHAEV, V.; ZHARIKOV, E. The influence of vibration on hydrodynamics and heat-mass transfer during crystal growth. J. Cryst. Growth, v. 275 (1–2), p. 1557–1563, 2005.
- FERDI, S. Nucleation and crystallization of solids from solution. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 5, p. 389–395, 2001.
- FERREIRA, A.; FARIA, N.; ROCHA, F. Roughness effect on the overall growth rate of sucrose crystals. Journal of Crystal Growth, v. 310, p. 442–451, 2008.
- FINZER, J. R. D.; KIECKBUSCH, T. G. Secagem em Sistemas com Vibração. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. Tópicos Especiais em Secagem, v. 1., São Carlos, 1992. p. 87–127.
- FLEMINGS, M.C. Solidification Processing, Materials Science and Engineering. New York: Mac Graw-Hill, 1974. 420 p.
- 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.
- FUJIWARA, M.; CHOW, P.S.; MA, D.L.; BRAATZ, R.D. Paracetamol crystallization using laser backscattering and ATR-FTIR spectroscopy: metastability, agglomeration, and control. Journal of Crystal Growth, v. 5, p. 363–370, 2002.
- GARSIDE, J.; SHAH, M.B. Crystallization kinetics from MSMPR crystallizers. Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, v.19, p. 509–514, 1980.
- GIRIDHAR, M.; BENJAMIN, J. M. Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening. Chemical Engineering Science, v. 59, p. 2753–2765, 2004.
- GIULIETTI, M.; SECKLER, M.M.; DERENZO, S.; RÉ, M.I.; CEKINSKI, E. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. Braz. J. Chem. Eng., São Paulo, v. 18, n. 4, 423–440 pp. 2001.
- GREWAL, H. S.; KALRA, K. L. Fungal production of citric acid. Biotechnology advances, v. 13, n. 2, p. 209–234, 1995.
- 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. J. Phys. Chem. B, v. 105, n. 43, p. 10723–10730, 2001.

- 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.
- INYUSHKIN, G.V.; SHABALIN, K.N. Formation of new crystallization centers in the presence of seed crystal. Journal of Applied Chemistry, v.41, p. 2076, 1968a.
- INYUSHKIN, G.V.; SHABALIN, K.N. Journal of Applied Chemistry, v.41, p. 1956, 1968 b.
- IPT. 1999. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Apostila de Cristalização Industrial e Precipitação. November de 1999.
- JONES, A. G. Crystallization process systems. 1. ed. Oxford: Butterworth- Heinemann, 2002. 341p.
- KHAMSKII, E.V. Crystallization from Solutions. New York: Plenum Publishing Corp., Consultants Bureau, 1969.
- KIM, S.; MYERSON, A.S. Metastable solution thermodynamic properties and crystal growth kinetics. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 35, n. 4, p. 1078-1084, 1996.
- KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1978
- KLUG, D.L. In: MYERSON, A.S. (Ed.) Handbook of Industrial Crystallization, New York: Butterworths, 1993. 304 p.
- KUBICEK, C. P.; RÖHR, M. Citric acid fermentation. CRC - Critical Reviews in Biotechnology, v. 3, n. 4, p. 331-373, 1986.
- LARSON, M.A. Guidelines for selecting a crystallizer. Chemical Engineering, v. 85, p. 91, 1978.
- LARSON, M.A. Secondary nucleation: an analysis. In: Industrial Crystallization, v.81 (8th Symposium, Budapest), JANCIC, S.J. and JONG, E.J. (eds.), Amsterdã, 1982. p. 55-60.
- LARSON, M.A.; GARSIDE, J. Crystallizer design techniques using the population balance. Journal of Chemical Engineering (London), v.274, p.318-328, 1973.
- LEONEL, M.; CERADA, M. P. Manipueira como substrato na biossíntese de ácido cítrico por *Aspergillus Níger*. Scientia Agricola, v. 52, n. 2, p. 299–308, 1995.
- MALAGONI, R. A. Cristalização de ácido cítrico em leito vibrado. 2010. 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Uberlândia, 2010.
- MARISON, I. W. Citric acid production. In: SCRAGG, A. Biotechnology for engineers biological systems in technological processes. 1. Ed. England: Ellis Harwood Limited, 1988. p. 232-334.

- MARQUSEE, J.A.; ROSS, J. Kinetics of phase transitions: theory of Ostwald ripening. Journal of Chemical Physics, v. 79, 373p. 1983.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operation of chemical engineering. 5. ed. New York: Ed. McGraw- Hill, 1993. 1130 p.
- McCOY, B.J. Vapor nucleation and droplet growth: cluster distribution kinetics for open and closed systems. Journal of Colloid and Interface Science, v. 228, n.1, p. 64-72, 2000.
- MELLIA, T. P., MOFFIT, W.P. Secondary Nucleation from Aqueous Solution. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v. 10, n. 3, p. 313, 1964.
- MERSMANN, A. (Ed.). Thermische Verfahrenstechnik, Chemie Ingenieur Technik, Springer, Berlin- Heidelberg, v.53, n.12, p. 992, 1980.
- MERSMANN, A. (Ed.). Crystallization Technology Handbook. New York: Marcel Dekker, 1995. 691 p.
- MERSMAN, A. Crystallization Technology Handbook. New York: Marcel Dekker , 2001. 819 p.
- MILLAN, A.; SOHNEL, O.; GRASES, F. The influence of crystal morphology on the kinetics of growth of calcium oxalate monohydrate. Journal Crystal Growth, v.179, p.231-239, 1997.
- MONTGOMERY, D. C.; CALADO, V. Planejamento de Experimentos Usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- 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, 1987. p. 578-643.
- MULLIN J. W. Crystallization. London: Butterworth; Co., 1961. 268 p.
- MULLIN, J. W. The measurement of supersaturation. The Chemical Engineer, n. 261. p.186-193, 1972.
- MULLIN, J. W. Crystallization and precipitation. In: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. B-2, Weinheim: W. Gerhartz, cap. 3, p.1-46. 1988.
- MULLIN, J. W. (Ed.). Crystallization. 3.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993. 529 p.
- MULLIN, J. W. Crystallization. 4. ed. Oxford : Butterworth- Heinemann, 2001. 594 p.
- MULLIN, J.W.; LECI, C.L. Some nucleation characteristic of aqueous citric acid solutions. Journal of crystal growth, n. 5, p. 75-76, 1969b.

