



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DO PROCESSO DE
CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE EM LEITO VIBRADO**

DAVI BATISTA QUINTINO

Uberlândia – MG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL DO PROCESSO DE
CRISTALIZAÇÃO DA SACAROSE EM LEITO VIBRADO**

Autor: Davi Batista Quintino

Orientadores:

Ricardo Amâncio Malagoni

Moilton Franco Ribeiro Júnior

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

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

Q7o
2014 Quintino, Davi Batista, 1988-
Otimização operacional do processo de cristalização da sacarose em
leito vibrado / Davi Batista Quintino. - 2014.
96 f. : il.

Orientador: Ricardo Amâncio Malagoni.
Co-orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia Química - Teses. 2. Cristalização - Teses. 3. Sacarose
- Teses. 4. Cana-de-açúcar - Teses. I. Malagoni, Ricardo Amâncio, 1980-
II. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. III. Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 25 DE JULHO DE 2014.

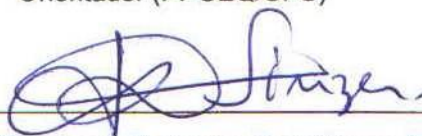
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
Orientador (PPGEQ/UFU)



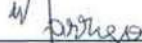
Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
UNIUBE/UBERABA



Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler
DEQ/USP



Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
PPGEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que colaboraram e me auxiliaram para a conclusão da dissertação. Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni e Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior, obrigado por todo suporte, paciência e inúmeros conselhos. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) por ser o órgão financiador desta pesquisa e à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura disponibilizada para a realização dos experimentos no Laboratório de Cristalização.

Agradeço aos meus pais Silas e Vera por me sustentarem e me apoiarem na decisão de fazer mestrado, obrigado pelo amor e carinho, vocês são meus maiores exemplos e apoiadores, dedico a vocês esta dissertação.

Também não posso deixar de agradecer aos alunos de Iniciação Científica que foram fundamentais para a execução deste trabalho: Diego Silva, Isabella Alves, Noemy Durant, Ludmilla Silva, Layanne Morais, Roberto Matsumura, Fernando Caldas, Rafael Miranda e Bruna Fernandes, sem vocês não conseguiria realizar este estudo, obrigado por todas as sugestões e horas de trabalho no laboratório.

Agradeço aos servidores Roberta e Cecília pelo auxílio durante todo o mestrado e também aos professores Marcos Antônio de Souza Barrozo e Gustavo Araújo Teixeira que muito me auxiliaram nas análises de dados.

Também agradeço à minha família e amigos, em especial meus irmãos Lucas e Lídia por sempre me incentivarem no mestrado e à minha noiva Tatyane por ser minha companheira por toda esta etapa.

“Nem queirais ser chamados mestres, porque só um é vosso mestre, o Cristo.”

Bíblia Sagrada - Mateus 23:10

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Nomenclatura	v
Resumo	vii
Abstract	viii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – A sacarose	4
2.1.1 – Solubilidade da sacarose	4
2.1.2 – Mercado brasileiro e mundial de sacarose	5
2.2 – Processo produtivo do açúcar comercial	8
2.2.1 – Cristalizadores industriais	10
2.3 – O processo de cristalização	11
2.3.1 – Nucleação primária	13
2.3.2 – Nucleação secundária	14
2.3.3 – Crescimento do cristal	14
2.4 – Vibração aplicada no processo de cristalização	17
2.5 – Estudos recentes do processo de cristalização	19
2.5.1 – Cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado	19
2.5.2 – Otimização operacional da cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado..	20
2.5.3 – Otimização operacional na cristalização de ácido cítrico	20
2.5.4 – Cristalização do ácido cítrico usando suco de limão Tahiti	21
2.5.5 – Produtividade no processo de cristalização do ácido cítrico	21
3 – MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 – Reagentes e unidade experimental	23
3.1.1 – Sistema de vedação do cristizador	25
3.1.2 – Sistema de agitação	25

3.1.3 – Frequência de vibração e amplitude	27
3.2 – Testes preliminares	28
3.2.1 – Faixa de operação da intensidade de vibração	28
3.2.2 – População de sementes	29
3.2.3 – Solução de lavagem dos cristais	29
3.3 – Procedimento experimental	31
3.3.1 – Obtenção das sementes	31
3.3.2 – Preparo da solução e processo de cristalização	32
3.4 – Variáveis analisadas	33
3.5 – Análise dos cristais obtidos	34
3.6 – Planejamento Composto Central	35
3.7 – Análise de crescimento do cristal	37
 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	 40
4.1 – Resultados dos testes preliminares	40
4.1.1 – Faixa de operação da intensidade de vibração	40
4.1.2 – População de sementes	40
4.2 – Respostas obtidas nos experimentos do Planejamento Composto Central	42
4.3 – Condição operacional de resposta máxima	51
4.4 – Análise de crescimento cristalino	53
 5 – CONCLUSÃO	 60
5.1 – Conclusão	60
5.1.1 – Testes preliminares	60
5.1.2 – Planejamento Composto Central	60
5.1.3 – Análise de crescimento cristalino	61
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	61
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 63
 APÊNDICE A	 66
APÊNDICE B	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Moléculas de glicose e frutose na formação da molécula de sacarose.....	4
Figura 2.2 – Curva de solubilidade da sacarose em água.....	5
Figura 2.3 – Regiões brasileiras onde é cultivada a cana-de-açúcar.....	6
Figura 2.4 – Diagrama solubilidade-supersolubilidade.....	12
Figura 2.5 – Perfil de concentração e temperatura no crescimento de cristais.....	15
Figura 2.6 – Representação tridimensional da forma de um cristal de sacarose	16
Figura 3.1 – Unidade experimental do Laboratório de Cristalização FEQUI-UFU.....	23
Figura 3.2 – Equipamentos do sistema de agitação: eixo vibratório (A) e excêntrico (B).....	24
Figura 3.3 – Sistema de vedação do cristalizador.....	25
Figura 3.4 – Sistema de agitação tipo pratos perfurados, peças separadas.....	26
Figura 3.5 – Sistema de agitação da solução no cristalizador batelada.....	27
Figura 3.6 – Fita reflexiva (A) utilizada na medição da velocidade de rotação do excêntrico.....	27
Figura 3.7 – Principais etapas do processo experimental.....	31
Figura 3.8 – Agitador de peneiras (A) e a parte das peneiras (B) utilizadas na obtenção das sementes.....	32
Figura 4.1 – Massa de sementes em função do tempo de teste.....	41
Figura 4.2 – Resultados obtidos para a resposta produtividade no PCC.....	42
Figura 4.3 – Resultados obtidos para a resposta diâmetro de Sauter no PCC.....	43
Figura 4.4 – Valores de produtividade preditos em função dos valores experimentais.....	46
Figura 4.5 – Resíduos por valores preditos para a resposta diâmetro de Sauter.....	47
Figura 4.6 – Histograma dos resíduos para a resposta de produtividade.....	48
Figura 4.7 – Superfície de resposta das variáveis supersaturação e tempo de operação na resposta produtividade.....	49
Figura 4.8 – Superfície de resposta das variáveis supersaturação e intensidade de vibração na resposta diâmetro médio de Sauter.....	50
Figura 4.9 – Superfície de respostas de produtividade em função das variáveis supersaturação e intensidade de vibração.....	50

Figura 4.10 – Resposta para produtividade na condição otimizada em relação aos resultados obtidos no planejamento de experimentos.....	52
Figura 4.11 – Resposta para diâmetro de Sauter na condição otimizada em relação aos resultados do PCC.....	52
Figura 4.12 – Incremento de dimensão linear dos cristais em função do tempo de processo.....	56
Figura 4.13 – Análise residual dos valores obtidos pelo modelo.....	57
Figura 4.14 – Crescimento linear cristalino em função do tempo.....	58
Figura A.1 – Curva de calibração do termopar do banho termostatizado.....	77
Figura A.2 – Curva de calibração do termopar do cristalizador (Fullgauge, modelo TIC-17RGT)	78
Figura B.1 – Curva de resfriamento do banho e solução da sacarose.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Solubilidade de sacarose em água.....	4
Tabela 2.2	– Principais variedades disponíveis comercialmente no Brasil.....	7
Tabela 3.1	– Substâncias utilizadas no procedimento experimental.....	23
Tabela 3.2	– Resultados dos ensaios de técnicas de lavagem (PEREIRA, 1997).....	30
Tabela 3.3	– Matriz codificada do planejamento composto central.....	36
Tabela 3.4	– Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas nos experimentos do PCC.....	37
Tabela 3.5	– Adimensionais de vibração, frequência angulares e rotações do excêntrico utilizado nos experimentos do PCC.....	37
Tabela 3.6	– Determinação da massa média unitária da semente de sacarose.....	39
Tabela 4.1	– Efeitos e níveis observados para cada variável e suas interações na resposta produtividade.....	44
Tabela 4.2	– Efeitos significativos para a resposta produtividade.....	44
Tabela 4.3	– Efeitos e níveis observados na resposta diâmetro médio de Sauter.....	45
Tabela 4.4	– Efeitos significativos para a resposta diâmetro de Sauter.....	46
Tabela 4.5	– Condições operacionais para a condição de reposta máxima.....	51
Tabela 4.6	– Frações mássicas dos cristais presentes nas peneiras de acordo com o tempo de cristalização.....	53
Tabela 4.7	– Massa de cristais durante o processo de cristalização.....	54
Tabela 4.8	– Massa média de cristais de sacarose retidos em cada peneira.....	54
Tabela 4.9	– Número de cristais de sacarose calculado para cada tempo de cristalização.....	54
Tabela 4.10	– Massa unitária média dos cristais presentes na solução.....	55
Tabela 4.11	– Incremento de dimensão linear dos cristais durante o processo de cristalização.....	55
Tabela 4.12	– Nível p observado para os parâmetros ajustados ao modelo da Equação 4.3	57
Tabela A.1	– Dados para a temperatura de 10°C (ida).....	67
Tabela A.2	– Dados para a temperatura de 20°C (ida).....	67
Tabela A.3	– Dados para a temperatura de 30°C (ida).....	68

Tabela A.4	–	Dados para a temperatura de 40°C (ida).....	68
Tabela A.5	–	Dados para a temperatura de 50°C (ida).....	69
Tabela A.6	–	Dados para a temperatura de 60°C (ida).....	69
Tabela A.7	–	Dados para a temperatura de 70°C (ida).....	70
Tabela A.8	–	Dados para a temperatura de 80°C (ida).....	70
Tabela A.9	–	Dados para a temperatura de 85°C (ida).....	71
Tabela A.10	–	Dados para a temperatura de 85°C (volta).....	71
Tabela A.11	–	Dados para a temperatura de 80°C (volta).....	72
Tabela A.12	–	Dados para a temperatura de 70°C (volta).....	72
Tabela A.13	–	Dados para a temperatura de 60°C (volta).....	73
Tabela A.14	–	Dados para a temperatura de 50°C (volta).....	73
Tabela A.15	–	Dados para a temperatura de 40°C (volta).....	74
Tabela A.16	–	Dados para a temperatura de 30°C (volta).....	74
Tabela A.17	–	Dados para a temperatura de 20°C (volta).....	75
Tabela A.18	–	Dados para a temperatura de 10°C (volta).....	75
Tabela A.19	–	Média dos valores de ida e volta para as equações de calibração.....	76
Tabela B.1	–	Temperaturas registradas na solução e no banho termostatizado em função do tempo.....	79

NOMENCLATURA

A	- Amplitude de vibração [m]
B_n	- Taxa de Nucleação [$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
C	- Concentração do sistema [kg/kg de água]
C^*	- Concentração de saturação na temperatura do sistema [kg/kg de água]
D_i	- Diâmetro médio da porção retida [mm]
D_+	- Diâmetro da peneira superior [mm]
D_-	- Diâmetro da peneira inferior [mm]
$\bar{D}_{st}$	- Diâmetro médio de Sauter [mm]
g	- Aceleração da gravidade
G	- Taxa de crescimento [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]
L_c	- Dimensão linear de referência [m]
L_{cf}	- Dimensão linear de referência do tamanho final do cristal [m]
L_s	- Dimensão linear de referência da semente [m]
m_c	- Massa de cristais [kg]
$\bar{m}_c$	- Massa unitária média do cristal [kg]
$\bar{m}_{cr}$	- Massa média de um cristal de sacarose retido na peneira i .
m_i	- Massa de cristal retida na peneira [kg]
m_s	- Massa de sementes [kg]
M_{acs}	- Massa de sementes de dimensão menor ou igual à dimensão de referência [kg]
M_c	- Massa total de cristais obtidos a cada amostragem [kg]
M_{cf}	- Massa final dos cristais produzidos [kg]
M_s	- Massa de sementes [kg]
N	- Número de sementes [-]
N_c	- Número de cristais presentes na solução
N°	- Número de núcleos [-]
PCC	- Planejamento Composto Central
S	- Coeficiente de supersaturação
t	- Tempo [h]

T	- Temperatura [°C]
T_{Banho}	- Temperatura do banho termostatizado [°C]
T_{BANHO}	- Temperatura do banho termostatizado [K]
T_{CRIST}	- Temperatura da solução dentro do cristalizador batelada [K]
$T_{termômetro}$	- Temperatura do termômetro padrão [°C]
$T_{termopar}$	- Temperatura do termopar acoplado ao cristalizador [°C]
T^*	- Temperatura de saturação [°C]
$x_{c,t}$	- Fração mássica de cristais retida em uma peneira
x_1	- Variável codificada do grau de supersaturação
x_2	- Variável codificada do adimensional de vibração
x_3	- Variável codificada do tempo de cristalização
ΔL_c	- Incremento de dimensão linear [m.10 ³]
Δx_i	- Fração mássica retida
y	- Produtividade de cristais [%]
$\hat{y}$	- Produtividade predita pelo modelo[%]

Letras gregas

α	- Coeficiente de ortogonalidade
ω	- Frequência angular [s ⁻¹]
Γ	- Adimensional de vibração
ν	- Velocidade do excêntrico [rpm]
λ_i	- Raiz característica i

RESUMO

Dados industriais de produção demonstram que atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o maior exportador de açúcar comercial, sendo esta *commodity* um importante elemento na balança comercial brasileira. Este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de cristalização da sacarose em um cristalizador de leito vibrado, no qual foi analisada a influência das seguintes variáveis: supersaturação, intensidade de vibração e tempo de operação através da execução de um planejamento de experimentos. O cristalizador no qual foram executados os experimentos possui formato tronco cônico, é encamisado, confeccionado em aço inoxidável e possui como sistema de vibração dois pratos perfurados separados por anéis de alumínio conectados ao eixo central do equipamento. A energia de vibração é proveniente de um motor elétrico em contato com o excêntrico que transfere a energia mecânica de vibração ao eixo do cristalizador, sendo a amplitude de vibração mensurada através de um tacômetro digital. Nos experimentos de cristalização transferiu-se para o cristalizador 280 mL de solução preparada com sacarose comercial e água deionizada em quantidades indicadas no planejamento de experimentos. No processo de cristalização, utilizou-se como sementes cristais de sacarose retidos em peneira de abertura Tyler 20 (0,841mm), estas foram adicionadas ao meio cristalizante dando início a cristalização. Ao findar do processo, os cristais foram separados da solução e foi analisada a produtividade percentual de sacarose relativa ao peso de sementes adicionadas, e determinou-se o tamanho médio dos cristais produzidos efetuando peneiramento do material, sendo estas as duas respostas analisadas. Mediante tratamento estatístico, obteve-se a condição operacional que maximizasse a produção e o tamanho médio dos cristais. De acordo com esta configuração de modelo, as respostas de produção e tamanho médio foram de 162,14 % e 1,466 mm. Os resultados obtidos em testes realizados em triplicata foram de 163,12 % para produtividade e 1,481 mm para o tamanho médio do cristal. Nesta condição operacional otimizada, foi estudado o crescimento dos cristais durante o processo de cristalização com metodologia semelhante à utilizada em Pereira (1997), onde os resultados alcançados demonstraram-se superiores aos reportados. Comparando as condições operacionais, a diferença entre os valores sugere que esta variação foi proporcionada pela alta população de sementes utilizada e pela determinação da condição operacional de resposta máxima mediante o tratamento estatístico.

PALAVRAS-CHAVE: Cristalização; Leito Vibrado; Sacarose.

ABSTRACT

Industrial production data shows that Brazil is currently the world's largest producer of cane sugar and the largest exporter of commercial sugar, which is an important element in Brazilian trade balance. This work aimed to study the sucrose crystallization in a vibrated bed crystallizer, in which was analyzed the influence of the following variables: supersaturation, vibration intensity and operation time through the execution of a design of experiments. The crystallizer in which the experiments were performed has a steam conical shape, is jacketed, manufactured in stainless steel and has as a vibration system two perforated plates separated by aluminum rings connected to the central axis of the device. The vibration energy comes from an electric motor in contact with a cam that transfers the vibration mechanical energy to the crystallizer axis, the vibration intensity was measured by a digital tachometer. In crystallization experiments were transferred to the crystallizer 280 mL of sucrose solution, prepared with commercial sucrose and distilled water in amounts indicated in experiment planning. In the crystallization process, it was used as seeds, sucrose crystals retained on sieve opening of Tyler 20 (0.841 mm), they were added in the crystallizing initiating crystallization. At the end of the process the crystals were separated from the solution and was analyzed the sucrose percentage productivity on the weight of the added seed, it was determined the average size of the crystals by sieving the material. Through statistical analysis, it was obtained the operating condition which maximizes the productivity and average crystal size, according to this configuration, the responses of production and average size were 162.14% and 1,466 mm. The results obtained in tests performed in triplicate were 163.12% for productivity and 1,481 mm for the average crystal size. In this optimal condition, the crystals growth during the crystallization process was studied in a similar process, employed in Pereira (1997), where the results obtained proved to be superior to the author. Comparing the operating conditions, the difference between the values suggests that this variation was provided by the high population of seeds and for determining the maximum operating conditional through the statistical analysis.

KEY-WORDS: Crystallization; Vibrated Bed; Sucrose.

1 – INTRODUÇÃO

A cristalização é uma operação unitária de purificação e de concentração, em condições corretas de operação, mostra-se em um atrativo método na obtenção de um produto sólido puro a partir de uma solução concentrada impura, sendo uma técnica amplamente utilizada no processo de separação sólido líquido (SILVA, 2010).

No mercado mundial de açúcar, o Brasil se destaca por possuir baixo custo de produção, proveniente de sua alta produtividade agrícola e industrial, possuindo a condição de interferir na formação de preços no mercado internacional, na medida em que controlar o volume exportado pela alternância do destino da cana-de-açúcar à produção de açúcar ou de álcool (MANTELATTO, 2003).