- MULLIN, J. W.; SÖHNEL, O. Expressions of Supersaturation in Crystallization Studies. Chemical Engineering Science, v. 32, n.7, p. 683-686, 1977.
- MYERSON, A. S.; GINDE, R. Crystals, crystal growth and nucleation. In: MYERSON, A. S. (Ed.), Handbook of Industrial Crystallization, Boston: Butterworth-Heinemann, 1993, p. 33-65.
- MYERSON, A. S. Handbook of Industrial Crystallization. 2. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002, 313p.
- NOTHENBERG, M. Novos mercados reativam a produção. Química e derivados, n. 205, p. 38-43, 1983.
- NIENOW, A.W. The effect of agitation and scale-up on crystal growth rates and on secondary nucleation. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v.54, p. 205-207, 1976.
- NIEUWENHUIZEN, J. W. Resolutions with Families of Resolving Agents: Principles and Practice. Ph. D. Thesis - University of Groningen, The Netherlands, 2002.
- NÝVLT, J. Industrial crystallization from solutions. 1. ed. London: Butterworths; Co (Publishers) Ltd, 1971. 189 p.
- NÝVLT, J. Industrial Crystallization: The Present State of Art. Weinheim: Verlag Chemie, 1978. 182 p.
- NÝVLT, J. Collection Czechosl. Chem. Community, v. 46, p. 79, 1981.
- NÝVLT, J.; GOTTFRIED, J. Collection Czechosl. Chem. Community, v.32, p. 3459, 1967.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. Cristalização. Brasil: EdUFSCar/IPT, 2001.160 p.
- NÝVLT, J.; SOHNEL, O.; MATUCHOVÁ, M.; BROUL, M. The Kinetics of Industrial Crystallization. 1. ed. New York: Elsevier Science Publishers, 1985. 350p.
- OLIVEIRA, M. L. N. Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido. 2004. 69p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- OLIVEIRA, M. L. N. Estudo experimental das solubilidades de alguns ácidos em misturas hidro-alcoólicas. 2009. 340 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- PANTARAKS, P.; FLOOD, A.E. Effect of growth rate history on current crystal growth: a second look at surface effects on crystal growth rates. Crystal Growth Des., v.5, n.1, p.365, 2005.

- PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A. S.; STRUMILLO, C. Theory and applications of vibrated beds and vibrated fluid beds for drying processes. In: MUJUMDAR, A.S. Advances in Drying. Washington, Ed. Hemisphere Publishing Co., 1984.
- PEREIRA, A. G. Cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado. 1997. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 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.
- RODRIGUES, C. Desenvolvimento de bioprocesso para produção de ácido cítrico por fermentação no estado sólido utilizando polpa cítrica. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em processos biotecnológicos)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- SANTOS, R. S. Obtenção de ácido cítrico por fermentação submersa a partir de hidrolisado hemicelulósico em biorreator. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.
- SANTOS, J. A. F. Avaliação dos resíduos dos processamentos de suco de laranja e de cerveja para obtenção de ácido cítrico por fermentação em estado sólido. 2008. 102f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial – Área de concentração: Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.
- SCHWARTZ, A. M.; MYERSON, A. S. Solutions and solution properties. In: MYERSON, A. S. (Ed.), Handbook of industrial crystallization. 2. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. p.1-30.
- 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.
- SHA, Z.; PALOSAARI, S. Mixing and crystallization in suspensions. Chemical Engineering Science, v.55, p. 1797-1806, 2000.
- SMEREKA, P. Spiral crystal growth. Physica D, v.138, p. 282–301, 2000.
- SOCCOL, C. R.; PRADO, F. C.; VANDENBERGHE, L. P. S.; PANDEY, A. General aspects in citric acid production by submerged and solid-state fermentation. In: Encyclopedia on Bioresource Technology. New York: Haworth Press, 2003. p. 652-664.
- STAINER, Y.R.; ADELBERG, A.E.; INGRAHAM, L.J. Microbial World. 4. ed. p. 162-171, 1976.

- TAVARE, N.S. Industrial Crystallization: process simulation, analysis and design. New York: Plenum Press, 1995. 556 p.
- ULRICH, J.; STREGE, C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers. Journal of Crystal Growth, p. 2130-2135, 2002.
- VIRONE, C.; KRAMER, H.J.M.; ROSMALEN, G.M.; STOOP, A.H.; BAKKER, T.W. Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. Journal of Crystal Growth, v. 294, p. 9-15, 2006.
- WESTHOFF, G.M.; BUTLER, B.K.; KRAMER, H.J.M.; JANSSENS, P.J. Growth behaviour of crystals formed by primary nucleation on different crystalliser scales. Journal of Crystal Growth, v. 237, p. 2136-2141, 2002.
- YOUNG, S.W. Mechanical stimulus to crystallization in supercooled liquids. Journal of the American Chemical Society, v. 33, p. 148-162, 1911.

APÊNDICE A

DIMENSÃO DO CRISTALIZADOR

No Apêndice A estão dimensionados todos os equipamentos usados na cristalização do ácido cítrico em leito vibrado adaptados de MALAGONI (2010).

A Figura A.1 apresenta uma foto cotada da vista superior do cristalizador tronco-cônico.

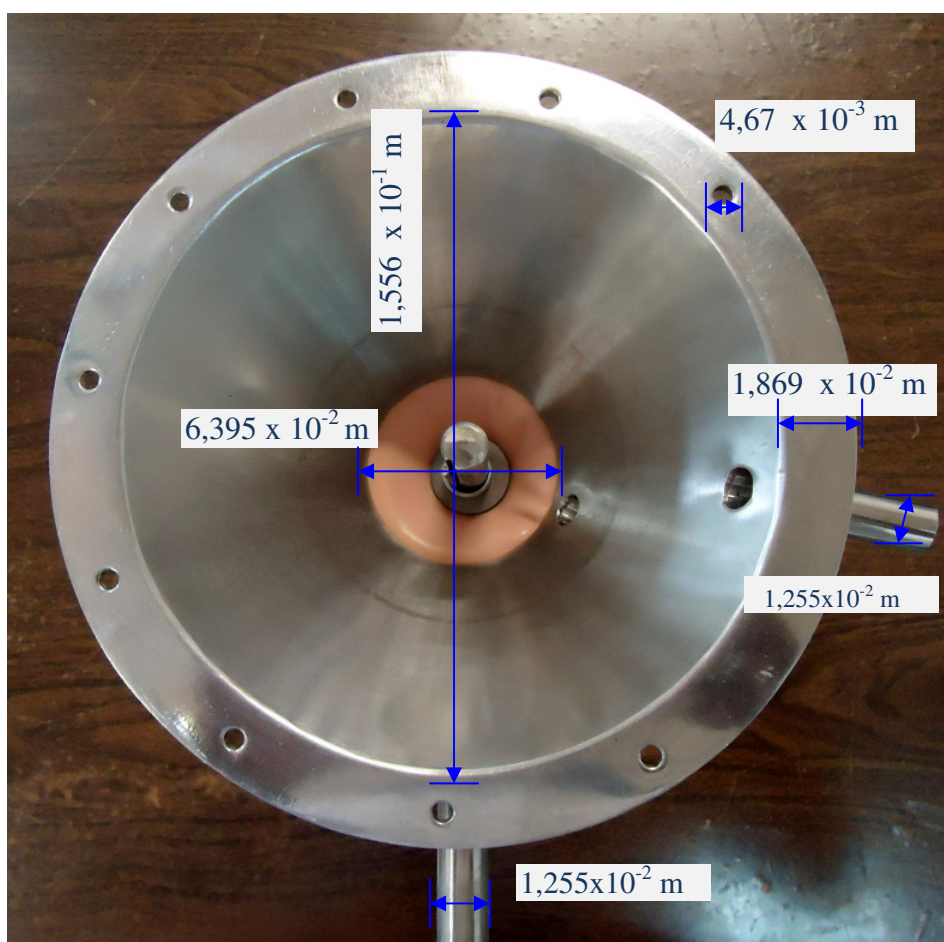


Figura A.1 – Vista superior do cristalizador tronco-cônico.

A Figura A.2 apresenta uma vista frontal cotada do cristalizador tronco-cônico.