Dos trabalhos em cristalização já realizados na Universidade Federal de Uberlândia, o estudo da influência da vibração no processo de cristalização teve início com Veras & Finzer (1992), no qual os autores propuseram-se a comparar a cristalização de sacarose em um sistema vibrado-agitado e outro agitado. Os resultados indicaram que o sistema vibrado-agitado possibilitou a utilização de uma menor velocidade de agitação do meio, que proporcionou menor possibilidade de quebra cristalina. Para esta configuração, foram obtidos 12% a mais de cristais maiores que 0,6 vezes o tamanho teórico (cristal sem nucleação) em comparação ao sistema apenas agitado, demonstrando assim o favorecimento da vibração no processo de cristalização.

Em continuação ao estudo, no ano seguinte, Veras & Finzer (1993) desenvolveram o cristalizador de leito vibro-jorrado, no qual a vibração do aparelho foi promovida por um eixo que recebia o movimento de um sistema vibração, o eixo foi conectado a uma membrana flexível disposta ao fundo do cristalizador. Com esta configuração, foi possível variar a amplitude e frequência de vibração do meio.

Estudando a cristalização de sacarose em leito vibrado, Pereira (1997) realizou estudos com soluções alcóolicas em diferentes concentrações com o intuito de desenvolver uma melhor metodologia de separação dos cristais da solução de cristalização com a menor variação de massa destes. Além disso, o autor executou ensaios de cristalização em um cristalizador vibro jorrado constituído de uma parte cilíndrica e outra cônica, estes realizados em diferentes temperaturas e faixas de resfriamento. Em um destes experimentos analisou-se a cinética de cristalização, onde foram observadas diferentes taxas de crescimento linear

para partículas de tamanhos distintos, cristais com maior dimensão linear cresceram a maiores taxas.

Pereira (1999) estudou a otimização operacional de um cristalizador leito vibrado jorrado. Em ensaios de cristalização, a autora verificou que o crescimento cristalino variou com a massa de sementes adicionadas à solução. Foram definidos os parâmetros vibracionais e as massas de sementes ótimas no crescimento dos cristais. Neste estudo, a relação encontrada entre a massa de sementes e o volume de solução para a duplicação da massa de cristais situou-se entre 17 e 33 kg.m⁻³.

Em outro trabalho desenvolvido em cristalização na Faculdade de Engenharia Química da UFU, Bessa (2001) comparou o tipo de agitação na cristalização de ácido cítrico em dois cristalizadores, no qual o primeiro possuiu sistema de agitação por paleta rotativa, e o outro aparelho por discos perfurados. Nos resultados, Bessa (2001) observou que o cristalizador dotado de discos perfurados apresentou resultados de crescimento cristalino 20% superiores em comparação ao sistema de pás rotativas. O sistema vibrado, ainda proporcionou crescimento mais uniforme durante a cristalização e menor dano à superfície dos cristais.

Com o intuito de dar continuidade ao estudo do processo de cristalização e contribuir para o maior conhecimento desta operação unitária, esta pesquisa teve como **Objetivo Geral** estudar o processo de cristalização da sacarose em leito vibrado operando com número elevado de sementes, mediante as respostas de produtividade percentual de cristais produzidos e do diâmetro médio de Sauter.

Os **Objetivos Específicos** desta pesquisa foram: análise da influência das variáveis supersaturação, intensidade de vibração e tempo de operação no processo de cristalização; obtenção da condição operacional que maximize a produtividade e o tamanho médio do cristal de sacarose, operando com alto número de sementes a temperatura de 343,2 K e análise do crescimento cristalino, comparando com os resultados obtidos por Pereira (1997) no qual utilizou-se metodologia semelhante em um aparelho com configurações de montagens distintas.

Na Seção 2 foi realizada a revisão bibliográfica deste trabalho, na qual se destacou o importante papel do Brasil como produtor de sacarose, as características físico-químicas deste produto bem como suas implicações industriais. Neste capítulo também foram abordados princípios teóricos do processo de cristalização, suas etapas e características dos cristalizadores. Discorreu-se ainda sobre a vibração aplicada à cristalização e estudos

recentes nos quais se utilizou o mesmo meio de cristalização ou o mesmo equipamento com metodologia semelhante.

Na Seção 3 foram apresentados a metodologia executada neste estudo e os equipamentos utilizados nos experimentos de cristalização. Neste capítulo foram também destacados os testes realizados previamente aos experimentos e características da solução de lavagem dos cristais. Os resultados obtidos nos ensaios de cristalização, bem como a análise destes foram discutidos na Seção 4.

Por fim, foi apresentada a conclusão deste estudo e os principais resultados observados em comparação a trabalhos anteriores. Sugestões para futuras pesquisas de cristalização de sacarose em leite vibrado são ainda apresentadas neste capítulo.

No Apêndice A foi apresentado o procedimento experimental e os dados experimentais para calibração do termopar do banho termostaticado e do cristalizador batelada. A taxa de resfriamento da solução através do banho termostaticado foi apresentada no Apêndice B com seus ajustes de temperatura em função do tempo para o banho e o cristalizador.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A sacarose

A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) também conhecida como açúcar comercial, é amplamente estudada em pesquisas voltadas para alimentos, pois desempenha um importante papel como ingrediente e conservante em várias formulações e processos tecnológicos (QUINTAS *et al.*, 2005).

A molécula de sacarose possui massa molecular de $342,30 \text{ kg.kmol}^{-1}$, densidade de 1574 kg.m^{-3} a 30°C , ponto de fusão a $458,15\text{-}459,15 \text{ K}$. Sua constituição é resultado da ligação de α -D-glicose com a β -D-frutose (PERRY, 1984). A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural das moléculas de glicose e frutose na formação da molécula de sacarose através da reação de condensação.

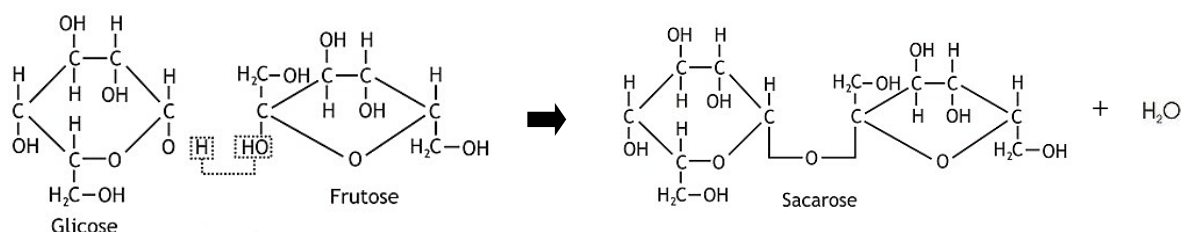


Figura 2.1 – Moléculas de glicose e frutose na formação da molécula de sacarose.

2.1.1 – Solubilidade da sacarose

Os dados de solubilidade da sacarose em água utilizados neste trabalho foram obtidos de Oetterer (2006). Tais valores são apresentados na Tabela 2.1, sendo T a temperatura [K] e S a solubilidade [kg/100 kg água].

Tabela 2.1 – Solubilidade de sacarose em água (OETTERER, 2006).

S (kg/100 kg água)	188,4	199,4	214,3	233,4	257	287,6	324,7	370,3	426,2
T (K)	283,2	293,2	303,2	313,2	323,2	333,2	343,2	353,2	363,2

Os dados foram ajustados matematicamente a fim de se obter a curva de solubilidade de sacarose, para este fim foi utilizado o programa *Statistica*, versão 7.1. A curva de

solubilidade pode ser visualizada na Figura 2.2, o coeficiente de correlação quadrático (R^2) alcançado foi de 0,999.

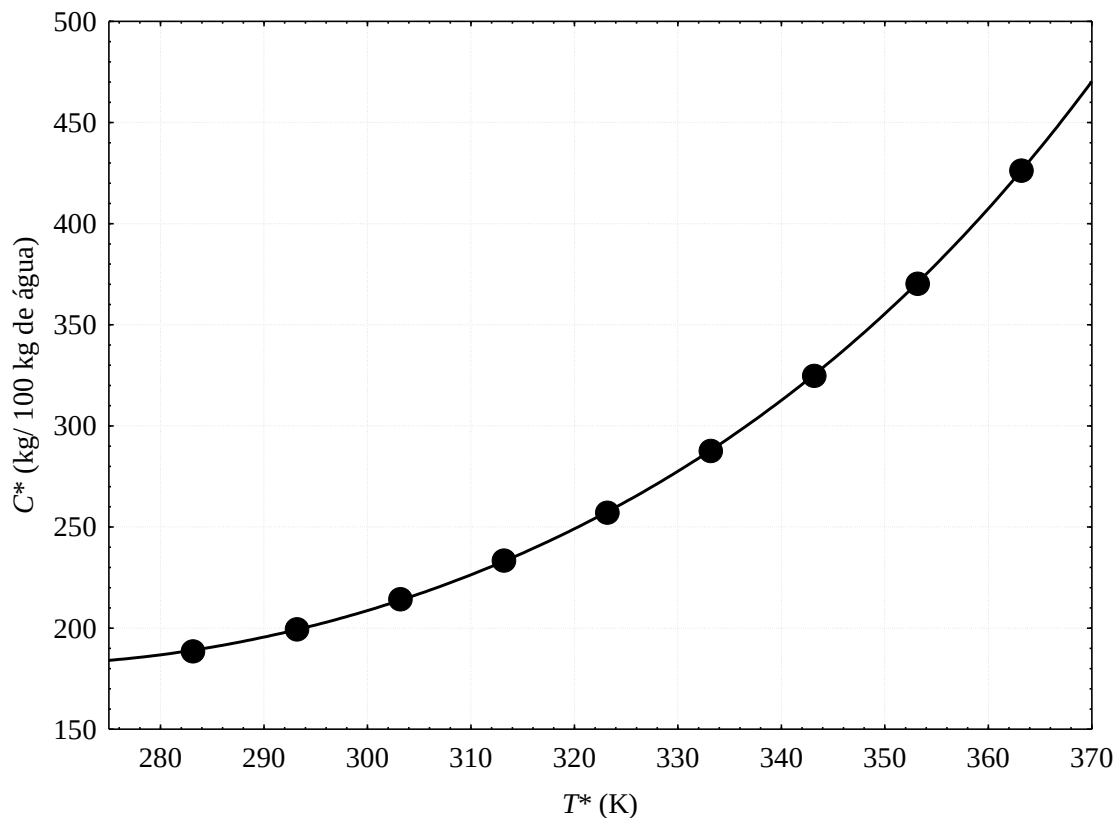


Figura 2.2 – Curva de solubilidade da sacarose em água.

O valor de C^* pode ser calculado através da Equação (2.1).

$$C^* = \exp\left(-121,46 + \frac{5111,38}{T^*} + 19,244 \cdot \ln(T^*)\right) \quad (2.1)$$

2.1.2 – Mercado brasileiro e mundial de sacarose

Commodities da agricultura tiveram um papel importante para o desenvolvimento econômico do Brasil desde a sua descoberta pelos portugueses, que naquele tempo já tinha a cana-de-açúcar como principal produto agrícola para exportação (GAUDER, GRAEFF-HÖNNINGER, CLAUPEIN, 2011). O Brasil é uma potência global no setor agrícola, uma posição que é resultado de uma larga escala de investimentos em tecnologia de plantio, rápido crescimento da demanda doméstica e global por alimentos e estoque de combustível. O país

possui abundância de terra e condições climáticas excepcionais que proporcionam condições de plantio com menor irrigação (ANDRADE, 2010).

Atualmente, o setor agrícola possui um forte papel na economia brasileira e um dos principais elementos deste setor é a cana-de-açúcar, que é diversamente empregada em uma extensa gama de produtos, como alimentos, bioeletricidade, combustível renovável e bioplásticos. De acordo com a Unica (2013), o Brasil é responsável por aproximadamente 25% da produção global, sendo detentor de 50% da exportação mundial na produção de açúcar comercial. Na última safra (2012/2013) foram produzidas 596 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Desse valor, metade foi destinada a produção de sacarose comercial, produzindo 38,2 milhões de toneladas de açúcar, sendo deste montante total 70,16% destinada à exportação.

Dados do relatório semestral da FAO (*Food and Agriculture Organization of United Nations*) mostram que a produção mundial de açúcar na safra 2012/2013 foi de 182,4 milhões de toneladas. O Brasil, maior produtor mundial de açúcar, segue acompanhado de China, Índia, México e Tailândia como principais produtores (FAO, 2014).

Andrade *et al.* (2010) salientam que em nosso país a cana-de-açúcar é cultivada em diversas regiões do país, com diferentes períodos de colheita nas regiões Nordeste e Sudeste, desta última, destaca-se o Estado de São Paulo responsável por mais da metade da produção nacional de cana-de-açúcar. A Figura 2.3 mostra as regiões no Brasil onde é cultivada a cana-de-açúcar, destaca-se ainda a grande distância das regiões produtoras das grandes florestas tropicais.

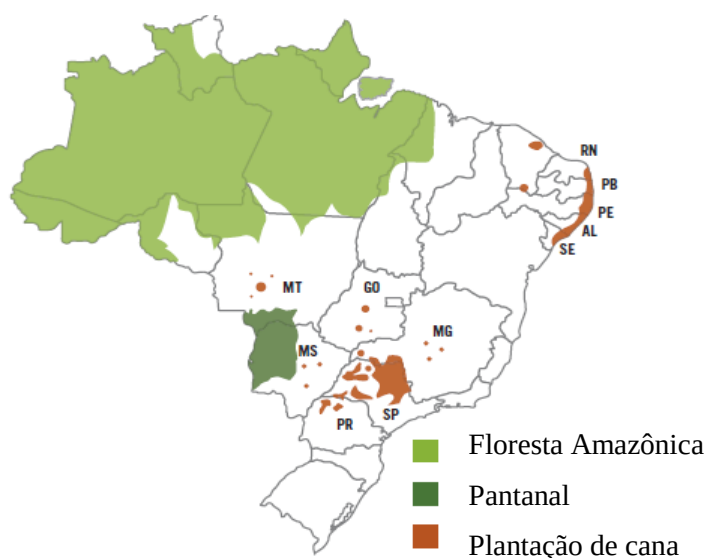


Figura 2.3 – Regiões brasileiras onde é cultivada a cana-de-açúcar (UNICA, 2013).

A variedade de produtos alimentícios que utilizam a sacarose como um de seus ingredientes é bem ampla. Esta gama de produtos utiliza os diversos tipos de açúcares disponíveis comercialmente. A Tabela 2.2 exemplifica as principais variedades disponíveis comercialmente, comentando sua característica e aplicabilidade.

Tabela 2.2 – Principais variedades disponíveis comercialmente no Brasil.

Tipo	Característica	Aplicação
Refinado amorfo	Possui granulometria fina e dissolução rápida	Fins domésticos, indústria de achocolatado, iogurtes e coberturas brancas
Refinado tipo glacê ou confeiteiro	Produto cristalino com grânulos finos	Indústria de Iogurte e bebidas
Refinado granulado	Produto com baixa umidade, sem adição de corantes e com granulometria homogênea	Indústria de bebidas claras e café solúvel. Seu principal mercado é o externo
Líquido	Produto com aspecto aquoso transparente e límpido	Indústria de refrigerante, iogurte e farmacêutica
Cristal	Cristais possuem maior dimensão e menor dissolução em água	Fins domésticos e industriais (chocolate, refrigerante e sorvete)
Mascavo	Apresenta maior teor de umidade, coloração castanha	Confecção de doces
Demerara ou bruto	Coloração escura	Indústria alimentícia, voltado para o mercado externo
Invertido	Aspecto aquoso, produzido a partir da sacarose, glicose e frutose. Possui alto grau de resistência a contaminação microbiológica	Utilizado em produtos aditivos, com microbiologia e temperatura controlada, além de frutas em calda, sorvete, etc.
Orgânico	Produção realizada sem aditivos químicos	Indústria alimentícia, voltado para o mercado externo

Fonte: (adaptado SILVA, 2013 e NEVES; BATALHA, 1997.)

2.2 – Processo produtivo do açúcar comercial

Desconsiderando as técnicas empregadas no plantio e colheita da cana-de-açúcar, o processo de produção tem início com a chegada da cana madura a indústria. Amostras do material são feitas a fim de se determinar a porcentagem em peso de sacarose, a porcentagem em peso de sólidos solúveis contidos no caldo (Brix), e a porcentagem de fibras presentes na cana, a fim de determinar a quantidade de açúcar por tonelada de cana (CASTRO, ANDRADE, 2007).

A etapa que precede a moagem segue com alimentação da cana à mesa inclinada, cuja função é controlar a quantidade de cana que entra na esteira. Após percorrer a mesa inclinada, a cana alimenta uma esteira metálica, que conduz à preparação da mesma para a moagem (MARQUES *et al.*, 2001).

A matéria-prima é nivelada na esteira, passa pelos aparelhos picador e desfibrador, onde é, respectivamente, picada e desfibrada. Os principais objetivos do preparo da cana são: aumentar a capacidade das moendas pelo aumento da densidade da massa de alimentação, romper a estrutura da cana, fazendo com que a extração do caldo pela moagem seja mais fácil e efetiva e produzir um bagaço em que a ação da embebição seja mais eficaz. Antes da extração do caldo, a cana ainda passa por um separador magnético a fim de que parafusos, porcas, lâminas e demais matérias metálicas sejam retirados e não danifiquem os rolos das moendas (PAYNE, 1990).

Para a operação de extração as moendas são dispostas em ternos, ou seja, por conjuntos de três cilindros, montados horizontalmente, sustentados nas extremidades por uma estrutura metálica chamada castelo. Para melhor desempenho operacional, utiliza-se de 3 a 7 ternos de três cilindros cada, operando em série, formando assim, o conjunto de moendas. Além do processo de extração do caldo pela utilização de moendas, difusores também são industrialmente empregados neste processo de separação sólido-líquido. O processo de difusão, assim conhecido, consiste na extração da sacarose contida nas células de cana-de-açúcar, através da lixiviação em contracorrente (REIN, 2007).

Após o processo de extração, o caldo é peneirado visando à remoção de impurezas insolúveis. Segue-se então o processo de clarificação do caldo, que varia conforme o tipo de açúcar produzido (MARQUES *et al.*, 2001).

No processo de clarificação é promovido o contato do caldo com gás sulfuroso (SO₂) com o objetivo de reduzir o valor do pH, diminuir a viscosidade do caldo e fornecer uma ação

inibidora na formação de cor proveniente da reação de açúcares redutores e aminoácidos. (CASTRO, ANDRADE, 2007).