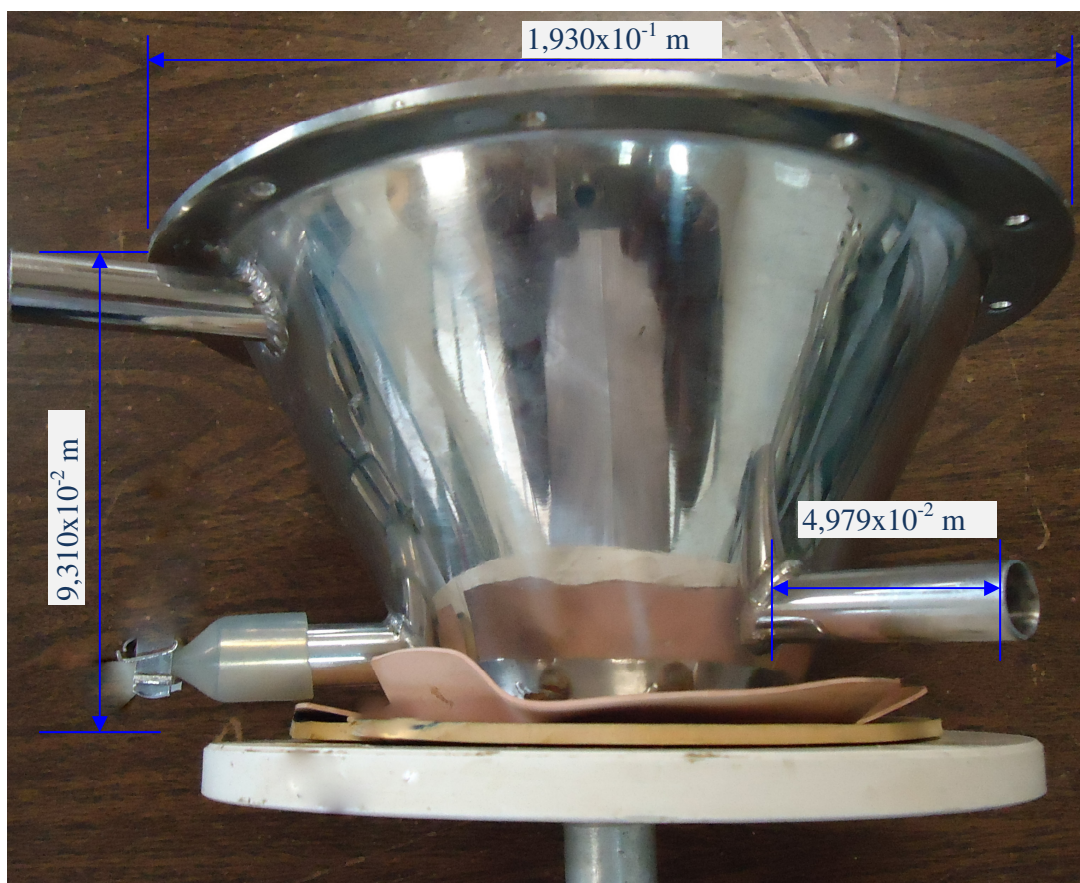


Figura A.2 – Vista frontal do cristalizador tronco-cônico.

A Figura A.3 apresenta a tampa de acrílico cotada usada para vedar superiormente o vaso de cristalização. Nesta tampa existem dois pontos de amostragens onde foram usadas rolhas que possuíam anéis de vedação.

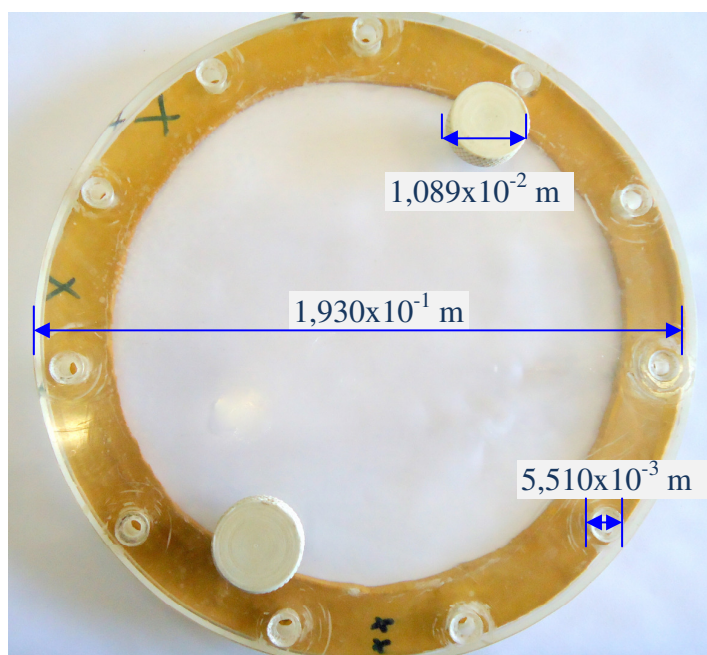


Figura A.3 – Tampa do cristalizador.

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Com o objetivo de determinar as equações de calibração para os termopares usados no processo de cristalização, além de calibrar o termômetro padrão do laboratório de cristalização, foi montado um aparato que consistiu em colocar $1,1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 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.

Termopar da marca Ecil, modelo TT-2 acoplado a um indicador de temperatura da marca Jotta, modelo PJ-LH com resolução de $0,1^\circ\text{C}$ e o termômetro da Incoterm modelo 5097 escala de -10 a $+100^\circ\text{C}$ com variação decimal de $0,1^\circ\text{C}$ do laboratório de cristalização foram introduzidos em uma extensão de 4,0 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 B.1 a B.9.

Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas nove temperaturas diferentes com uma variação de $10,0^\circ\text{C}$ e para cada temperatura foram tomados 11 pontos. Foram anotadas as temperaturas no processo de aquecimento do banho termostatizado. As médias destes pontos foram obtidas e, então, fez-se a regressão linear das nove temperaturas médias sendo as variáveis termopar do banho (temperatura padrão), termômetro de mercúrio e termopar Ecil TT-2.

Nas Tabelas a seguir, podem-se observar as seguintes grandezas:

t : tempo da leitura (min);

T_{tp} : temperatura do termopar padrão, termopar do banho termostatizado ($^\circ\text{C}$);

$T_{\text{termômetro}}$: temperatura registrada no termômetro de mercúrio ($^\circ\text{C}$);

$T_{\text{Ecil TT-2}}$: temperatura do termopar Ecil TT-2 apresentada no indicador Jotta modelo PJ-LH ($^\circ\text{C}$);

Tabela B.1 – Dados para a temperatura de 10,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	10,0	10,1	9,6
1	9,9	10,0	9,4
2	9,9	10,1	9,5
3	9,9	10,1	9,5
4	10,0	10,2	9,6
5	10,1	10,3	9,7
6	10,1	10,3	9,7
7	10,1	10,2	9,6
8	10,0	10,2	9,6
9	10,0	10,1	9,5
10	9,9	10,1	9,6
Somatório	109,9	111,7	105,3
Média	10,0	10,2	9,6
Menor Temperatura	9,9	10,0	9,4
Maior Temperatura	10,1	10,3	9,7
Variação da Temperatura	0,2	0,3	0,3
Variância	0,006909	0,008727	0,008182
Desvio Padrão	0,083121	0,09342	0,090453

Tabela B.2 – Dados para a temperatura de 20,0°C .

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	20,0	20,5	19,7
1	20,3	20,7	19,8
2	20,1	20,6	19,7
3	20,0	20,4	19,5
4	19,9	20,3	19,5
5	19,8	20,3	19,5
6	19,9	20,3	19,5
7	20,0	20,4	19,7
8	20,1	20,5	19,7
9	20,1	20,5	19,7
10	20,1	20,5	19,7
Somatório	220,3	225	216
Média	20,0	20,5	19,6
Menor Temperatura	19,8	20,3	19,5
Maior Temperatura	20,3	20,7	19,8
Variação da Temperatura	0,5	0,4	0,3
Variância	0,018182	0,016727	0,012545
Desvio Padrão	0,13484	0,129334	0,112006

Tabela B.3 – Dados para a temperatura de 30,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	30,0	30,2	29,4
1	29,7	29,9	29,1
2	29,8	30,1	29,4
3	30,0	30,4	29,7
4	30,2	30,6	29,9
5	30,3	30,6	29,9
6	30,2	30,5	29,8
7	30,0	30,3	29,6
8	29,9	30,1	29,4
9	29,8	30,1	29,4
10	29,8	30,2	29,5
Somatório	329,7	333	325,1
Média	30,0	30,3	29,6
Menor Temperatura	29,7	29,9	29,1
Maior Temperatura	30,3	30,6	29,9
Variação da Temperatura	0,6	0,7	0,8
Variância	0,038182	0,052182	0,062727
Desvio Padrão	0,195402	0,228433	0,250454

Tabela B.4 – Dados para a temperatura de 40,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	40,0	40,3	39,9
1	40,3	40,6	40,0
2	40,3	40,5	39,9
3	40,1	40,3	39,6
4	40,0	40,1	39,5
5	39,8	40,0	39,4
6	39,8	40,0	39,4
7	39,8	40,1	39,5
8	40,0	40,2	39,6
9	40,1	40,4	39,7
10	40,2	40,4	39,7
Somatório	440,4	442,9	436,2
Média	40,0	40,3	39,7
Menor Temperatura	39,8	40,0	39,4
Maior Temperatura	40,3	40,6	40,0
Variação da Temperatura	0,5	0,6	0,6
Variância	0,034545	0,040545	0,042727
Desvio Padrão	0,185864	0,201359	0,206706

Tabela B.5 – Dados para a temperatura de 50,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	50,0	50,3	50,8
1	50,7	50,7	51,1
2	50,6	50,5	51,0
3	50,4	50,3	50,6
4	50,0	49,9	50,3
5	49,6	49,6	50,0
6	49,5	49,6	49,9
7	49,6	49,7	50,1
8	49,9	50,0	50,3
9	50,2	50,3	50,6
10	50,3	50,3	50,7
Somatório	550,8	551,2	555,4
Média	50,1	50,1	50,5
Menor Temperatura	50,7	50,7	49,9
Maior Temperatura	49,5	49,6	51,1
Variação da Temperatura	1,2	1,1	1,2
Variância	0,166182	0,138909	0,160909
Desvio Padrão	0,407654	0,372705	0,401135

Tabela B.6 – Dados para a temperatura de 60,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	60,0	60,0	60,5
1	60,0	60,0	60,5
2	60,0	60,0	60,6
3	60,0	60,0	60,7
4	60,0	59,9	60,7
5	60,0	59,9	60,9
6	60,0	59,9	60,9
7	60,0	59,9	61,0
8	60,0	59,9	61,0
9	60,0	59,9	61,0
10	60,0	59,9	61,0
Somatório	660	659,3	668,8
Média	60,0	59,9	60,8
Menor Temperatura	60,0	59,9	60,5
Maior Temperatura	60,0	60,0	61,0
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,5
Variância	0	0,002545	0,042
Desvio Padrão	0	0,050452	0,204939

Tabela B.7 – Dados para a temperatura de 70,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	70,1	69,8	70,6
1	70,0	69,7	70,5
2	69,9	69,6	70,4
3	69,9	69,7	70,4
4	70,0	69,7	70,4
5	70,0	69,7	70,5
6	70,0	69,8	70,5
7	70,0	69,7	70,5
8	70,0	69,7	70,5
9	70,0	69,8	70,4
10	70,0	69,8	70,4
Somatório	769,9	767	775,1
Média	70,0	69,7	70,5
Menor Temperatura	69,9	69,6	70,4
Maior Temperatura	70,1	69,8	70,6
Varição da Temperatura	0,2	0,2	0,2
Variância	0,002909	0,004182	0,004545
Desvio Padrão	0,053936	0,064667	0,06742

Tabela B.8 – Dados para a temperatura de 80,0°C.

t (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	80,1	79,8	80,3
1	80,0	79,8	80,2
2	80,0	79,7	80,3
3	80,0	79,7	80,3
4	80,0	79,7	80,2
5	80,0	79,6	80,2
6	80,0	79,7	80,2
7	80,0	79,7	80,2
8	80,0	79,7	80,2
9	80,0	79,7	80,2
10	80,0	79,7	80,2
Somatório	880,1	876,8	882,5
Média	80,0	79,7	80,2
Menor Temperatura	80,0	79,6	80,2
Maior Temperatura	80,1	79,8	80,3
Varição da Temperatura	0,1	0,2	0,1
Variância	0,000909	0,002909	0,002182
Desvio Padrão	0,030151	0,053936	0,04671

Tabela B.9 – Dados para a temperatura de 90,0°C.

T (min)	T_{tp} (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	$T_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
0	89,8	89,4	90,2
1	90,0	89,5	90,3
2	90,1	89,6	90,4
3	90,1	89,6	90,4
4	90,1	89,6	90,4
5	90,0	89,5	90,3
6	90,0	89,4	90,2
7	89,9	89,4	90,2
8	89,9	89,4	90,3
9	90,0	89,5	90,3
10	90,0	89,6	90,4
Somatório	989,9	984,5	993,4
Média	90,0	89,5	90,3
Menor Temperatura	89,8	89,4	90,2
Maior Temperatura	90,1	89,6	90,4
Varição da Temperatura	0,3	0,2	0,2
Variância	0,008909	0,008	0,006909
Desvio Padrão	0,094388	0,089443	0,083121

A Tabela B.10 apresenta os valores médios de temperatura obtidos após a coleta de dados experimentais para obter as equações de calibração dos termopares

Tabela B.10 – Médias dos dados para as equações de calibração.

$\bar{T}_{tp}$ (°C)	$\bar{T}_{termômetro}$ (°C)	$\bar{T}_{Ecill\ TT-2}$ (°C)
10,0	10,2	9,6
20,0	20,5	19,6
30,0	30,3	29,6
40,0	40,3	39,7
50,1	50,1	50,5
60,0	59,9	60,8
70,0	69,7	70,5
80,0	79,7	80,2
90,0	89,5	90,3

A Figura B.1 apresenta a curva de calibração do termômetro de mercúrio do laboratório de cristalização.