Segue-se ao tratamento de caleação cujo objetivo é a reação com o sulfito e com o ácido fosfórico, formando sulfito e fosfato de cálcio, que são insolúveis em pH neutro e precipitam na decantação. A etapa tida como mais importante no processo de clarificação é a decantação, que visa purificar o caldo pela remoção de compostos coagulados por sedimentação, tal etapa tem grande significância para obtenção de um produto com boa coloração e baixo teor de impurezas (PAYNE, 1990).

Após a etapa de tratamento químico e decantação segue o processo de concentração do caldo através da passagem deste em evaporadores, com objetivo de produzir o xarope com concentração em torno de 60-70° Brix. Por motivos técnicos a concentração do caldo é realizada em duas etapas, a primeira em evaporadores de múltiplo efeito aquecidos a vapor, produzindo o xarope, sendo a quantidade de água removida nesta primeira etapa em torno de 80% em peso do caldo. A segunda etapa é realizada em evaporadores de simples efeito, aquecidos a vapor, denominados cozedores. Nesta segunda etapa de concentração, conhecida como cozimento, o caldo entra na forma de xarope e sai na forma de massa cozida, onde a sacarose presente já se encontra parcialmente cristalizada. A medida que os cristais se formam e aumentam, a supersaturação do licor-mãe diminui. Para manter a supersaturação, é preciso haver evaporação de água e alimentação de matéria açucarada (HUGOT, 1986).

O procedimento comumente utilizado no processo de cozimento dá-se pela concentração do xarope até a região metaestável e semeadura de micro cristais de sacarose previamente preparados em laboratório. Além do método de semeadura, existem outro dois métodos nomeados “método de espera” e “método de choque”, ambos pouco utilizados industrialmente (MARQUES *et al.*, 2001).

O processo de cristalização tem início na concentração do xarope nos evaporadores. Posteriormente, atingida a supersaturação, nos cozedores, são introduzidas as sementes nos equipamentos já alimentados com o licor. Nesta etapa é promovida a agitação da massa a fim de melhorar o processo de cristalização. Esta agitação possui grande importância na medida em que garante o crescimento individual dos cristais em tamanho, sua não realização poderia fazer com que a massa cozida se solidificasse. Este procedimento modifica constantemente as posições relativas de todas as partículas do licor-mãe e dos cristais, favorecendo a cristalização (HUGOT, 1969).

Por fim, a massa cozida obtida é resfriada e escoada nos equipamentos denominados cristalizadores. Apesar do nome, o processo de cristalização acontece nos cozedores, sendo apenas finalizado nos cristalizadores onde é promovido o crescimento final dos cristais obtidos (CASTRO, ANDRADE, 2007).

A massa cozida é centrifugada e os cristais de sacarose separados do mel. Os cristais são submetidos à lavagem com água para remoção do filme de mel aderido aos mesmos. Segue-se então ao processo de secagem e resfriamento em secadores rotativos, com a finalidade de evitar o empedramento. Por fim, o produto encontra-se pronto para ser comercializado, sendo ensacado ou deposto em silos (MARQUES *et al.*, 2001).

2.2.1 – Cristalizadores industriais

Operando de forma contínua ou batelada, os cristalizadores industriais têm ou não sistema de agitação da solução, possuem ou não controle da supersaturação, controle de circulação ou magma e ainda, serem classificados ou não, isto é, ser utilizado para a produção de um produto com tamanho selecionado através de uma classificação que ocorre no leito fluidizado dos cristais (MALAGONI, 2010).

A configuração mais simples de um cristalizador industrial é a do tipo tanque não agitado. Neste equipamento a solução aquecida é resfriada por convecção natural, processo que pode demorar vários dias. Neste sistema não há controle do tamanho dos cristais produzidos, os quais são geralmente irregulares. Com produtividade baixa, esta configuração pode ser econômica para pequenas produções devido ao baixo custo operacional e de manutenção (MULLIN, 2001).

Cristalizadores com sistema interno de agitação possuem maior custo operacional, mas os cristais produzidos possuem tamanhos mais uniformes, a produtividade é mais alta e seu tempo de operação para cada batelada é consideravelmente menor. Atualmente existem várias configurações e diferentes modelos de cristalizadores industriais, estes possuem características técnicas e configurações geométricas específicas na formulação de diversos produtos, dentre estes modelos destacam-se cristalizadores de tanque agitado com circulação externa usando um trocador de calor, tanque agitado com circulação interna com um tubo de arraste, cristalizador híbrido, cristalizador *Wuff-Bock*, cristalizador *Swenson-Walker* e cristalizadores do tipo tambor rotativo e modelos com discos resfriados (MULLIN, 2001).

2.3 – O processo de cristalização

A cristalização é considerada um método de baixo custo na produção de sólidos puros a partir de soluções impuras. Possui várias vantagens como fornecer um produto final com propriedades desejáveis dos cristais, como fácil manuseio, armazenamento e boa aparência (MULLIN, 2001). Este processo é um importante meio de separação e purificação de grande interesse para várias indústrias químicas e alimentícias.

Apesar do registro de plantas de cristalização centenárias, pesquisas independentes nesta área voltadas para operações unitárias específicas da engenharia química só foram estudadas a partir da década de 30 (SGUALDINO *et al.*, 1996). Basicamente esta operação unitária pode ser definida como a transferência de moléculas de um soluto dissolvidas em uma fase líquida para uma fase sólida.

Ocorrendo naturalmente ou industrialmente, o processo de cristalização é realizado nas indústrias em equipamentos denominados cristalizadores, tais equipamentos podem operar em modo contínuo ou batelada. Operando em modo contínuo, os custos de operação são minimizados, os cristais obtidos são classificados de forma mais uniforme e o processo de lavagem e filtração dos cristais torna-se mais efetivo (MULLIN, 2001). Nestes aparelhos, o processo de evaporação e resfriamento da solução é simultâneo e na continuidade do processo, incrustações na superfície de troca de calor são formadas, sendo necessária a interrupção da produção para limpeza (NÝVLT *et al.*, 2001).

Cristalizadores batelada têm sido amplamente usados em estudos de cristalização devido ao seu modo simples de operação e controle de variáveis (OUIAZZANE *et al.*, 2007). Possuindo construção mais simples, menores custos de manutenção, podendo operar em variadas quantidades de produção por batelada. Entretanto, devido à sua configuração, necessitam de maior mão de obra e maior área física quando comparados aos equipamentos que operam de modo contínuo (MALAGONI, 2010).

Das diversas variáveis possíveis de serem estudadas, Moraes (2007) e Bessa (2001) indicam que a supersaturação, temperatura de operação, intensidade de agitação e a população de sementes são parâmetros relevantes no estudo da cristalização operando em leito vibrado. Na Figura 2.4 é possível observar a existência de três regiões no diagrama de solubilidade-supersolubilidade. A curva de supersaturação divide duas das regiões e em alguns casos pode ser considerada uma faixa devido a sua difícil construção.

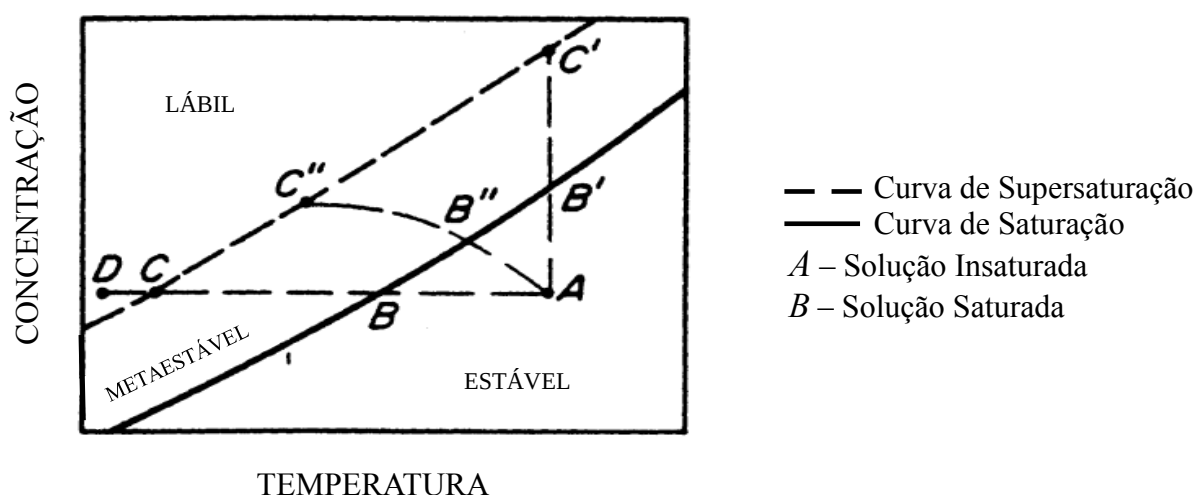


Figura 2.4 – Diagrama solubilidade-supersolubilidade (MULLIN, 2001; PEREIRA, 1999).

Na região estável a solução encontra-se insaturada, fato que impossibilita a ocorrência de cristalização. A região metaestável é localizada entre as curvas de supersaturação (supersolubilidade) e saturação (solubilidade), nela a ocorrência de nucleação é improvável, e os cristais presentes aumentam de tamanho. Na região lábil, também conhecida como região instável, a nucleação ocorre espontaneamente e os cristais existentes aumentam de tamanho no decorrer do processo (PEREIRA, 1999).

A linha $AB'C'$ na Figura 2.4 ilustra a passagem da solução da região estável para a região lábil mantendo a temperatura de operação constante. A linha ABC representa a passagem de uma região à outra mediante o processo de resfriamento mantendo-se a concentração constante, no ponto C a cristalização pode ser induzida através da agitação do meio. O processo comumente empregado é representado através da curva $AB''C''$ no qual simultaneamente ocorre o processo de resfriamento e evaporação da solução.

Supersaturação pode ser definida como o estado da solução no qual a quantidade de soluto dissolvido é maior à máxima concentração de dissolução em condições normais. Jenkins (1966) afirma que a região considerada metaestável para a cristalização da sacarose está no intervalo de coeficiente de supersaturação (S) de 1,00 a 1,20. Este parâmetro pode ser calculado através da Equação (2.2), na qual S representa o adimensional de supersaturação, C a concentração do sistema na temperatura de operação e C^* a concentração de saturação na temperatura do sistema, ambas as concentrações em kg/kg de água. Para o caso do valor de C ser igual a C^* , o valor de S corresponderá a 1, indicando que a solução encontra-se saturada.

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

O processo de cristalização possui duas etapas simultâneas fundamentais, a primeira é a separação de fase, ou geração de novos cristais, tal etapa é conhecida como nucleação, já a segunda parte do processo refere-se ao crescimento do cristal (SILVA, 2010). Fenômenos secundários existentes juntamente a estas duas etapas determinam a granulometria dos cristais, caracterizada pela dispersão de tamanho e seu valor médio obtido (MYERSON, 2002).

2.3.1 – Nucleação primária

O estudo de nucleação em soluções configura uma importante base no processo de cristalização, como por exemplo, na geração de cristais com pequenas dimensões, possuindo grande superfície específica ou ainda na síntese de cristais maiores, como na determinação de estruturas proteicas (TEIXEIRA, 2011).

O processo de nucleação pode ocorrer espontaneamente ou por indução artificial, estes dois modos são respectivamente denominados de nucleação primária homogênea e nucleação primária heterogênea. Para o tipo primário de nucleação homogênea não há necessidade de nenhum outro requisito além da supersaturação do meio. Esta fase da cristalização ocorre em sistemas com altos níveis de supersaturação, na região lábil, prevalecendo em soluções puras.

A nucleação primária heterogênea é realizada na presença de partículas finas de natureza igual ou distinta da solução mãe, ou em superfícies sólidas, como a parede do cristalizador. Este processo pode ocorrer na região lábil ou metaestável, e tem como mecanismo a recepção de moléculas na superfície da partícula, formando um heteronúcleo (PEREIRA, 1997).

Impurezas presentes na solução podem afetar ou aumentar a taxa de nucleação em uma solução. A velocidade que esta etapa da cristalização ocorre pode ser mensurada através da Equação (2.3), em que B_n representa a taxa de nucleação, N° o número de núcleos formados por unidade de volume de suspensão em função do tempo (PEREIRA, 1999).

$$B_n = \frac{dN^\circ}{dt} \quad (2.3)$$

2.3.2 – Nucleação secundária

Além da supersaturação da solução, na nucleação secundária é necessária a presença de cristais para realização do processo de cristalização. Nesta etapa, a nucleação ocorre na região intermediária e lábil e é induzida pelo atrito entre os cristais e o agitador ou a parede do cristalizador ou ainda entre os próprios cristais, este material oriundo dos choques constituirá núcleos homogêneos (PEREIRA, 1997).

A adição de sementes é amplamente utilizada no processo de cristalização industrial, inclusive na produção de sacarose. Para obtenção deste produto, industrialmente são adicionadas sementes de açúcar previamente trituradas por um período de 4 a 8 h, resultando em partículas de tamanho aproximado de 10^{-5} m. A formação de nucleação secundária é indesejável em várias cristalizações, especialmente tratando-se de sacarose, pois aumenta a extensão da distribuição granulométrica do cristal, significando em um produto fora de especificação ou com a possibilidade do produto aprestar propriedades insatisfatórias (OUIAZZANE *et al.*, 2007).

No estudo da nucleação secundária, três classificações são propostas a fim de melhor classificação desta etapa durante o processo de cristalização, as quais são: Nucleação secundária aparente, Nucleação na camada intermediária e Nucleação por contato. Estes mecanismos podem atuar simultaneamente, informações mais detalhadas sobre o assunto podem ser encontradas em Malagoni (2010) e Nývlt *et al.* (2001).

Nucleação secundária aparente: Introdução de cristais na solução que possuam microcristais aderidos aos mesmos. Durante o processo de cristalização estes microcristais desprendem-se da superfície aderida e atual como núcleos na formação de novos cristais.

Nucleação na camada intermediária: Núcleos são gerados na camada líquida ao redor da superfície do cristal.

Nucleação por contato: Novos núcleos são gerados por macroatrito ou macroabrasão, produzindo cristais finos.

2.3.3 – Crescimento do cristal

O processo de crescimento do cristal ocorre posteriormente após o processo de nucleação, nesta etapa, o crescimento cristalino é realizado através da difusão e integração,

ambos os processos ocorrem enquanto houver gradiente de concentração. A difusão é realizada pela passagem de moléculas do soluto na fase líquida da solução para as faces do cristal. Após esta etapa, as moléculas aloca-se na rede cristalina, processo denominado integração (JONES, 2002). A Figura 2.5 ilustra o processo de cristalização.

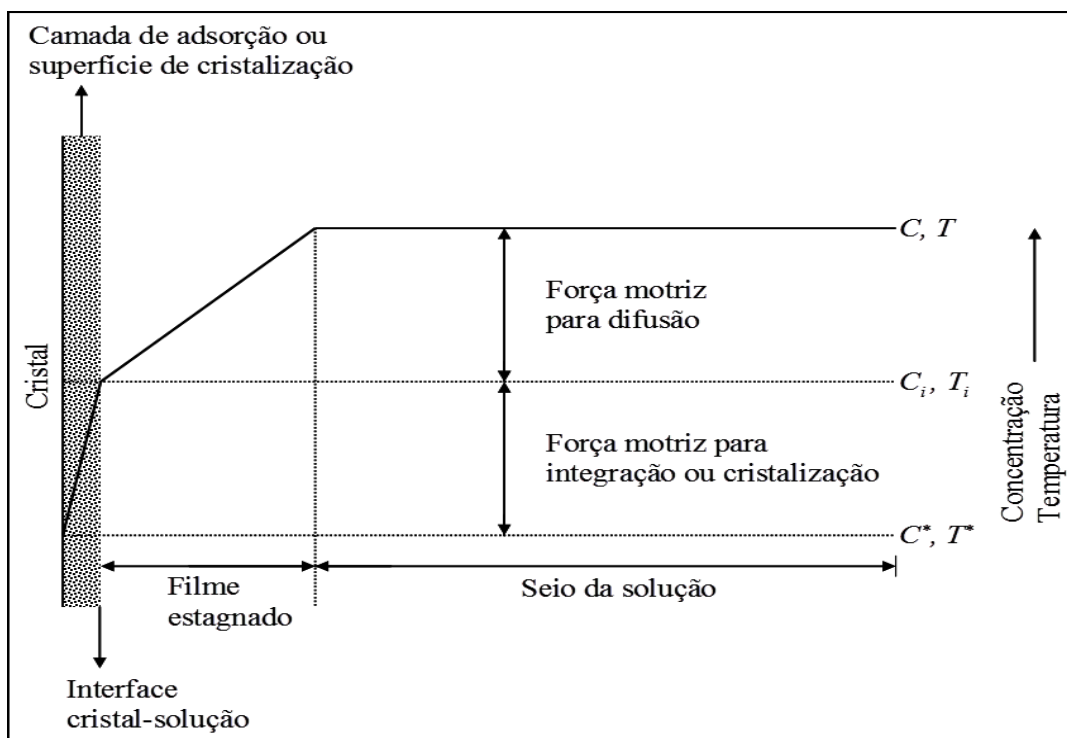


Figura 2.5 – Perfil de concentração e temperatura no crescimento de cristais (JONES, 2002 e NÝVLT *et al.*, 1985).

Na Figura 2.5, indica-se que as moléculas de soluto presente no seio da solução, por difusão alcançam a interface cristal-solução após passarem pelo filme estagnado que envolve o cristal, o processo de crescimento do cristal é na maioria das vezes um processo exotérmico, no qual a liberação do calor enquanto o soluto é adsorvido na superfície cristalina (MALAGONI, 2010).

O tamanho relativo das faces varia significativamente conforme as condições operatórias a que o cristal esteve sujeito durante a cristalização (FARIA, 2001). A conformação externa do cristal pode modificar-se durante o processo de cristalização, este fato é justificado pela diferente velocidade de crescimento de suas faces, fato que proporciona que a geometria final do cristal possa assumir formatação tipo placa, agulha, lâminas, dentre outras (MULLIN, 2001). Pereira (1999), afirma que o resfriamento rápido da solução causa em grande frequência o crescimento da face de um cristal em uma determinada direção,

favorecendo sua formatação para o tipo agulha. Em seu estudo Ouizzane *et al.* (2008) afirma que além de impureza, aditivos podem ser intencionalmente introduzidos na solução de cristalização a fim de modificar o hábito cristalino.