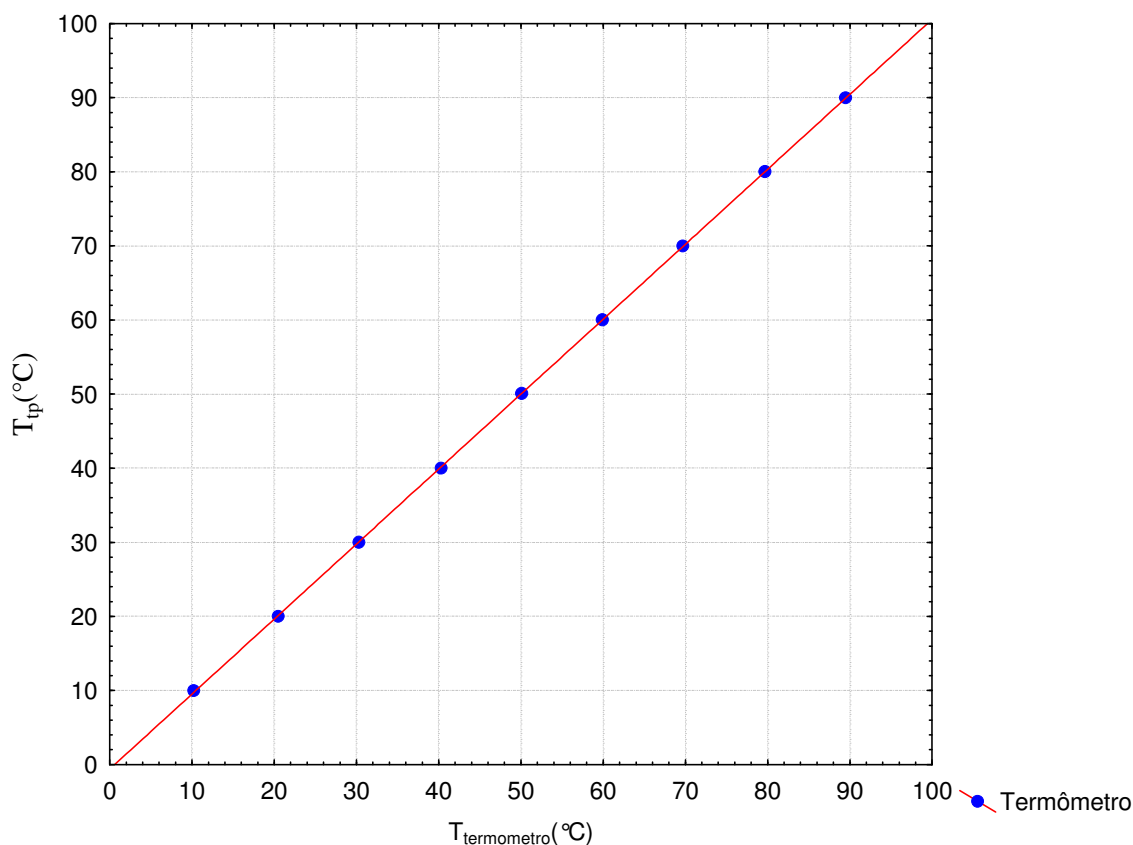


Figura B. 1 – Curva de calibração do termômetro de mercúrio.

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.

$$T_{tp} = -0,5833 + 1,0114 * T_{termometro} \quad (B.1)$$

sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do termopar aferido do banho termostatzado (°C);

$T_{termometro}$ a temperatura lida no termômetro de mercúrio da Incoterm (°C).

A Figura B.2 mostra a curva de calibração obtida para o termopar Ecill TT-2, ou seja, o termopar usado no vaso cônico de cristalização.

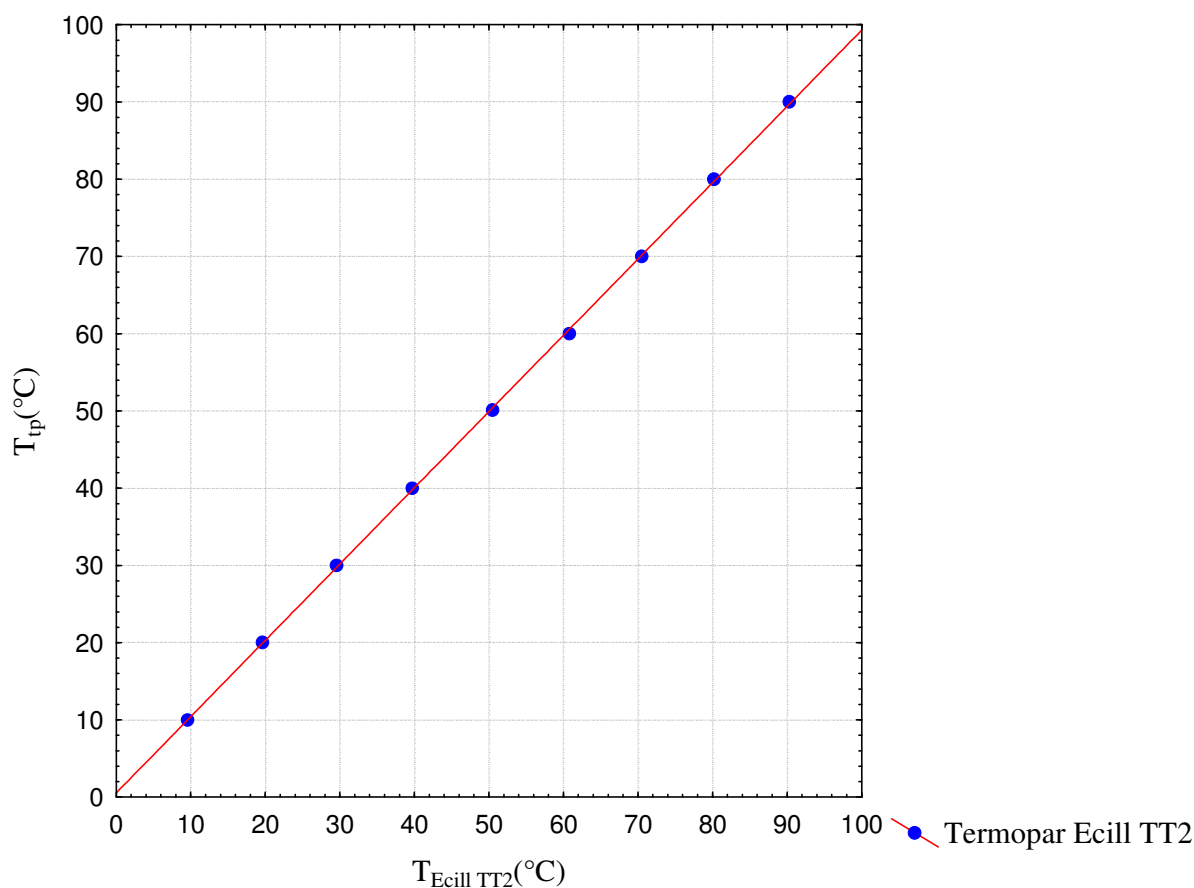


Figura B. 2 – Curva de calibração do termopar Ecill TT-2.

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 0,9999.

$$T_{tp} = 0,547 + 0,9875 * T_{Ecill\ TT2} \quad (B.2)$$

onde:

T_{tp} é a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do termopar aferido do banho termostatzado ($^{\circ}C$);

$T_{Ecill\ TT-2}$ é a temperatura do termopar Ecill TT-2 lida no indicador de temperatura Jotta modelo PJ-LH, ou seja, a temperatura do cristalizador .

APÊNDICE C

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS CRISTAIS

Neste Apêndice são apresentadas todas as medidas obtidas na quantificação dos cristais de ácido cítrico por peneiramento, utilizados para quantificação do Diâmetro Médio de Sauter, englobando cristais que foram utilizados como sementes, testes do planejamento composto central, condição otimizada e simulação de cristalizadores em série.

Tabela C.1 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (1º teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	0,2181	0,0021
(-12+14)	1,295	0,3135	0,0030
(-14+16)	1,095	8,3292	0,0810
(-16+20)	0,925	28,6699	0,2788
(-20+24)	0,78	22,993	0,2236
(-24+32)	0,605	33,9069	0,3297
(-32+42)	0,4275	4,0864	0,0397
(-42+48)	0,3275	0,4469	0,0043
(-48+60)	0,275	0,6377	0,0062
<i>Total</i>		99,6016	1,0000

Tabela C.2 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (2º teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	0,1439	0,0014
(-12+14)	1,295	0,2986	0,0029
(-14+16)	1,095	9,3368	0,0908
(-16+20)	0,925	27,2264	0,2647
(-20+24)	0,78	23,8961	0,2323
(-24+32)	0,605	38,6101	0,3754
(-32+42)	0,4275	3,1053	0,0302
(-42+48)	0,3275	0,1246	0,0012
(-48+60)	0,275	0,1094	0,0011
<i>Total</i>		102,8512	1,0000

Tabela C.3 – Análise granulométrica das sementes de ácido cítrico comercial utilizadas no PCC e testes da condição otimizada (3º teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	0,0806	0,0007
(-12+14)	1,295	0,3512	0,0032
(-14+16)	1,095	12,9024	0,1192
(-16+20)	0,925	45,613	0,4214
(-20+24)	0,78	19,8302	0,1832
(-24+32)	0,605	26,7467	0,2471
(-32+42)	0,4275	2,314	0,0214
(-42+48)	0,3275	0,414	0,0038
(-48+60)	0,275	0,0012	0,0000
<i>Total</i>		108,2533	1,0000

Tabela C.4 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	5,5486	0,0361
(-12+14)	1,295	39,5336	0,2577
(-14+16)	1,095	56,6591	0,3694
(-16+20)	0,925	35,789	0,2333
(-20+24)	0,78	6,6104	0,0431
(-24+32)	0,605	3,4602	0,0225
(-32+42)	0,4275	2,7891	0,0181
(-42+48)	0,3275	0,9391	0,0061
(-48+60)	0,275	2,0434	0,0133
<i>Total</i>		153,3725	1,0000

Tabela C.5 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,-1,-1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	13,3895	0,0830
(-12+14)	1,295	39,5191	0,2450
(-14+16)	1,095	49,1371	0,3047
(-16+20)	0,925	29,2193	0,1812
(-20+24)	0,78	9,3756	0,0581
(-24+32)	0,605	5,1488	0,0319
(-32+42)	0,4275	5,6443	0,0349
(-42+48)	0,3275	2,253	0,0139
(-48+60)	0,275	7,5806	0,0470
<i>Total</i>		161,2673	1,0000

Tabela C.6 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,+1,-1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	8,4577	0,0630
(-12+14)	1,295	38,9881	0,2907
(-14+16)	1,095	51,1281	0,3813
(-16+20)	0,925	24,1398	0,1800
(-20+24)	0,78	6,5475	0,0488
(-24+32)	0,605	2,5474	0,0189
(-32+42)	0,4275	2,2710	0,0169
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		134,0796	1,0000

Tabela C.7 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,+1,-1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	11,3353	0,0717
(-12+14)	1,295	47,5456	0,3010
(-14+16)	1,095	56,2582	0,3562
(-16+20)	0,925	29,3915	0,1861
(-20+24)	0,78	7,0756	0,0448
(-24+32)	0,605	2,8124	0,0178
(-32+42)	0,4275	1,4631	0,0092
(-42+48)	0,3275	0,626	0,0039
(-48+60)	0,275	1,4189	0,0089
<i>Total</i>		157,9266	1,0000

Tabela C.8 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,-1,-1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	9,4052	0,0868
(-12+14)	1,295	23,9744	0,2213
(-14+16)	1,095	35,9964	0,3323
(-16+20)	0,925	20,61	0,1902
(-20+24)	0,78	11,8384	0,1093
(-24+32)	0,605	5,1442	0,0475
(-32+42)	0,4275	1,372	0,0127
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		108,3406	1,0000

Tabela C.9 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,+1,+1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	4,2147	0,0360
(-12+14)	1,295	37,0104	0,3161
(-14+16)	1,095	40,5126	0,3460
(-16+20)	0,925	25,1455	0,2147
(-20+24)	0,78	4,8866	0,0417
(-24+32)	0,605	2,2264	0,0190
(-32+42)	0,4275	1,3142	0,0112
(-42+48)	0,3275	0,6349	0,0054
(-48+60)	0,275	1,1268	0,0096
<i>Total</i>		117,0721	1,0000

Tabela C.10 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,-1,+1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	11,0512	0,0768
(-12+14)	1,295	45,9108	0,3189
(-14+16)	1,095	46,3768	0,3221
(-16+20)	0,925	24,6561	0,1713
(-20+24)	0,78	9,579	0,0665
(-24+32)	0,605	3,08	0,0214
(-32+42)	0,4275	1,0976	0,0076
(-42+48)	0,3275	0,4685	0,0033
(-48+60)	0,275	1,7571	0,0122
<i>Total</i>		143,9771	1,0000

Tabela C.11 – Análise granulométrica dos cristais do teste (+1,-1,+1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	7,7378	0,0551
(-12+14)	1,295	35,76	0,2546
(-14+16)	1,095	47,9934	0,3417
(-16+20)	0,925	27,1702	0,1935
(-20+24)	0,78	11,4517	0,0815
(-24+32)	0,605	4,534	0,0323
(-32+42)	0,4275	1,6795	0,0120
(-42+48)	0,3275	0,8056	0,0057
(-48+60)	0,275	3,3185	0,0236
<i>Total</i>		140,4507	1,0000

Tabela C.12 – Análise granulométrica dos cristais do teste (-1,+1,+1) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	8,1994	0,0506
(-12+14)	1,295	46,7314	0,2886
(-14+16)	1,095	58,5216	0,3615
(-16+20)	0,925	22,3947	0,1383
(-20+24)	0,78	7,7261	0,0477
(-24+32)	0,605	5,803	0,0358
(-32+42)	0,4275	3,8362	0,0237
(-42+48)	0,3275	1,5203	0,0094
(-48+60)	0,275	7,169	0,0443
<i>Total</i>		161,9017	1,0000

Tabela C.13 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	19,5736	0,1473
(-12+14)	1,295	32,274	0,2429
(-14+16)	1,095	50,203	0,3778
(-16+20)	0,925	22,3244	0,1680
(-20+24)	0,78	5,5523	0,0418
(-24+32)	0,605	1,9609	0,0148
(-32+42)	0,4275	0,9901	0,0075
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		132,8783	1,0000

Tabela C.14 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,0) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	7,8861	0,0571
(-12+14)	1,295	36,7744	0,2662
(-14+16)	1,095	46,9764	0,3400
(-16+20)	0,925	28,8005	0,2084
(-20+24)	0,78	8,1766	0,0592
(-24+32)	0,605	4,6685	0,0338
(-32+42)	0,4275	3,7742	0,0273
(-42+48)	0,3275	0,332	0,0024
(-48+60)	0,275	0,781	0,0057
<i>Total</i>		138,1697	1,0000