Os efeitos da variação de temperatura e supersaturação na cinética de crescimento são diferentes para cada face (AQUILANO *et al.*, 1990). Como consequência, até mesmo em soluções com alto grau de pureza é possível observar mudanças no hábito cristalino. O cristal de sacarose pertence à classe esfenoidal de um sistema monocíclico, que é caracterizado por duas dobras axiais de única simetria (MANTELATTO, 2005). A Figura 2.6 apresenta uma das formas de um cristal de sacarose.

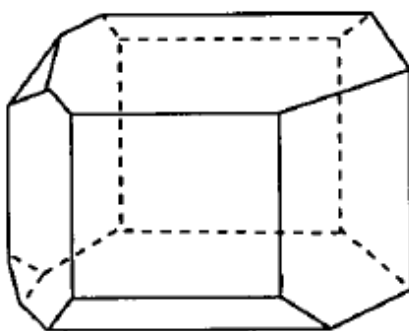


Figura 2.6 – Representação tridimensional da forma de um cristal de sacarose (FARIA, 2001; BUBNÍK; KADLEC, 1992).

Para melhor procedimento operacional, durante o crescimento do cristal o nível de supersaturação deve estar próximo ao limite superior da zona metaestável, região onde há maior deposição de sacarose no cristal, fazendo com que estes aumentem sua dimensão e diminuindo as condições para a formação de novos cristais.

A taxa de crescimento linear do cristal, G , pode ser definida conforme a Equação (2.4), no qual L_c representa a dimensão linear de referência do cristal (MULLIN, 2001).

$$G = \frac{dL_c}{dt} \quad (2.4)$$

O cristalizador contínuo MSMPR (*Mixed Suspension – Mixed Product Removal*) apresenta em seu conceito a distribuição uniforme de partículas na suspensão, sem ocorrência

de efeito de classificação no leito de partículas. Com base neste aparelho, em 1929 McCabe estabelece uma base de cálculo chamada DGC (Distribuição Granulométrica dos Cristais), na qual assumiu-se a supersaturação uniforme no interior do cristalizador, uniformidade na velocidade relativa da solução para as partículas, formato invariável dos cristais, inexistência de nucleação e taxa de crescimento independente do tamanho do cristal, esta última consideração conhecida como Lei de ΔL de McCabe, representada na Equação (2.5) (PEREIRA, 1997).

$$M_{cf} = \int_0^{M_s} \left(1 + \frac{\Delta L_c}{L_s} \right)^3 dM_{acs} \quad (2.5)$$

sendo: M_{acs} a massa de sementes de dimensão linear menor ou igual à L_s , dimensão linear da semente, e M_{cf} a massa final dos cristais produzidos. ΔL_c é calculado através da Equação (2.6), em que L_{cf} representa a dimensão linear final dos cristais obtidos.

$$\Delta L_c = L_{cf} - L_s \quad (2.6)$$

A Equação (2.5) representa a contribuição das frações granulométricas na obtenção da massa total de cristais, considerando que estas crescem linearmente, deste modo existe um único valor de ΔL_c que represente esta equação para uma massa total final de cristais M_{cf} . Para este estudo, no qual as sementes possuem tamanho uniforme, a Equação (2.5) pode ser representada de acordo com a Equação (2.7), em que M_s representa a massa de sementes introduzidas no cristalizador.

$$M_{cf} = \left(1 + \frac{\Delta L_c}{L_s} \right)^3 M_s \quad (2.7)$$

2.4 – Vibração aplicada no processo de cristalização

Possuindo grande aplicação industrial, a vibração mecânica é frequentemente utilizada no escoamento de matérias granulares, carga e descarga de silos, separação de materiais granulares e mistura de sólidos (FINZER, 1989).

Segundo Teixeira (2011), a vibração é tida como um eficiente mecanismo para o transporte de soluto na etapa da cristalização, sendo assim, um importante fator no controle de padronização do tamanho dos cristais. O agente excitador externo no leito vibro jorrado operando em fase líquida transfere diretamente às partículas energia vibracional, esta energia pode ser também transferida à fase líquida que exerce uma força resistiva sobre as partículas do leito (PEREIRA, 1999).

Em seu estudo da influência da vibração sobre a operação unitária de cristalização, Fedyushkin *et al.* (2005) obteve resultados via técnica gráfica de sombra a laser em um cristalizador com sistema de agitação formado por um disco operando com vibrações verticais de pequena amplitude. Em sua análise, conclui-se que a espessura da camada limite da interface-sólido líquido teve seu valor significativamente reduzido, modificando assim os gradientes de concentração, temperatura e taxa de crescimento do cristal.

A intensidade vibracional pode ser mensurada através do adimensional de vibração Γ , que é calculado através da Equação (2.8), esta é obtida pela razão entre o módulo da máxima aceleração vibracional e a aceleração da gravidade (SFREDO, 2006).

$$\Gamma = \frac{\text{Max}|-A\omega^2 \text{sen}(\omega t)|}{g} \quad (2.8)$$

sendo: A e ω são respectivamente, a amplitude de vibração (m) e a frequência angular de vibração (s^{-1}) do agente excitador externo que promove a vibração no leito, e g representa a aceleração da gravidade no local. A Equação (2.8) pode ser escrita de modo simplificado, como mostra a Equação (2.9).

$$\Gamma = \frac{A\omega^2}{g} \quad (2.9)$$

Em leitos vibrados sem percolação de ar, para $\Gamma < 1$ ocorre compactação do leito devido ao não escoamento, para $\Gamma > 1$ o regime de operação é denominado leito vibrado. (SFREDO, 2006).

Com o intuito de melhor compreender a influência da vibração no processo de cristalização, pesquisas foram iniciadas na Faculdade Federal de Uberlândia no início da década de 90, no qual o primeiro trabalho publicado foi realizado por Veras & Finzer (1992).

Neste estudo, os pesquisadores compararam dois processos de cristalização submetidos a dois diferentes modos: solução agitada através de hélices de três pás e agitação da solução via agitação de hélice em velocidade 60% menor, mas com a introdução da vibração do meio através do posicionamento do cristalizador sobre um vibrador.

Os resultados indicaram que no sistema agitado-vibrado a geração foi 12% superior de cristais que possuíam no mínimo 0,6 vezes o tamanho teórico, isto é, sem nucleação, comparado ao sistema em que houve somente agitação do meio por hélices. No ano seguinte, os mesmos pesquisadores iniciaram estudos com sistema de vibração através de uma membrana situada na parte inferior do cristalizador, esta membrana foi conectada a um eixo acoplado a um sistema de vibração no qual foi possível variar a frequência e amplitude vibracional.

2.5 – Estudos recentes do processo de cristalização

Diversos estudos e trabalhos científicos têm sido realizados nos últimos anos no processo de cristalização utilizando diferentes produtos em variadas aplicações. São comentados a seguir cinco dos vários trabalhos desenvolvidos na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) que contribuíram no desenvolvimento de conhecimento a respeito desta operação unitária, e que foram importantes na formulação desta dissertação, que visa dar continuidade à pesquisa de cristalização.

2.5.1 – Cristalização de sacarose em leito vibro-jorrado

Em seu estudo, Pereira (1997) analisa o desempenho de um cristalizador constituído de uma parte cilíndrica e uma parte cônica, com sistema de agitação realizado por discos perfurados. Após realizar ensaios de dinâmica de desempenho do cristalizador, utilizando resina catiônica dispersa em solução aquosa, o autor se propôs a examinar diferentes técnicas de separação dos cristais da solução. Em testes realizados com soluções alcoólicas em diferentes concentrações, foram observados melhores resultados de separação dos cristais com lavagem em solução alcoólica a 75%, e em seguida, com segunda lavagem utilizando solução a 96%.

Ensaio de cristalização foram realizados no cristalizador leite vibro-jorrado e os resultados obtidos foram analisados através de amostras retiradas durante o processo de cristalização. Observou-se maior taxa de crescimento de cristais sob operação à maior temperatura, e que, menores taxas de resfriamento da suspensão seguidas de um grau de agitação atuam no sentido de minimizar a taxa de geração de novos núcleos no sistema.

2.5.2 – Otimização operacional da cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado

Pereira (1999) estudou a otimização operação do processo de cristalização de sacarose em um cristalizador de leite vibro jorrado, em seu sistema de vibração, este aparelho possuía cinco discos perfurados acoplados ao eixo vibratório. A autora realizou ensaios de comportamento dinâmico de partículas com resina catiônica em um meio formado por água ou solução aquosa de glicerol, os quais demonstraram ação classificatória de tamanhos, com ascensão preferencial de partículas pequenas.

Em experimentos de cristalização, verificou-se que o crescimento dos cristais variou com a massa de sementes adicionadas à solução. Com os resultados obtidos experimentalmente, calculou-se que para ocorrer à duplicação da massa de cristais, a relação entre a massa de sementes e o volume de solução situou-se entre 17 e 33 kg.m⁻³.

2.5.3 – Otimização operacional na cristalização de ácido cítrico

No estudo desenvolvido por Moraes (2007), o processo de cristalização batelada foi estudado em experimentos que analisaram a influência de três variáveis através de superfícies de resposta, as quais são: grau de supersaturação, número de partículas na semeadura, e velocidade de agitação do meio. Nesta análise procurou obter-se a condição de operação que proporcionasse a máxima produção de ácido cítrico proveniente de suco de limão, isto é, maximizasse a relação de massa de sementes introduzidas ao cristalizador pela massa de cristais obtida ao final do processo.

Na análise de resultados, concluiu-se maior influência exercida pela supersaturação e velocidade de agitação, existindo ainda grande interação entre estas duas variáveis. A resposta otimizada exigia nível alto de supersaturação, intensidade de agitação em nível intermediário e número reduzido de sementes introduzidas.

O autor ainda realizou estudo cinético de crescimento dos cristais durante o processo de cristalização, tal análise foi realizada através da quantificação da massa e dimensão dos cristais. Os valores obtidos revelam que o aumento médio da massa dos cristais foi de $1,35 \times 10^{-6}$ kg, e o aumento médio das dimensões do cristal foi de $0,48 \times 10^{-3}$ m em um processo de cristalização com duração de 2,5 h.

2.5.4 – Cristalização do ácido cítrico usando suco de limão Tahiti

Em seu trabalho, Malagoni (2010) estudou a cristalização do ácido cítrico usando o suco de limão Tahiti em condição otimizada de operação, quantificando dados de extração, centrifugação, rendimento das reações de precipitação e recuperação. Neste estudo, o pesquisador fez uso de um Planejamento Composto Central (PCC) avaliando em um cristizador tronco-cônico as seguintes variáveis: número adimensional de vibração (Γ), supersaturação (S) e número de sementes (N). Durante os ensaios de cristalização, a temperatura de operação utilizada foi de 55°C.

Como resposta, foi analisada a massa de cristais obtida em função da massa de sementes introduzidas. Fazendo uso do nível p estipulado em 10% conclui-se que na faixa de estudo adotada, somente a variável número adimensional de vibração foi significativa. Na condição operacional otimizada a configuração que apresentou melhor resultado teve níveis de agitação baixos, e níveis de supersaturação e semeadura intermediários. Também concluiu-se que na faixa de estudo aplicada (população entre 100 e 900 sementes) o aumento do número de sementes ocasionou uma diminuição do valor da dimensão característica e um consequente decréscimo da massa do cristal.

Os dados obtidos em cinética de cristalização mostraram que após duas horas de operação, a dimensão característica dos cristais aumentou 49,5%, e o acréscimo a massa destes foi de 242,9% em relação ao peso das sementes.

2.5.5 – Produtividade no processo de cristalização do ácido cítrico

Em seu estudo, Teixeira (2011) analisou a cristalização do ácido cítrico em leite vibrado, operando em fase densa, isto é, com número elevado de sementes. O pesquisador também fez uso de um planejamento de experimentos (PCC) no qual utilizou as seguintes

variáveis: grau de supersaturação (S), intensidade de vibração do meio (Γ) e tempo de cristalização (t).

Foi avaliada como resposta a produtividade alcançada nos experimentos. Fazendo uso do nível de significância p estipulado em 15%, foi concluído que para a faixa operacional analisada, as três variáveis em questão são significativas e não devem ser analisadas separadamente, pois as mesmas têm grande interação influenciando a resposta final.

Como resposta otimizada, obteve-se que a maximização da produtividade é alcançada com nível máximo de supersaturação, nível mínimo de vibração e alto tempo de operação. O valor encontrado nesta condição foi de 164,7% em percentual mássico.

Foi realizado ainda testes de simulação de cristalizadores em série, que demonstraram-se eficientes na produção de cristais com maior dimensão. Realizados com sementes de ácido cítrico comercial, com o mesmo diâmetro final dos testes do planejamento na condição de resposta máxima, mantendo as demais variáveis constantes, o resultado de aumento percentual mássico obtido foi de 166,9%.

No Capítulo 3 descreve-se a metodologia realizada experimentalmente nos ensaios de cristalização, as características técnicas da instrumentação utilizada, descrição do planejamento de experimentos obedecida e a metodologia empregada na análise de crescimento cristalino.

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Reagentes e unidade experimental

A Tabela 3.1 apresenta os compostos químicos utilizados neste trabalho, assim como o fabricante dos mesmos.

Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas no procedimento experimental.

Reagente	Fabricante
Açúcar cristal	Caeté LTDA
Água deionizada	Gehaka CG-200
Etanol	Cinética LTDA, pureza = 99,5%

Açúcar cristal e a água deionizada foram utilizados na preparação das soluções de cristalização dos experimentos. O valor de cada reagente obedeceu ao planejamento experimental. As soluções alcóolicas em duas concentrações diferentes foram utilizadas no processo de separação dos cristais, tal processo é descrito no Item 3.2.3.

Os equipamentos utilizados nos experimentos estão dispostos no Laboratório de Cristalização da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), na Figura 3.1 visualiza-se os equipamentos utilizados nos ensaios.

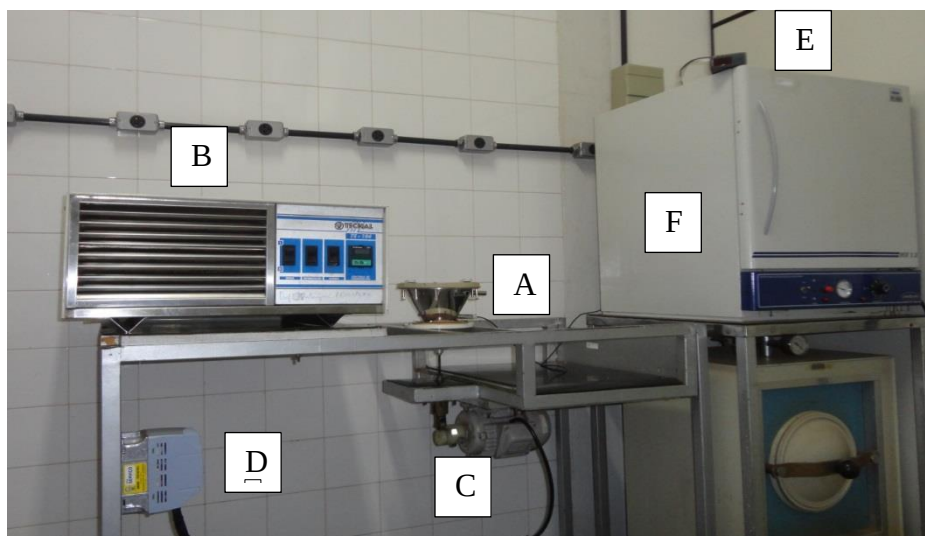


Figura 3.1 – Unidade experimental do Laboratório de Cristalização FEQUI-UFU.

Os equipamentos identificados na Figura 3.1 são: A – cristalizador vibro jorrado; B – banho termostatzado; C – motor elétrico; D – inversor de frequência; E – indicador de temperatura da solução no interior do cristalizador; F – Estufa.

O cristalizador de leito vibrado foi confeccionado em aço inoxidável, encamisado internamente, possui formato tronco-cônico e sua seção cônica tem angulação de 65° com a horizontal, seu diâmetro superior e inferior possuem respectivamente 0,155 m e 0,064 m. Em sua parte inferior, o equipamento foi vedado por uma membrana flexível de borracha sintética, própria para o processamento de alimentos.

A energia transmitida ao leito foi gerada pelo motor de corrente alternada (WEG, 0,75 CV), este teve sua velocidade controlada através do inversor de frequência (WEG, modelo CFW-08). Os equipamentos responsáveis pela transmissão da energia mecânica ao leito são visualizados na Figura 3.2, os quais são: eixo vibratório (A) e excêntrico (B).



Figura 3.2 – Equipamentos do sistema de agitação: eixo vibratório (A) e excêntrico (B).

3.1.1 – Sistema de vedação do cristalizador

Durante o processo de cristalização da sacarose, a temperatura do meio manteve-se constante devido ao sistema no topo do cristalizador, que impediu a troca de calor da solução com o meio externo e também devido ao fato do cristalizador ser encamisado. A vedação do aparelho foi realizada usando uma tampa cilíndrica de acrílico que foi parafusada ao cristalizador, o que impediu a saída de vapor de água do sistema, portando, durante a cristalização a supersaturação da solução variava somente por causa do transporte de moléculas de sacarose para os cristais e não pela evaporação de água da solução.

Possuindo o mesmo diâmetro que a seção superior do equipamento, a tampa possui dois pontos de amostragem, os quais também foram utilizados para introdução das sementes. Este sistema é visualizado na Figura 3.3, na qual é visto o anel de vedação entre o aparelho de cristalização e a tampa de acrílico. Na imagem as letras A, B e C apresentam respectivamente a tampa de vedação, o cristalizador e o termopar no qual foi medida a temperatura da solução.

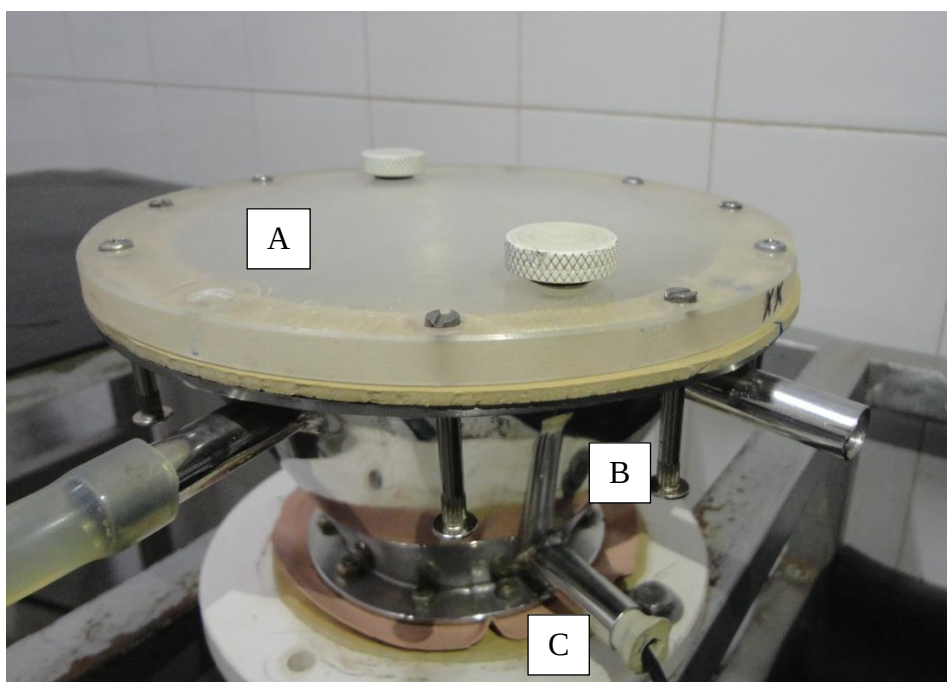


Figura 3.3 – Sistema de vedação do cristalizador.

3.1.2 – Sistema de agitação

O sistema de agitação da solução do cristalizador é realizado por meio de pratos perfurados fixados ao eixo central do equipamento. Na Figura 3.4, nota-se que o sistema foi

constituído de dois discos perfurados feitos de aço inoxidável, uma presilha e três anéis de alumínio. O disco de maior dimensão possui 0,08 m de diâmetro, e é perfurado por 40 furos circulares de $5,0 \times 10^{-3}$ m cada. Já o disco de menor dimensão, possui 0,06 m de diâmetro, e possui 16 furos circulares de $5,0 \times 10^{-3}$ m.

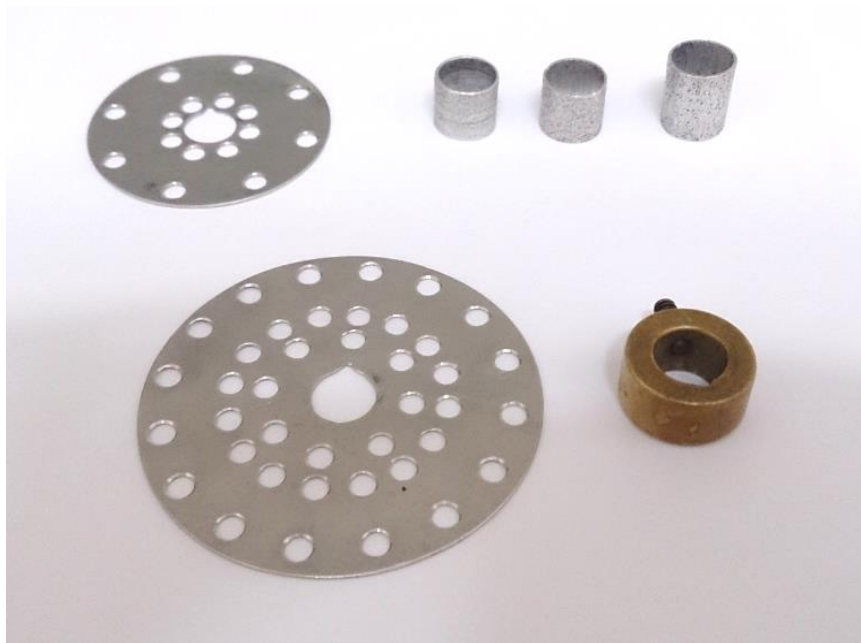


Figura 3.4 – Sistema de agitação tipo pratos perfurados, peças separadas.

Os anéis que promoveram a separação dos pratos foram confeccionados em alumínio, com formato cilíndrico, possuindo diâmetro interno de 0,013 m. Dois dos três anéis utilizados têm as mesmas dimensões, possuindo 0,015 m de comprimento, o outro anel possui comprimento de 0,020 m. A presilha que é utilizada para fixar todo o sistema de agitação possui 0,13 m de altura e 0,013 m de diâmetro interno.

A ordem obedecida para a montagem do sistema de agitação foi a mesma em todos os experimentos. Colocou-se um dos anéis de alumínio de menor comprimento e em seguida o disco de menor diâmetro, a separação entre os discos de menor e maior diâmetro foi realizada pelo anel de maior comprimento e a separação do disco de maior diâmetro e a presilha foi através do outro anel de alumínio de menor comprimento. Portanto, a distância entre dois discos é de 0,020 m e do disco inferior à membrana de vedação é de 0,015 m.

Na Figura 3.5 é visualizado o interior do cristalizador tronco cônico com o sistema de pratos montado. Demais dimensões e especificações do cristalizador são encontradas em Malagoni (2010), Teixeira *et al.* (2012a) e Teixeira *et al.* (2012b).



Figura 3.5 – Sistema de agitação da solução no cristalizador batelada.

3.1.3 – Frequência de vibração e amplitude

A quantificação da frequência de vibração foi realizada através de um tacômetro digital (Shimpo, modelo DT-205B) com faixa de leitura de 6-30.000 rpm. O equipamento foi posicionado horizontalmente entre 0,3 e 0,6 m da fita refletiva afixada na lateral do excêntrico. Na Figura 3.6, visualiza-se a fita reflexiva (A) afixada no excêntrico.

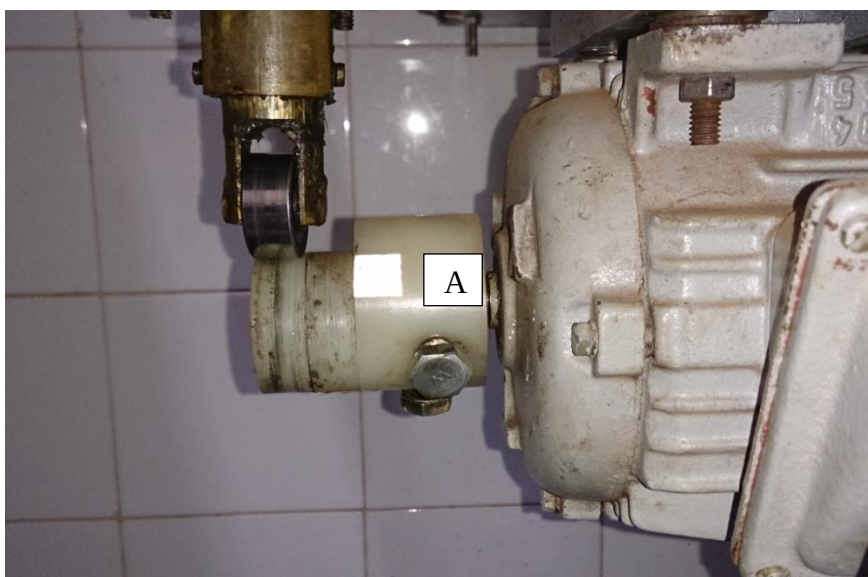


Figura 3.6 – Fita reflexiva (A) utilizada na medição da velocidade de rotação do excêntrico.

O aparelho forneceu a velocidade de rotação do excêntrico em rotações por minuto (rpm), esta velocidade pôde ser variada através do inversor de frequência ligado ao motor elétrico.

A Equação (2.9) descrita no Item 2.4 mostra a maneira na qual foi mensurada a intensidade de vibração do cristizador batelada. Esta equação relaciona a amplitude de vibração (m) e a frequência angular de vibração (s^{-1}) do agente excitador externo que promove a vibração no leito, representadas respectivamente por A e ω . O valor de frequência angular foi determinado através da Equação (3.1), em que ν representa a velocidade do excêntrico em rpm fornecida pelo tacômetro digital.

$$\omega = \nu \cdot \frac{2\pi}{60} \quad (3.1)$$

A amplitude de vibração A utilizada nos ensaios experimentais foi de $4,85 \times 10^{-3}$ m, mesmo valor utilizado e calculado por Teixeira *et al.* (2012a), o autor verificou este valor através da quantificação do movimento vertical do eixo, com medição desde o estado de repouso até o valor de máximo deslocamento através de um paquímetro digital (Starrett, nº 727).

3.2 – Testes preliminares

Previamente a realização dos experimentos de cristalização, testes foram realizados a fim de determinar o intervalo no qual a agitação do meio mostrava-se viável aos testes, a população de sementes utilizada e a escolha e preparação da solução de lavagem dos cristais. Estas três análises são comentadas nos tópicos a seguir, seus resultados são apresentados na Seção 4.1.

3.2.1 – Faixa de operação da intensidade de vibração

A faixa operacional na qual o sistema de vibração consegue fornecer movimentação adequada ao cristal da solução foi determinada através de um teste realizado com solução de saturada de sacarose a 343,2 K, temperatura na qual os ensaios de cristalização foram realizados. Esta, preparada em banho-maria foi transferida ao cristizador com o auxílio de

uma proveta previamente aquecida, o volume de solução transferido foi de 280 mL. O aparelho foi previamente montado e aquecido.

Após a estabilização da temperatura no cristalizador, 12 g de sementes foram introduzidas na solução e o sistema de vibração foi acionado. A seleção da velocidade de rotação do excêntrico foi realizada por um tacômetro digital (Shimpo, modelo DT-205B). Operando em menores velocidades, os cristais dirigiram-se ao fundo do aparelho e a frequência de vibração foi aumentada gradativamente a cada minuto em 25 rpm.

3.2.2 – População de sementes

A quantidade de sementes utilizada no processo de cristalização teve seu valor determinado através de teste realizado previamente aos experimentos, tal análise teve como objetivo a obtenção da quantidade máxima de sementes introduzidas no cristalizador tronco-cônico, de modo que a movimentação dos cristais na solução não fosse comprometida, operando assim em fase densa.

O procedimento adotado teve início com a preparação de uma solução saturada de sacarose a 343,2 K e montagem do cristalizador. A intensidade de vibração nesta análise correspondeu ao menor valor utilizado nos experimentos do PCC, sendo o ajuste de rotação do excêntrico em 248 rpm ($\Gamma = 0,333$).

Após esta etapa inicial, 280 mL da solução foram transferidos ao cristalizador e então, aguardada a estabilização da temperatura da solução. Com o intuito de apenas analisar visualmente o movimento das sementes no interior da solução, este teste foi realizado sem a tampa superior do cristalizador, não havendo importância a ocorrência de novas nucleações.

Ao atingir a estabilização térmica, iniciou-se a medida do tempo para adição gradual de sementes. Foram adicionadas 5,0 g de sementes em cada etapa até que estas não obtivessem um movimento livre e aleatório para realização da cristalização. Entre cada adição de sementes foi adotado um intervalo de 5 min. A cada etapa realizada uma observação visual dos cristais de sacarose no interior do cristalizador foi realizada, tal procedimento se repetiu até o tempo de 45 min, totalizando 45 g de sementes na solução.

3.2.3 – Solução de lavagem dos cristais

A solução de lavagem utilizada nos experimentos foi preparada conforme

metodologia realizada por Pereira (1997). Em seu trabalho, o autor analisou técnicas que tinham por objetivo encontrar um método que simultaneamente minimizasse a aglomeração de partículas e dissolução parcial dos cristais de sacarose obtidos após o processo de cristalização.

A análise iniciou-se no preparo de uma dispersão de cristais de sacarose, a composição na dispersão variou conforme a faixa granulométrica no peneiramento em um conjunto de peneiras da série Tyler, tendo os seguintes valores (Mesh): 15% (-12# +16#), 22% (-16# +24#), 12% (-24# +32#), 23% (-32# +42#) e 28% cristais com granulometria inferior a 0,354 mm (#42). As amostras eram então misturadas em solução saturada de sacarose e posteriormente os cristais eram separados da fase líquida, seguia-se então o peneiramento da amostra e comparação das massas de cristais retidos com as massas iniciais médias de cada fração. A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos na recuperação de amostras de cristais através dos fluídos de lavagem testados.

Tabela 3.2 – Resultados dos ensaios de técnicas de lavagem (PEREIRA, 1997).

Fluido de lavagem	Variação da massa de cristais de lavagem (%)					
	Peneira (Tyler)					Fundo
	12	16	24	32	42	
Água	-	- 63	- 90	- 98	- 99	-
Água + Etanol 96° GL	-	- 71	- 56	- 47	- 78	-
Etanol 96° GL	-	+ 27	+ 21	+ 61	+ 35	-
Etanol 70°GL + Etanol 96°GL	-	- 7	+ 5	- 31	- 6	-
Etanol 75°GL + Etanol 96°GL	-	+ 10	+ 7	- 23	+ 5	-
Etanol 80°GL + Etanol 96°GL	-	+ 7	+ 20	+ 3	+ 13	-
Etanol 90°GL + Etanol 96°GL	-	+ 20	+ 15	0	+ 34	-
Etanol 96°GL (lavagem precedida de centrifugação)	-	+ 8	+ 26	+ 64	+ 44	-

A “Variação de massa de cristais de lavagem” na Tabela 3.2 denota a mudança percentual da massa inicial de uma fração granulométrica em comparação a amostra final recuperada pelo processo de separação. Um valor positivo significa que houve incorporação de soluto na superfície dos cristais, já um valor negativo, significa principalmente uma dissolução das partículas. A incorporação de soluto na superfície cristalina, foi resultante da

precipitação de microcristais oriundos da solução durante o processo de lavagem dos cristais, caracterizando o aumento de massa dos cristais após o processo de lavagem.

Pela análise da Tabela 3.2, a técnica escolhida foi a lavagem de cristais com etanol a 75°GL seguida de lavagem com etanol 96°GL, esta apresentou em média a menor variação absoluta de massa de cristais após a lavagem.

3.3 – Procedimento experimental

Os experimentos de cristalização realizados no Laboratório de Cristalização obedeceram em todos os testes o mesmo procedimento operacional. As principais etapas operacionais dos experimentos são visualizadas na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Principais etapas do processo experimental.

3.3.1 - Obtenção das sementes

O procedimento operacional teve início com a seleção de cristais de sacarose utilizados como sementes nos experimentos. Tal seleção foi obtida através do peneiramento de sacarose comercial em um vibrador (Retsch, modelo AS-200) por 30 min com amplitude de 1,5 mm, no qual as sementes utilizadas foram obtidas na peneira Tyler 20 (0,841 mm), situada na pilha do conjunto citado a seguir.

Foram utilizadas peneiras (Bertel) com as seguintes aberturas: Tyler 12 (1,41 mm), Tyler 14 (1,19 mm), Tyler 16 (1,00 mm), Tyler 20 (0,841 mm), Tyler 24 (0,707 mm) e Tyler 28 (0,595 mm). A escolha da granulometria das partículas retidas na peneira Tyler 20 para o uso de sementes foi devido ao fato desta ser uma das maiores faixas granulométricas no peneiramento de material comercial, facilitando a obtenção das mesmas no processo de

peneiramento. Em todos os testes preliminares e os ensaios de cristalização, foram utilizados como sementes os cristais de sacarose comercial retidos nesta mesma peneira.

Não foi utilizado um valor superior a 1,5 mm de amplitude de vibração, devido à possibilidade de a maior agitação ocasionar quebra das sementes. A montagem estabelecida obedeceu à ordem decrescente de abertura, com a peneira de maior abertura na parte superior. A Figura 3.8 mostra o agitador de peneiras utilizado (A) e parte das peneiras utilizadas (B) nesta etapa.

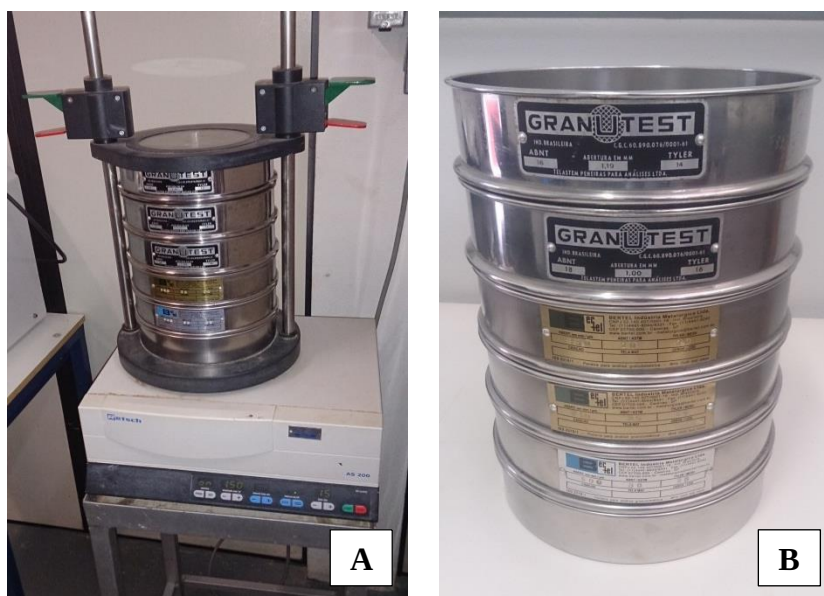


Figura 3.8 – Agitador de peneiras (A) e a parte das peneiras (B) utilizadas na obtenção das sementes.

3.3.2 – Preparo da solução e processo de cristalização

A solução utilizada nos experimentos foi preparada com 100 mL de água deionizada e sacarose comercial da marca Caeté, ambos os componentes foram pesados em uma balança analítica (Gehaka, modelo BG-200, resolução 0,001g) e transferidos para um erlenmeyer com capacidade de 500 mL. A quantidade de sacarose utilizada em cada experimento obedeceu ao Planejamento Composto Central (PCC), o qual é melhor detalhado no Item 3.6.

A solubilização da solução foi realizada em um banho termostatzado (Tecnal, modelo TE-184) na temperatura de 358,2 K. Durante o preparo da solução no banho, o cristalizador foi montado e a intensidade de agitação ajustada através do tacômetro e do inversor de frequência, procedimento mencionado no Item 3.1.3.

Após a solubilização da solução, esta foi transferida para o cristalizador já ajustado e previamente aquecido com o intuito de não haver choque térmico na passagem da solução, evitando nucleações. Tal transferência foi realizada através de uma proveta também previamente aquecida. A quantidade de solução utilizada em todos os experimentos realizados foi de 280 mL.

O cristalizador foi lacrado imediatamente após a transferência da solução, uma tampa de acrílico específica para este aparelho foi parafusada na parte superior do cristalizador a fim de que a temperatura ambiente não influenciasse no processo e que não houvesse saída de vapor de água do meio de cristalização, após a vedação foi aguardada a estabilização da temperatura.