Tabela C.15 – Análise granulométrica dos cristais do teste $(-\alpha, 0, 0)$ do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	15,097	0,1190
(-12+14)	1,295	33,9116	0,2674
(-14+16)	1,095	44,6572	0,3521
(-16+20)	0,925	28,3823	0,2238
(-20+24)	0,78	2,7222	0,0215
(-24+32)	0,605	1,3603	0,0107
(-32+42)	0,4275	0,3735	0,0029
(-42+48)	0,3275	0,1857	0,0015
(-48+60)	0,275	0,1242	0,0010
<i>Total</i>		126,814	1,0000

Tabela C.16 – Análise granulométrica dos cristais do teste $(+\alpha, 0, 0)$ do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	10,8539	0,0748
(-12+14)	1,295	39,3848	0,2714
(-14+16)	1,095	55,0601	0,3794
(-16+20)	0,925	21,7649	0,1500
(-20+24)	0,78	7,309	0,0504
(-24+32)	0,605	4,0216	0,0277
(-32+42)	0,4275	3,4869	0,0240
(-42+48)	0,3275	1,0774	0,0074
(-48+60)	0,275	2,1701	0,0150
<i>Total</i>		145,1287	1,0000

Tabela C.17 – Análise granulométrica dos cristais do teste $(0, -\alpha, 0)$ do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	7,4528	0,0772
(-12+14)	1,295	28,3943	0,2939
(-14+16)	1,095	34,175	0,3538
(-16+20)	0,925	14,9432	0,1547
(-20+24)	0,78	7,0679	0,0732
(-24+32)	0,605	1,9689	0,0204
(-32+42)	0,4275	0,9555	0,0099
(-42+48)	0,3275	0,4297	0,0044
(-48+60)	0,275	1,2129	0,0126
<i>Total</i>		96,6002	1,0000

Tabela C.18 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,+ α ,0) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	12,6804	0,1042
(-12+14)	1,295	24,3414	0,2000
(-14+16)	1,095	46,852	0,3850
(-16+20)	0,925	16,3775	0,1346
(-20+24)	0,78	6,0402	0,0496
(-24+32)	0,605	6,4484	0,0530
(-32+42)	0,4275	5,4878	0,0451
(-42+48)	0,3275	1,7257	0,0142
(-48+60)	0,275	1,7257	0,0142
<i>Total</i>		121,6791	1,0000

Tabela C.19 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,+ α) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	7,8707	0,0631
(-12+14)	1,295	22,6031	0,1813
(-14+16)	1,095	40,8963	0,3281
(-16+20)	0,925	24,7452	0,1985
(-20+24)	0,78	11,7075	0,0939
(-24+32)	0,605	5,2046	0,0418
(-32+42)	0,4275	4,6564	0,0374
(-42+48)	0,3275	1,2344	0,0099
(-48+60)	0,275	5,7228	0,0459
<i>Total</i>		124,641	1,0000

Tabela C.20 – Análise granulométrica dos cristais do teste (0,0,- α) do PCC.

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	5,7314	0,0487
(-12+14)	1,295	20,2072	0,1716
(-14+16)	1,095	38,8116	0,3296
(-16+20)	0,925	22,4341	0,1905
(-20+24)	0,78	11,516	0,0978
(-24+32)	0,605	5,3819	0,0457
(-32+42)	0,4275	4,966	0,0422
(-42+48)	0,3275	1,8048	0,0153
(-48+60)	0,275	6,8972	0,0586
<i>Total</i>		117,7502	1,0000

Tabela C.21 – Análise granulométrica dos cristais do teste da condição otimizada (1° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	28,032	0,1590
(-12+14)	1,295	30,8162	0,1748
(-14+16)	1,095	47,1444	0,2675
(-16+20)	0,925	54,6031	0,3098
(-20+24)	0,78	10,7841	0,0612
(-24+32)	0,605	3,1621	0,0179
(-32+42)	0,4275	1,72	0,0098
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		176,2619	1,0000

Tabela C.22 – Análise granulométrica dos cristais do teste da condição otimizada (2° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	14,3385	0,0995
(-12+14)	1,295	33,8031	0,2346
(-14+16)	1,095	46,8189	0,3249
(-16+20)	0,925	22,6319	0,1571
(-20+24)	0,78	14,8628	0,1032
(-24+32)	0,605	11,627	0,0807
(-32+42)	0,4275	0	0
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		144,0822	1,0000

Tabela C.23 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 1 (1° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	56,7823	0,3995
(-12+14)	1,295	47,7672	0,3361
(-14+16)	1,095	14,238	0,1002
(-16+20)	0,925	5,8695	0,0413
(-20+24)	0,78	6,6243	0,0466
(-24+32)	0,605	3,9237	0,0276
(-32+42)	0,4275	6,9287	0,0487
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		142,1337	1,0000

Tabela C.24 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 1 (2° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	53,1942	0,3687
(-12+14)	1,295	42,44	0,2942
(-14+16)	1,095	25,2403	0,1750
(-16+20)	0,925	9,5765	0,0664
(-20+24)	0,78	2,9882	0,0207
(-24+32)	0,605	3,0873	0,0214
(-32+42)	0,4275	7,7381	0,0536
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		144,2646	1,0000

Tabela C.25 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 2 (1° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	18,6509	0,2618
(-12+14)	1,295	34,4065	0,4830
(-14+16)	1,095	8,3013	0,1165
(-16+20)	0,925	3,4183	0,0480
(-20+24)	0,78	1,9276	0,0271
(-24+32)	0,605	2,469	0,0347
(-32+42)	0,4275	2,0615	0,0289
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		71,2351	1,0000

Tabela C.26 – Análise granulométrica dos cristais do teste do cristalizador serial 2 (2° teste).

<i>Tyler</i>	<i>Diâmetro de partícula (mm)</i>	<i>massa retida (g)</i>	Δx_i
(-10+12)	1,55	39,6871	0,3103
(-12+14)	1,295	58,5648	0,4579
(-14+16)	1,095	11,3205	0,0885
(-16+20)	0,925	4,9845	0,0390
(-20+24)	0,78	4,2695	0,0334
(-24+32)	0,605	6,0754	0,0475
(-32+42)	0,4275	2,9924	0,0234
(-42+48)	0,3275	0	0
(-48+60)	0,275	0	0
<i>Total</i>		127,8942	1,0000

APÊNDICE D

DIMENSÕES DOS CRISTAIS

Neste Apêndice são apresentadas todas as medidas obtidas na quantificação dos cristais de ácido cítrico comercial utilizados como sementes nos experimentos do Planejamento Composto Central (PCC), para os quais foi realizada uma tréplica. Todos os cristais mensurados foram obtidos através da técnica do quarteamento, reportada no Item 3. Esta técnica garantiu uma amostragem homogênea para a quantificação da dimensão característica (L_c) nos experimentos realizados.

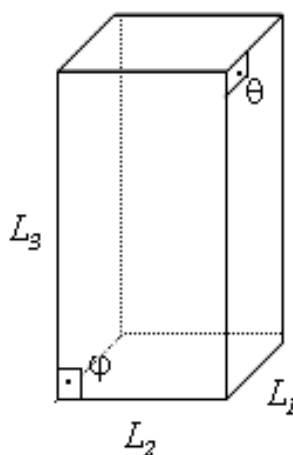


Tabela D.1 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 1).

L_1 (mm)	L_2 (mm)	L_3 (mm)	L_c (mm)
0,58	0,89	1,28	0,87
0,97	1,08	1,51	1,17
0,4	0,59	1,01	0,62
0,67	0,76	1,08	0,82
0,59	0,89	1,47	0,92
0,62	0,9	1,45	0,93
0,62	0,63	0,73	0,66
0,8	1,25	1,57	1,16
0,41	0,61	0,97	0,62
1	1,15	1,17	1,10

Tabela D.2 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 2).