Com a estabilidade térmica alcançada, a temperatura da solução foi reduzida a 343,2 K devido ao escoamento de água do banho termostatzado, esta temperatura foi utilizada em todos os experimentos de cristalização. Após a solução atingir a temperatura de operação, 0,012 kg de sementes de sacarose foram inseridas à solução através da abertura na tampa, as sementes utilizadas foram previamente lavadas com solução saturada a 298,2 K, a lavagem torna-se necessária a fim de que micro cristais de sacarose não entre em contato com a solução evitando assim nucleação indesejada. A partir da introdução dos cristais iniciou-se a contagem do tempo de operação de acordo com o planejamento de experimentos.

Finalizado o tempo de cristalização, o processo de separação dos cristais obtidos da solução foi realizado através da passagem do todo material em uma peneira Tyler 24 (0,730 mm) previamente aquecida. O material na peneira foi lavado com duas soluções alcoólicas com concentrações de 75% e posteriormente 96%, usando 100 mL de cada solução.

Finalizado o processo de separação dos cristais, os mesmos passaram por processo de secagem em estufa por 48 h a 313,15 K, encerrando assim o procedimento experimental referente à cristalização.

3.4 – Variáveis analisadas

Um planejamento experimental constituído de dezessete ensaios foi realizado neste estudo a fim de se obter a condição ótima de operação para a faixa analisada, tal planejamento está descrito detalhadamente no Item 3.6. Esta metodologia possibilitou o estudo da influência das variáveis do processo de cristalização: grau de supersaturação (S), intensidade de vibração do meio (Γ) e tempo de cristalização (t).

O cálculo do grau de supersaturação da solução foi indicado na Equação (2.2), o qual é resultado da razão da concentração do sistema na temperatura de operação C , e a concentração de saturação na temperatura do sistema C^* , ambas as concentrações em kg/kg de água. A intensidade de vibração foi calculada através das Equações (2.8) e (3.1), as quais relacionam a frequência angular de vibração e a velocidade do excêntrico. Os valores da variável tempo foram estabelecidos no intervalo de 30 a 120 min, mesma faixa utilizada por Teixeira (2011), o qual operou com o mesmo cristalizador.

3.5 – Análise dos cristais obtidos

Os resultados dos experimentos realizados foram analisados através da produtividade de cristais obtida ao final de processo e também pelo diâmetro médio de Sauter. A produtividade $y(\%)$ é representada na Equação (3.2), m_c representa a massa de cristais obtida ao final do processo de cristalização (g) e m_s a massa de sementes (g) introduzidas no cristalizador no início do processo de cristalização.

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

A análise granulométrica dos cristais obtidos foi realizada em um vibrador de peneiras granulométrico (Retsch, modelo AS 200), utilizando peneiras da marca Bertel, com as seguintes aberturas: Tyler 12 (1,41 mm), Tyler 14 (1,19 mm), Tyler 16 (1,00 mm), Tyler 20 (0,841 mm), Tyler 24 (0,707 mm) e Tyler 28 (0,595 mm). A operação de peneiramento teve duração de 30 min com amplitude de vibração de 1,5 mm.

O diâmetro médio de Sauter ($\bar{D}_{st}$) foi calculado usando a Equação (3.3), esta resposta relaciona a fração mássica de sementes retidas (Δx_i) com o diâmetro médio da porção retida (D_i) em mm.

$$\bar{D}_{st} = \frac{1}{\sum_{i=1}^p \frac{\Delta x_i}{D_i}} \quad (3.3)$$

A fração mássica de sementes retidas (Δx_i) teve seu valor determinado através da Equação (3.4), no qual o termo m_i refere-se à massa de cristais retida (g) em uma determinada peneira, e os termos i , e p representam o número de unidades de peneiras utilizadas.

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

O diâmetro médio do cristal retido em uma determinada peneira (D_i) foi calculado usando a Equação (3.5), em que D_+ representa o diâmetro de peneira imediatamente superior (mm) e D_- o diâmetro (mm) de peneira onde os cristais foram retidos.

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

3.6 – Planejamento Composto Central

O Planejamento Composto Central (PCC) é um planejamento fatorial de primeira ordem acrescido de pontos adicionais a fim de permitir a estimativa dos parâmetros de superfícies de segunda ordem. Esta metodologia vem sendo utilizada por pesquisadores da área de cristalização, como Malagoni (2010) e Teixeira *et al.* (2012a).

Através do planejamento de experimentos elaborado com auxílio do *software Statistica* (versão 7.1) foi possível o estudo da influência de variáveis no processo de cristalização. Neste estudo, o PCC foi constituído por três experimentos em condições operacionais em valores intermediários e idênticos, conhecidos como pontos centrais, correspondendo aos três últimos experimentos 15, 16 e 17. Tal repetição foi realizada com o intuito de verificar variação nos resultados e análise de existência de erro sistemático na ocorrência de divergência das respostas.

O planejamento ainda foi constituído de seis experimentos nos pontos axiais (α), isto é, pontos nos quais uma das variáveis analisadas operou em condição extrema. As variáveis codificadas x_1 , x_2 e x_3 estão respectivamente relacionadas com a supersaturação, grau de vibração e tempo de operação (h), e são calculadas através das Equações (3.6) a (3.8).

$$x_1 = \frac{S - 1,11}{0,06} \quad (3.6)$$

$$x_2 = \frac{\Gamma - 0,76}{0,33} \quad (3.7)$$

$$x_3 = \frac{t - 1,25}{0,42} \quad (3.8)$$

O valor utilizado para este nível no planejamento foi o (α) de ortogonalidade, com valor igual a 1,353, este também obtido pelo *software Statistica*. A Tabela 3.3 apresenta a matriz codificada com os 17 experimentos, bem como o valor real de cada variável.

Tabela 3.3 – Matriz codificada do Planejamento Composto Central.

Experimento	x_1	S	x_2	Γ	x_3	t (h)
1	-1,000	1,050	-1,000	0,433	-1,000	0,969
2	+1,000	1,170	-1,000	0,433	-1,000	0,969
3	-1,000	1,050	+1,000	1,093	-1,000	0,969
4	+1,000	1,170	+1,000	1,093	-1,000	0,969
5	-1,000	1,050	-1,000	0,433	+1,000	1,804
6	+1,000	1,170	-1,000	0,433	+1,000	1,804
7	-1,000	1,050	+1,000	1,093	+1,000	1,804
8	+1,000	1,170	+1,000	1,093	+1,000	1,804
9	-1,353	1,020	0,000	0,763	0,000	1,250
10	+1,353	1,200	0,000	0,763	0,000	1,250
11	0,000	1,110	-1,353	0,333	0,000	1,250
12	0,000	1,110	+1,353	1,193	0,000	1,250
13	0,000	1,110	0,000	0,763	-1,353	0,500
14	0,000	1,110	0,000	0,763	+1,353	2,000
15	0,000	1,110	0,000	0,763	0,000	1,250
16	0,000	1,110	0,000	0,763	0,000	1,250
17	0,000	1,110	0,000	0,763	0,000	1,250

A variável supersaturação foi calculada usando o adimensional apresentado na Equação (2.2). Valores detalhados desta variável são encontrados na Tabela 3.4, que mostra a quantidade em g para cada um dos cinco níveis estipulados no PCC e suas respectivas temperaturas em °C determinadas de acordo com a Equação (2.1). A temperatura de operação de todos os experimentos foi de 343,2 K.

Tabela 3.4 – Supersaturação, concentração e temperaturas de saturação utilizadas nos experimentos do PCC.

$S = C / C^*$	C (g de sacarose/100 g de água)	T^* (K)
1,000	329,629	343,2
1,020	336,176	345,2
1,050	345,433	347,2
1,110	365,075	351,2
1,170	384,040	355,2
1,200	395,329	357,2

De modo semelhante, na Tabela 3.5 são apresentados para cada um dos níveis codificados os valores das frequências angulares e de rotações dos excêntricos.

Tabela 3.5 – Adimensionais de vibração, frequência angulares e rotações do excêntrico utilizados nos experimentos do PCC.

Γ	ω (s ⁻¹)	v (rpm)
0,333	25,938	248
0,433	29,582	283
0,763	39,269	375
1,093	47,018	449
1,193	49,112	469

3.7 – Análise de crescimento do cristal

Após tratamento de dados dos resultados obtidos experimentalmente, foi determinada a condição otimizada para a região de estudo considerada. Inicialmente, foi proposta a análise da cinética de cristalização da sacarose utilizando-se técnica de difração a laser no equipamento Mastersizer. Os cristais obtidos experimentalmente excederam o tamanho máximo no qual o aparelho conseguiu analisar, consequentemente, não foi possível realizar tal análise tanto em via seca quanto em via úmida.

Como alternativa, foi utilizada uma metodologia mais simples também exposta no trabalho de Pereira (1997), mas diferindo na forma de obtenção das amostras, do cálculo do número de sementes e do modelo de ajuste para os dados de crescimento linear.

A Equação (2.7), novamente reportada na Equação (3.9) estabelece que no desenvolvimento de distribuição granulométrica proposta por McCabe, há existência de um valor único de incremento de dimensão linear ΔL_{cf} , para uma massa total final de cristais M_{cf} .

$$M_{cf} = \left(1 + \frac{\Delta L_{cf}}{L_s}\right)^3 M_s \quad (3.9)$$

No estudo do crescimento cristalino, dividiu-se o tempo ótimo de operação do cristizador batelada em seis intervalos de 14 min, este procedimento foi adotado com o intuito de determinar-se o incremento de dimensão linear ΔL_{cf} para cada tempo amostral. Nos ensaios, realizou-se o processo de cristalização na condição de resposta máxima, e, atingindo-se o tempo de cada amostra, o processo foi interrompido e os cristais separados para posterior análise granulométrica.

Devido a esta metodologia, na qual se determinou o incremento de dimensão, ΔL_{cf} , para cada tempo amostral em cada peneira, e analisou-se os cristais obtidos em cada faixa granulométrica em cada tempo amostral, a massa final de cristais em uma batelada, M_{cf} , foi substituída pela massa unitária média de cristais, $\bar{m}_c$, obtendo assim a Equação (3.10).

$$\bar{m}_c = \left(1 + \frac{\Delta L_{cf}}{L_s}\right)^3 M_s \quad (3.10)$$

O valor do comprimento linear da semente de sacarose, L_s , foi obtido através do valor médio de comprimento de 50 sementes, medidas com paquímetro digital (King Tools, resolução 0,01mm).

A massa unitária média de cristais em uma peneira, $\bar{m}_c$, foi determinada em todas as faixas granulométricas em cada tempo amostral. Seu valor foi obtido através da Equação (3.11), em que $x_{c,t}$ representa a fração mássica retida em cada peneira em uma amostragem, N_c o número de cristais e M_c a massa total de cristais obtida em cada amostragem.

$$\bar{m}_c = \frac{x_{c,t} M_c}{N_c} \quad (3.11)$$

O cálculo do número de cristais foi realizado usando a Equação (3.11), na qual $\bar{m}_{cr}$ representa a massa média de um cristal de sacarose durante o processo de cristalização retido em uma peneira.

$$N_c = \frac{M_c}{\bar{m}_{cr}} \quad (3.12)$$

O valor de $\bar{m}_{cr}$ foi determinado através da pesagem de 555 cristais de sacarose em 11 quantidades distintas de material, as peneiras utilizadas no estudo de crescimento cristalino foram de Tyler 12 (1,41 mm) a Tyler 28 (0,595 mm), as mesmas utilizadas na obtenção das sementes introduzidas no cristalizador. O valor obtido para cada faixa granulométrica será apresentado na Tabela 4.8 na próxima seção do trabalho.

Na Equação (3.10), a massa média de uma semente introduzida na solução, M_s , foi determinada com a mesma metodologia empregada na obtenção da massa média do cristal retido em uma peneira. Através da pesagem de 555 sementes de sacarose em uma balança analítica (Gehaka, modelo BG-200, resolução 0,001g) obteve-se o valor médio de um cristal de sacarose utilizado como semente nos experimentos. O valor obtido foi de $3,67 \times 10^{-6}$ kg, este foi determinado pelo média em 11 pesagens em quantidades distintas de material, como visualizado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Determinação da massa média unitária da semente de sacarose.

Quantidade de sementes	Valor médio $\times 10^6$ (kg)
5	3,67
10	3,63
20	3,66
30	3,67
40	3,69
50	3,69
60	3,68
70	3,67
80	3,66
90	3,67
100	3,67

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados dos testes preliminares

Foram apresentados a seguir os resultados obtidos nos testes preliminares aos experimentos do Planejamento de experimento.

4.1.1 – Faixa de operação da frequência de vibração

Na determinação da faixa de operação da frequência de vibração, os cristais apresentaram gradativa movimentação com o aumento da frequência de vibração e somente movimentaram-se de forma aleatória e fluida na solução de sacarose quando o valor de 225 rpm foi atingido. Após obter-se a velocidade mínima na qual os cristais poderiam escoar na solução, continuou-se a aumentar a intensidade de vibração até que a solução de sacarose comesse a ser projetada na tampa de acrílico. O valor no qual foi verificado este limite máximo de vibração foi de 525 rpm.

Foi considerada uma faixa de segurança de 10% na determinação dos valores extremos de operação no sistema de vibração, optando por valores escolhidos 10 % superiores a 225 rpm e 10 % inferiores a 525 rpm. Por ajustes, na determinação dos parâmetros operacionais, o valor mínimo e máximo de rotação do excêntrico utilizado nos experimentos foi respectivamente de 248 e 469 rpm.

4.1.2 – População de sementes

A Figura 4.1 mostra a quantidade de sementes introduzidas na solução durante o teste de população de sementes.

Notou-se que para o volume de solução utilizado no cristalizador o movimento das sementes não foi prejudicado até a adição 20 g de sementes. A partir da quinta etapa, isto é, com 25 g de sementes na solução, observou-se que o movimento destes foi levemente afetado, mas sem prejudicar a fluidização do meio. Na sexta etapa, já com 30 g, nenhuma alteração foi constatada em relação à quinta etapa.

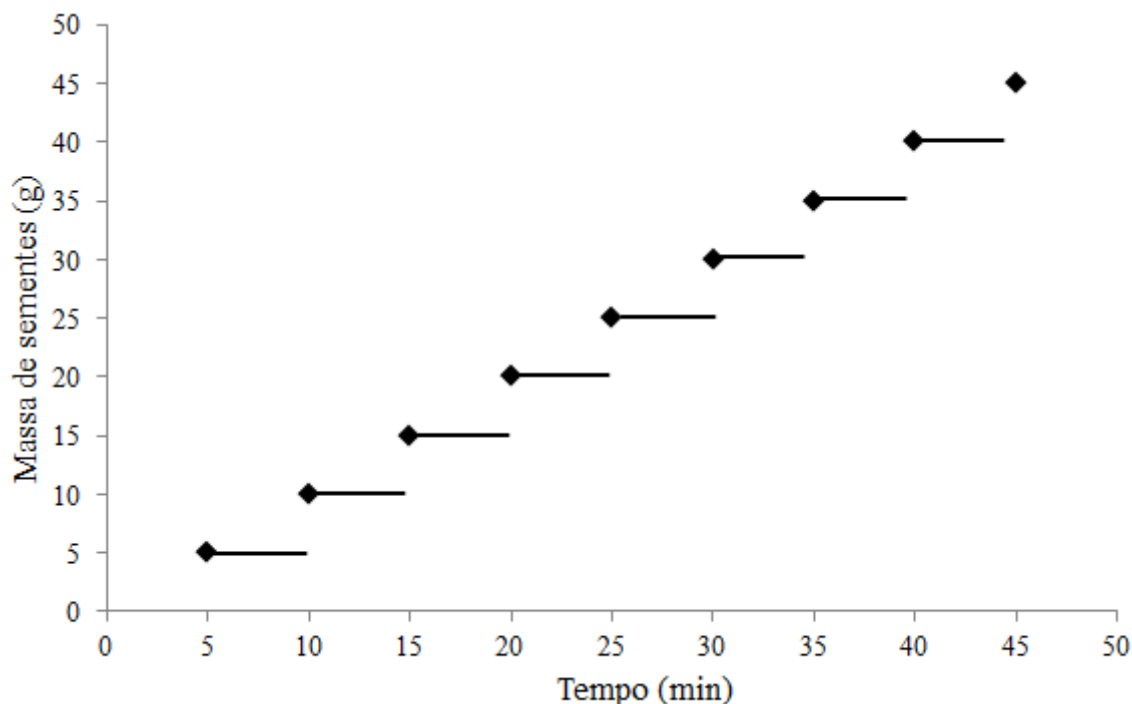


Figura 4.1 – Massa de sementes em função do tempo de teste.

Com 35 g de sementes, observou-se queda significativa do movimento dos cristais, modificando a fluidização da solução e o movimento aleatório destes. Na oitava etapa, as sementes apresentaram pouco movimento na solução, com diminuição considerável de fluidez. Na última etapa, com 45 g de sementes de sacarose, estas somente acompanhavam o movimento do eixo no interior do cristalizador.

A queda significativa do movimento das sementes na solução foi observada a partir da sétima etapa, com 35 g de sacarose. Com o intuito de obter cristais com boa fluidização no seio da solução após o processo final de cristalização, utilizou-se como base a resposta máxima de produtividade alcançada por Teixeira (2011). Em seu trabalho, operando exatamente no mesmo aparelho, o autor obteve como resposta máxima o valor de 187,7% em produtividade com cristais de ácido cítrico.

Considerando que a partir de 35 g de sementes o comportamento fluidizado da solução é prejudicado, o valor estabelecido para a população de sementes foi de 12 g. Esta quantidade está de acordo com resultados já alcançados no mesmo equipamento, pois no fato de se obter uma mesma produtividade, este valor alcançado estaria abaixo de 35 g, no qual não foi detectada queda significativa de fluidização.

4.2 – Respostas obtidas nos experimentos do Planejamento Composto Central

Os resultados obtidos nos 17 experimentos do PCC para as respostas produtividade e diâmetro médio de Sauter são visualizados na Figura 4.2.

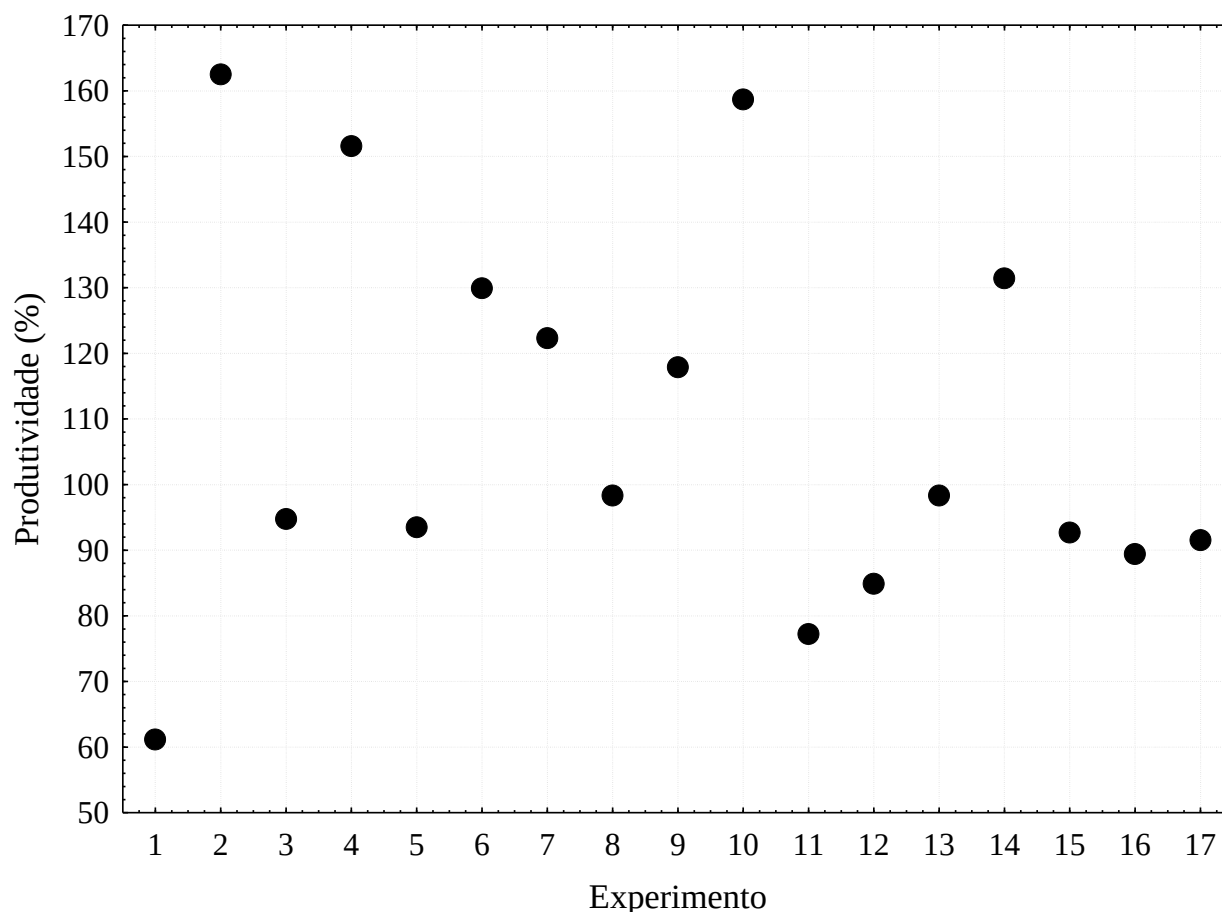


Figura 4.2 – Resultados obtidos para a resposta produtividade no PCC.

Observa-se na Figura 4.2 que os maiores valores de produtividade obtidos foram nos experimentos com grau de supersaturação em níveis altos ou em seu valor máximo, como visto nos experimentos 2, 4 e 10. O valor médio de produtividade alcançado nos 17 ensaios foi de 109,18%, o desvio padrão foi de 29,42 e o intervalo no qual se pôde afirmar com 95% de certeza que os resultados de produtividade estarão nesta faixa é [94,054%; 124,304%].

Nota-se também alta proximidade de produtividade nos experimentos dos pontos centrais (ensaios 15, 16 e 17), nos quais a condições de operação foram idênticas, indicando estabilidade operacional. Na Figura 4.3 visualizam-se os resultados obtidos para a resposta Diâmetro Médio de Sauter.

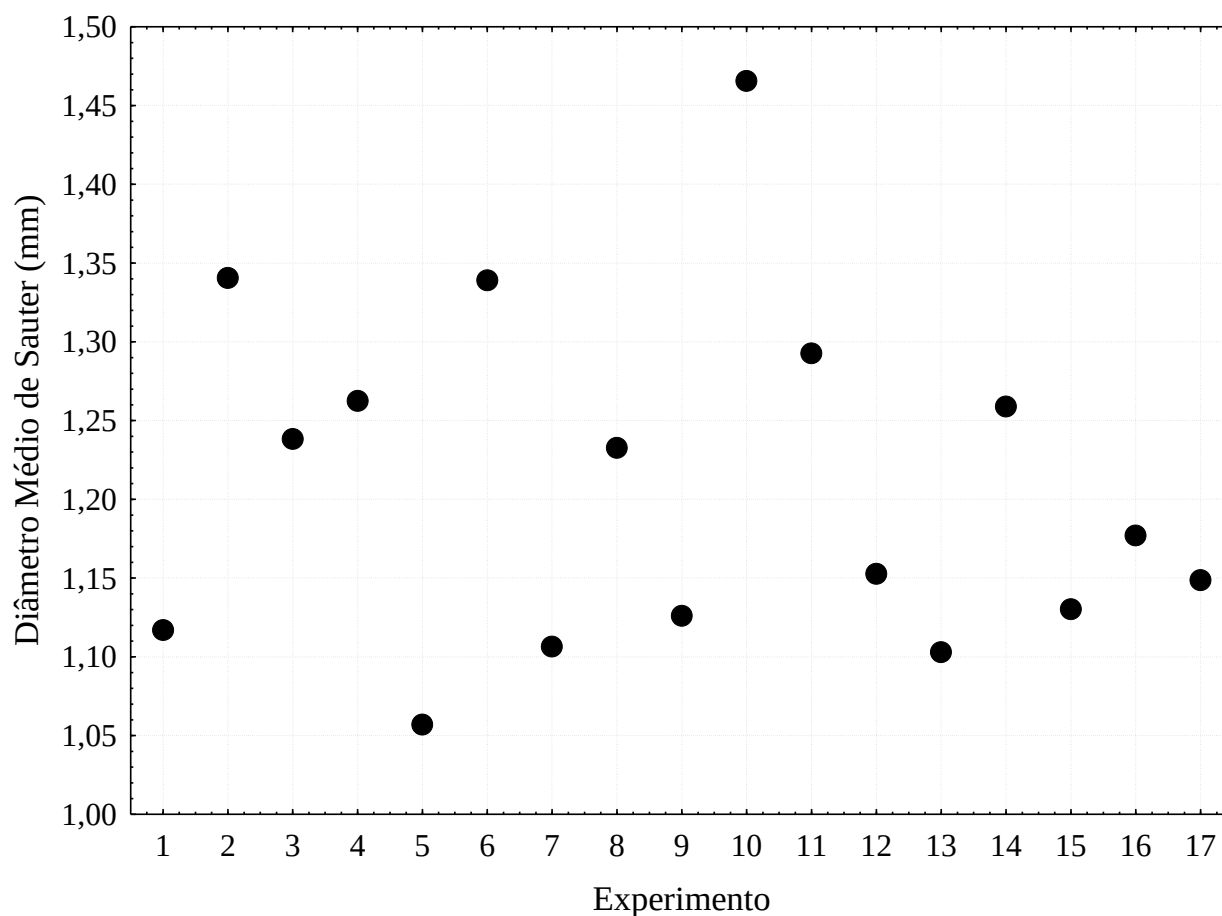


Figura 4.3 - Resultados obtidos para a resposta Diâmetro de Sauter no PCC.

O valor médio obtido para a resposta diâmetro de Sauter foi $1,208 \times 10^{-3} \text{ m}$, os resultados obtidos mostraram uma distribuição uniforme em torno desta dimensão. O desvio padrão da dimensão foi de $1,2087 \times 10^{-3} \text{ m}$, sendo o intervalo de confiança $[1,1530 \times 10^{-3} \text{ m}; 1,2644 \times 10^{-3} \text{ m}]$ com 95% de confiabilidade.

Observa-se que de modo semelhante ao ocorrido para a resposta produtividade, o experimento de número 10 alcançou maior dimensão do diâmetro médio de Sauter do cristal, acompanhado dos resultados também significativos nos experimentos 2 e 6. Nestes experimentos, como observado na Tabela 3.3 utilizou altos valores para a variável supersaturação e valores intermediários para as demais variáveis.

Na determinação das variáveis significativas, para cada resposta analisada, no tratamento estatístico efetuou-se regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. Os parâmetros estatísticos da regressão foram determinados através de um teste de hipótese utilizando um *t* de *Student* com nível de significância de 10%.

São apresentados na Tabela 4.1 os efeitos calculados na resposta produtividade para cada variável e suas interações, nos quais os termos lineares são associados à letra L, e os quadráticos à letra Q e x_1 , x_2 e x_3 representam respectivamente as variáveis codificadas de supersaturação, intensidade de vibração e tempo de operação.

Eliminando um a um os fatores que possuem nível p observado superiores a 10%, foram obtidos os efeitos significativos para produtividade de cristais, estes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Efeitos e níveis observados para cada variável e suas interações na resposta produtividade.

Fatores	Efeito	Nível p observado
Média	94,21	0,000001
x_1 (L)	38,72	0,000597
x_1 (Q)	43,89	0,001441
x_2 (L)	5,17	0,455821
x_2 (Q)	-18,60	0,068583
x_3 (L)	3,23	0,637464
x_3 (Q)	18,35	0,071621
x_1 e x_2	-26,23	0,012903
x_1 e x_3	-36,44	0,002481
x_2 e x_3	-6,35	0,448917

Tabela 4.2 – Efeitos significativos para a resposta produtividade.

Fatores	Efeito	Nível p observado
Média	94,21	0,000000
x_1 (L)	38,72	0,000078
x_1 (Q)	43,89	0,000262
x_2 (Q)	-18,60	0,041970
x_3 (Q)	18,35	0,044307
x_1 e x_2	-26,23	0,004923
x_1 e x_3	-36,44	0,000547

Nota-se na Tabela 4.2 que as variáveis significativas na resposta produtividade são: x_1 linear, x_1 quadrático, x_2 quadrático, x_3 quadrático, e as interações $x_1.x_2$ e $x_1.x_3$. Com os dados de efeito, obtém-se a Equação (4.1) que expressa a influência das variáveis e suas interações na produção de sacarose para a faixa de operação em questão, destacando-se a grande interação entre as variáveis $x_1.x_2$ e $x_1.x_3$ e a direta influência da supersaturação na resposta. Nesta condição o coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,9229, demonstrando que 92,29% da variabilidade dos dados pode ser explicada através da Equação 4.1.

$$y = 94,21 + 19,36x_1 + 21,945x_1^2 - 9,30x_2^2 + 9,175x_3^2 - 13,115x_1x_2 - 18,22x_1x_3 \quad (4.1)$$

Semelhantemente, foram obtidas as variáveis significativas para a resposta diâmetro médio de Sauter na região de estudo. Na Tabela 4.3 são relacionados os efeitos de cada variável e seu nível p , neste caso também foi considerado o nível de significância de 10%.

Excluindo um a um os fatores de nível p superiores ao valor mínimo considerado, foram obtidos os valores dos efeitos significativos para o diâmetro médio dos cristais, tais variáveis acompanhadas de seus efeitos são apresentadas na Tabela 4.4. Observa-se que os fatores significativos são: x_1 linear, x_1 quadrático, e a interação $x_1.x_2$. Nota-se que a variável x_3 ou uma de suas interações não possuem efeito significativo para a resposta dentro da região de estudo, o coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,7442.

Tabela 4.3 – Efeitos e níveis observados na resposta diâmetro médio de Sauter.

Fatores	Efeito	Nível p observado
Média	1,17	$< 10^{-4}$
x_1 (L)	0,19	0,003101
x_1 (Q)	0,10	0,116908
x_2 (L)	-0,03	0,448287
x_2 (Q)	0,02	0,707362
x_3 (L)	-0,01	0,962791
x_3 (Q)	-0,02	0,694117
x_1 e x_2	-0,09	0,133747
x_1 e x_3	0,040	0,467954
x_2 e x_3	-0,02	0,646636

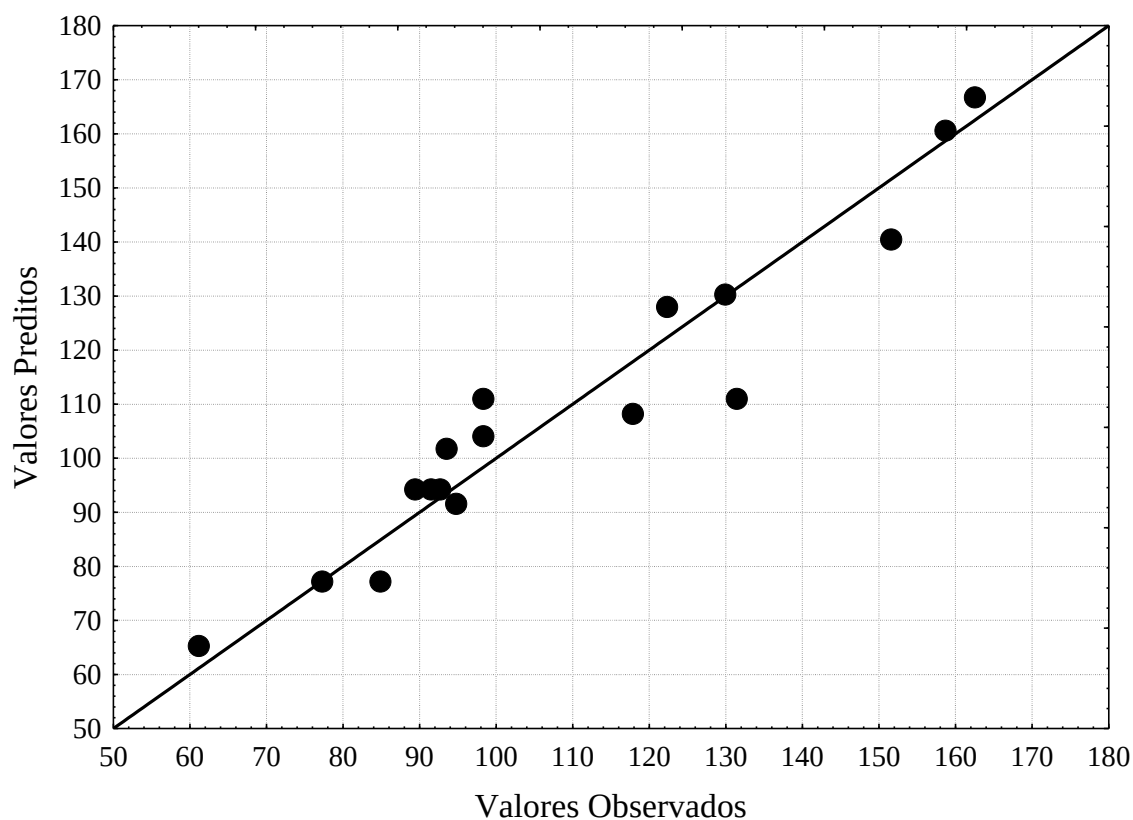
Tabela 4.4 – Efeitos significativos para a resposta diâmetro de Sauter.

Fatores	Efeito	Nível p observado
Média	1,17	$< 10^{-4}$
$x_1(L)$	0,19	$< 10^{-4}$
$x_1(Q)$	0,10	0,048685
x_1 e x_2	-0,09	0,059714

A Equação (4.2) expressa os valores finais de cada variável na resposta diâmetro de Sauter.

$$\bar{D}_{st} = 1,17 + 0,095x_1 + 0,05x_1^2 - 0,045x_1x_2 \quad (4.2)$$

Para maior confiabilidade estatística dos resultados alcançados, foi realizada análise de resíduos e comparação dos valores preditos com os observados em ambas as respostas. Na Figura 4.4 são apresentados os valores preditos de produtividade em função dos valores observados em cada experimento.

**Figura 4.4** – Valores de produtividade preditos em função dos valores experimentais.

Observa-se que os valores preditos têm grande proximidade com os valores encontrados no laboratório estando distribuídos de forma aleatória, assumiu-se ainda que estes tenham comportamento normal de distribuição.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam respectivamente os resíduos em função dos valores preditos para a resposta diâmetro médio de Sauter e a distribuição dos resíduos para a produtividade de cristais. Por definição, resíduo é considerado a diferença entre o valor observado e valor predito pelo modelo.

Nota-se na Figura 4.5 que os resíduos estão dispersos em torno do valor zero não indicando grande variabilidade, esta dispersão ocorre tanto para valores positivos ou negativos de resíduo. Na Figura 4.6 os resíduos da resposta produtividade apresentam uma distribuição normal, conforme considerado no tratamento, demonstrando, portanto confiabilidade estatística para os dados obtidos.

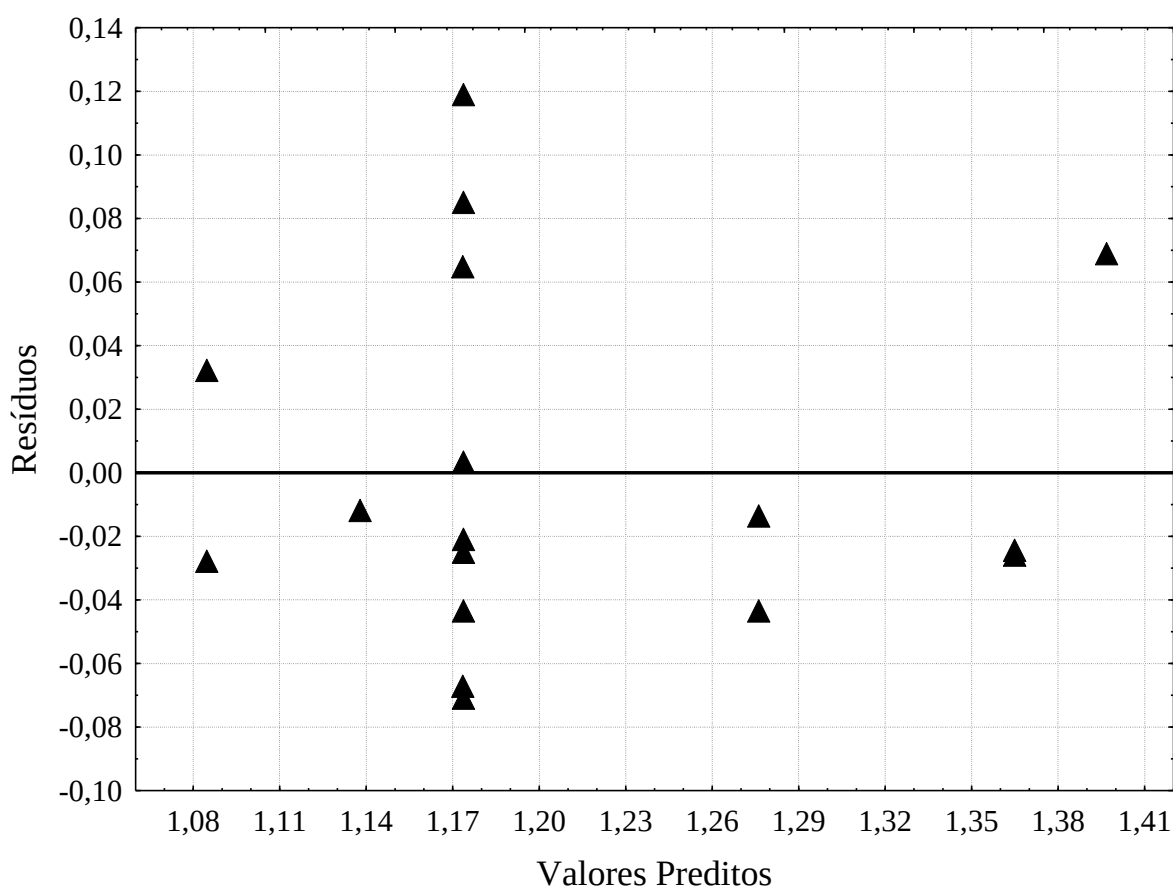


Figura 4.5 – Resíduos por valores preditos para a resposta Diâmetro de Sauter.