L_1 (mm)	L_2 (mm)	L_3 (mm)	L_c (mm)
0,94	1,02	1,05	1,00
1,15	1,78	2,29	1,67
0,73	1,06	1,74	1,10
0,73	1,02	1,62	1,06
0,73	0,98	1,43	1,01
0,8	0,82	0,86	0,83
0,46	0,63	0,87	0,63
0,64	0,86	1,13	0,85
0,8	0,9	1	0,90
0,61	0,66	0,87	0,70

Tabela D.3 – Dimensões médias dos cristais de ácido cítrico comercial (teste 3).

L_1 (mm)	L_2 (mm)	L_3 (mm)	L_c (mm)
0,78	1,22	1,83	1,20
0,89	1,21	1,89	1,27
0,78	1,1	1,61	1,11
0,69	0,98	1,56	1,02
0,56	0,85	1,33	0,86
0,6	0,83	1,47	0,90
0,63	0,89	1,19	0,87
0,49	0,83	1,13	0,77
0,71	0,86	1,31	0,93
0,47	0,56	0,99	0,64

APÊNDICE E

TAXA DE RESFRIAMENTO DA SOLUÇÃO

Neste Apêndice são apresentadas as temperaturas do banho ultratermostato e da solução de ácido cítrico, aferidas através do termopar Ecill, durante o resfriamento programado da solução até a temperatura de operação do processo de cristalização. Neste experimento foi usada uma solução de ácido cítrico com uma concentração de 261,46 g de ácido cítrico/100 g de H₂O. A agitação foi acionada fornecendo um número adimensional de vibração de 0,78. A solução foi colocada no cristalizador à 75,0°C, 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 55,0°C como descrito no Item 3. A Tabela E.1 mostra os valores de temperatura em função do tempo.

Tabela E.1 – Temperaturas registradas do banho e do cristalizador em função do tempo.

<i>Tempo (min)</i>	<i>T banho (°C)</i>	<i>T cristalizador (°C)</i>
0	75,0	73,1
1	74,7	72,9
2	74,1	72,4
3	73,2	71,8
4	72,4	71,0
5	71,5	70,2
6	70,6	69,5
7	69,8	68,6
8	68,9	67,8
9	68,1	67,1
10	67,3	66,2
11	66,4	65,4
12	65,6	64,6
13	64,9	63,8
14	64,0	63,0
15	63,2	62,3
16	62,5	61,4
17	61,7	60,6
18	61,0	60,0
19	60,1	59,3
20	59,5	58,5
21	58,8	57,7
22	58,0	57,0
23	57,4	56,3
24	56,6	55,7
25	55,9	55,1
26	55,3	54,9
27	54,7	54,7
28	54,4	54,8

A Figura E.1 apresenta o ajuste dos dados apresentados na Tabela E.1.

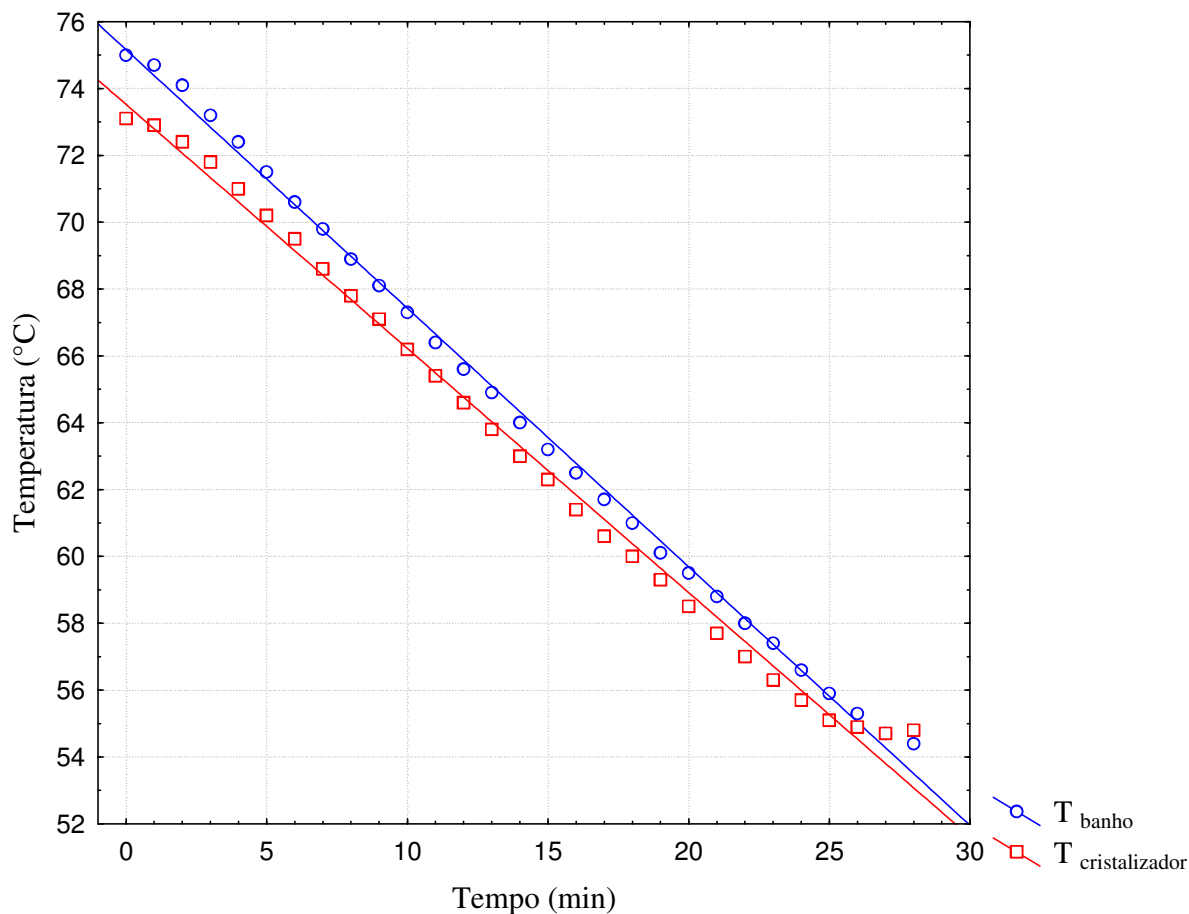


Figura E.1 – Curva de resfriamento do banho e da solução de ácido cítrico.

As Equações (E.1) e (E.2) apresentam os ajustes dos dados de temperatura do banho e do cristalizador em função do tempo.

$$T_{\text{banho}} = 75,1628 - 0,7737 \ t \quad (\text{E.1})$$

$$T_{\text{cristalizador}} = 73,5262 - 0,7304 \ t \quad (\text{E.2})$$

em que:

T_{banho} é a temperatura do banho termostatizado (°C); $T_{\text{cristalizador}}$ é a temperatura do cristalizador (°C) e t é o tempo (min).

Os coeficientes de correlação dos ajustes das Equações (E.1) e (E.2) foram de 0,9979 e 0,9938, respectivamente. Logo, pode-se verificar por essas equações que a taxa de resfriamento da água do banho foi de $0,77^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e que a taxa de resfriamento da solução de ácido cítrico foi de $0,73^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.