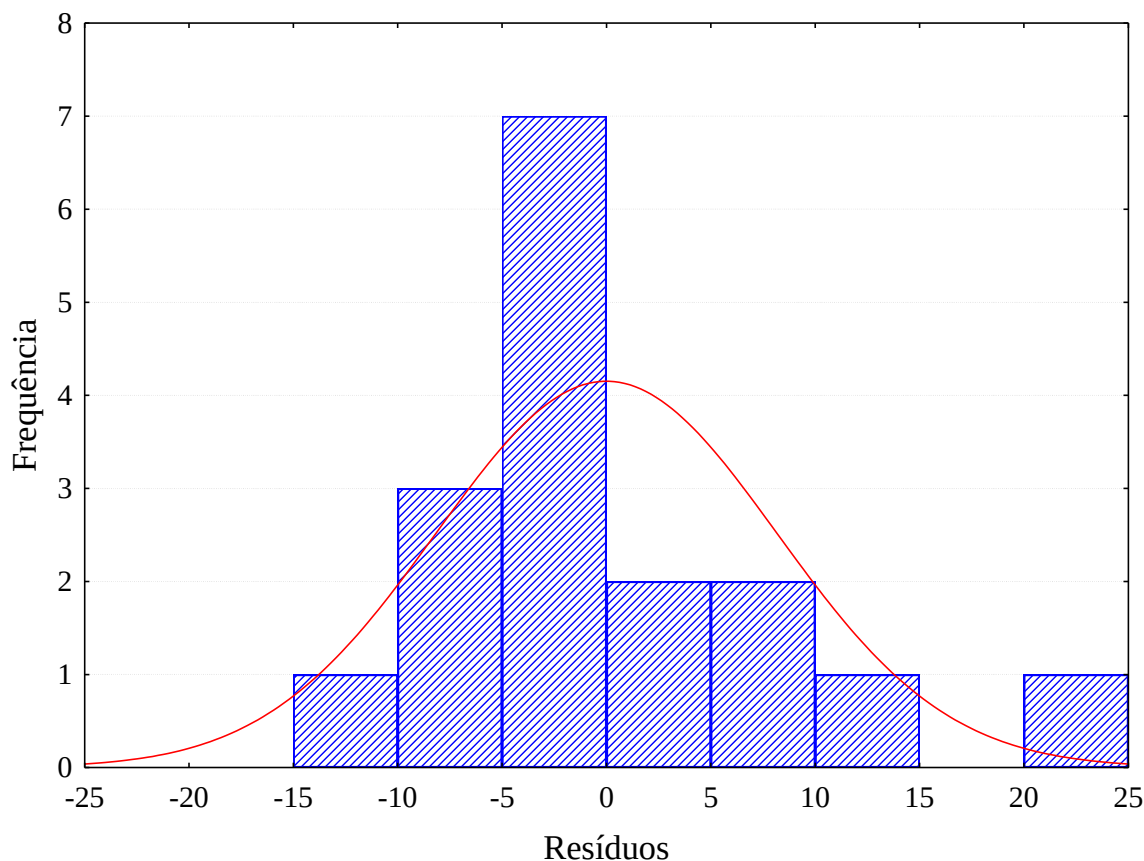


Figura 4.6 – Histograma dos resíduos para a resposta de produtividade.

Para melhor análise da influência das variáveis nas respostas analisadas, foram determinadas superfícies de respostas dentro da região de estudo com duas variáveis (mantendo a outra no nível central) em função de uma resposta.

O efeito da supersaturação e do tempo de operação na resposta produtividade pode ser visualizado na superfície de resposta mostrada na Figura 4.7. Observa-se o aumento considerável da produtividade de cristais para maiores níveis de supersaturação em menores tempos de cristalização.

Na superfície de resposta, verifica-se um pequeno aumento da produtividade para níveis baixos de supersaturação no decorrer da cristalização. Todavia, a influência da variável x_3 na resposta de produção de cristais torna-se cada vez menos significativa no decorrer do processo, tal decréscimo de significância ocorre devido ao menor nível de supersaturação com o tempo, ocasionado pela transferência de massa de soluto da solução para o cristal.

Observa-se também, que para um alto nível de supersaturação, a produtividade cristalina decresce com o aumento de tempo. Tal comportamento é justificado pela não

computação dos cristais de pequena granulometria (finos), os quais estão presentes em grande quantidade em altos níveis de supersaturação e maiores tempos de operação.

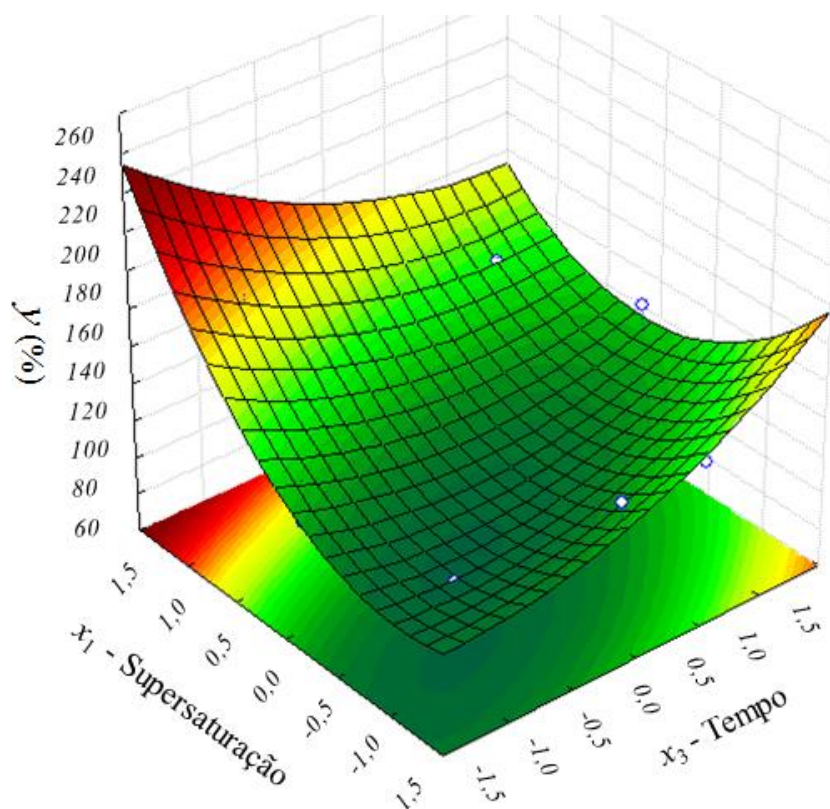


Figura 4.7– Superfície de resposta das variáveis supersaturação e tempo de operação na resposta produtividade.

A Figura 4.8 apresenta a superfície de resposta que relaciona o efeito das variáveis supersaturação e intensidade de agitação na resposta diâmetro médio de Sauter. Verifica-se que o incremento da intensidade de agitação no processo de cristalização torna-se eficaz na produção de cristais com maior dimensão, tal fato, sugere que a redução da camada limite em torno do cristal na solução, ocasionada pela maior agitação deste no seio da solução, favorece a transferência de massa para a superfície cristalina, conforme Fedyushkin *et al.* (2005).

De modo semelhante ao analisado para a resposta produtividade, a variável tempo de operação, perde sua significância no decorrer da cristalização na análise do tamanho médio do cristal para menores valores de supersaturação.

Os resultados do incremento de dimensão linear no cristal durante o processo de cristalização para condição de reposta máxima em ambas as reposta será analisado no Item 4.4.

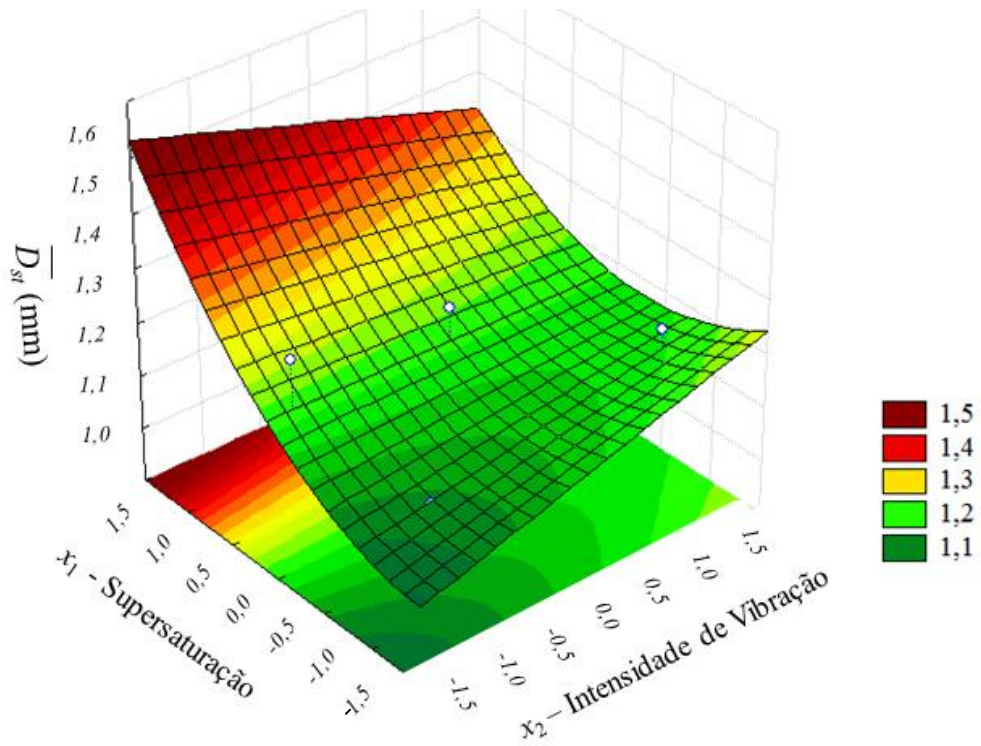


Figura 4.8 - Superfície de resposta das variáveis supersaturação e intensidade de vibração na resposta diâmetro médio de Sauter.

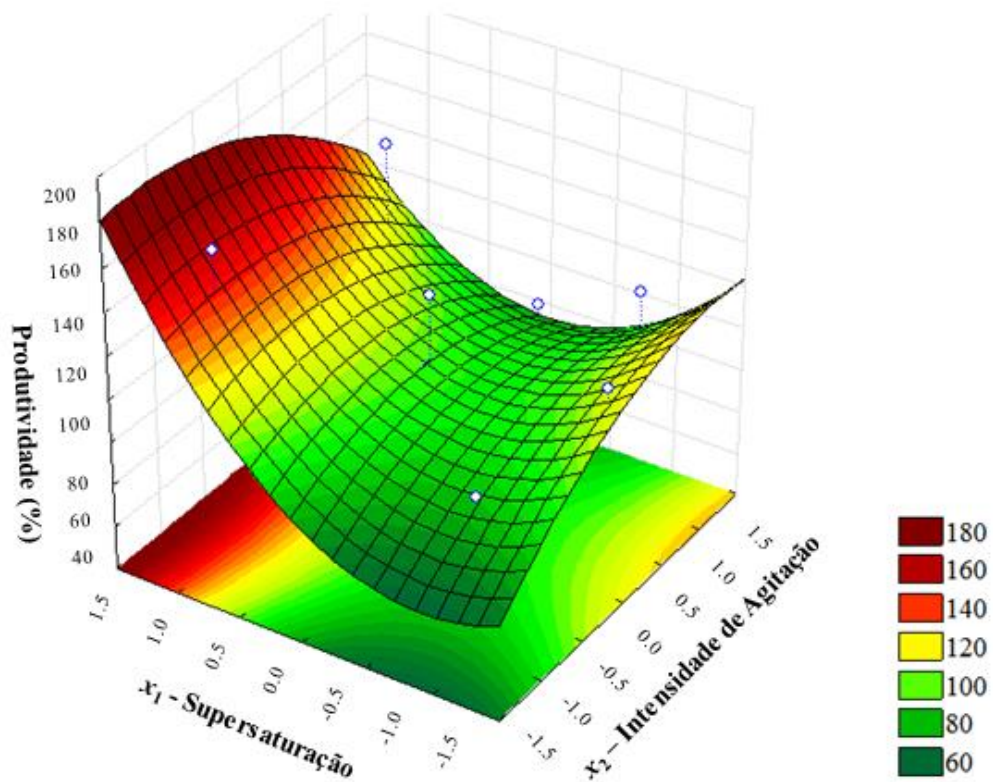


Figura 4.9 – Superfície de resposta de produtividade em função das variáveis supersaturação e intensidade de vibração.

Na Figura 4.9 é visualizada a superfície de resposta de produtividade em função das variáveis supersaturação e intensidade de agitação. Observa-se o efeito decrescente na produtividade para diminuição dos valores destas variáveis, um comportamento semelhante pode ser observado para valores intermediários de supersaturação e altos valores de vibração. Nesta superfície, maiores respostas de produtividade são obtidas para altos índices de supersaturação e valores inferiores aos médios para intensidade de vibração.

4.3 – Condição operacional de resposta máxima

Calculou-se a condição operacional que maximizasse as respostas analisadas nos experimentos de cristalização, neste cálculo foi considerado como “desejabilidade” 1 a resposta máxima para produtividade e diâmetro de Sauter, valores inferiores de resposta mínima tiveram peso zero. Esta operação foi realizada após a análise canônica das equações dos modelos ajustados para as duas respostas. Nesta análise verificou-se que para ambas as respostas obteve-se ponto de sela e foi necessário atribuir valor zero para duas raízes características da resposta produtividade. Mediante tal dificuldade estatística, optou-se pela otimização que levasse em consideração os níveis de desejabilidade para cada resposta. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores das variáveis codificadas para esta condição operacional bem como seus valores reais correspondentes.

Tabela 4.5 – Condições operacionais para a condição de resposta máxima

x_1	x_2	x_3	S	Γ	t (min)
1,353	-0,731	0,217	1,20	0,514	82,0

Nestas condições foram realizados testes em triplicata com o objetivo de verificar a exatidão do modelo proposto. Os testes apresentaram em média uma produtividade de 163,12%, com diâmetro médio de Sauter de 1,481mm. O modelo prevê na condição de resposta máxima para a variável produtividade de 162,64%, para o diâmetro médio de Sauter, o valor predito foi de 1,466 mm. Observa-se que também que esta condição proposta não difere muito das condições do experimento número 10 do planejamento, no qual obteve boas respostas. As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam respectivamente os resultados obtidos na condição otimizada em comparação as respostas do planejamento de experimentos.

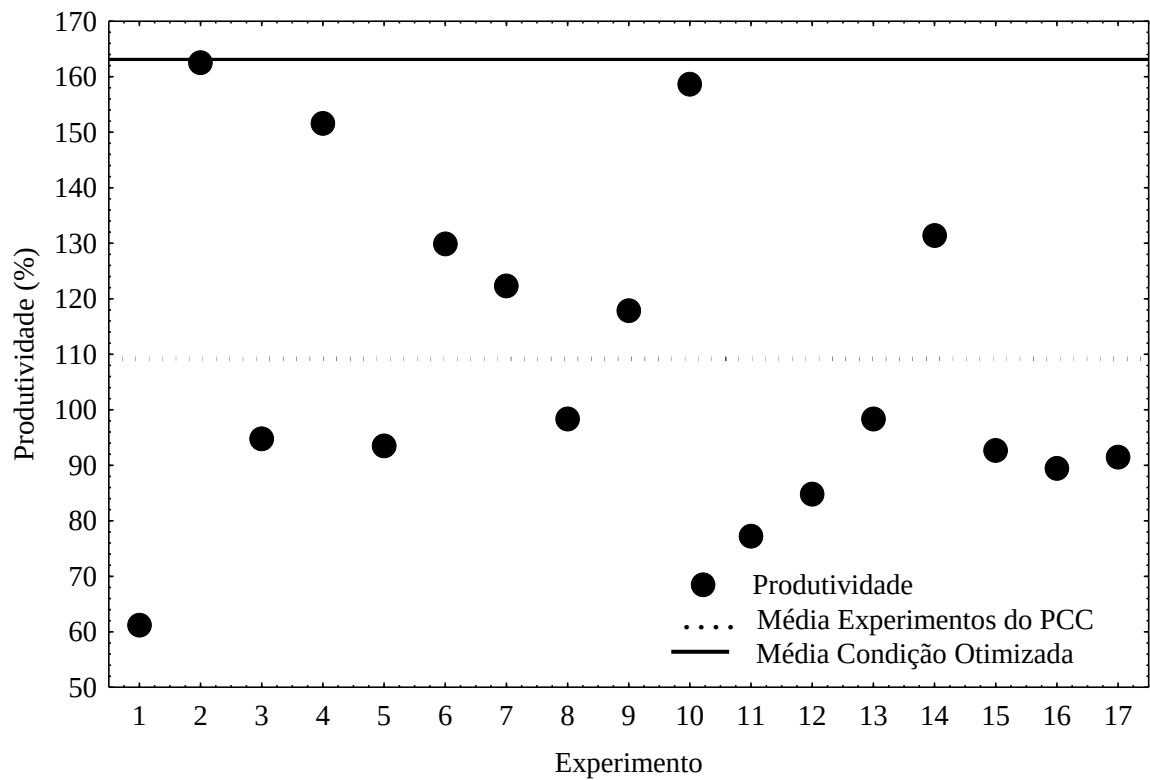


Figura 4.10 – Resposta para produtividade na condição otimizada em relação aos resultados obtidos no planejamento de experimentos.

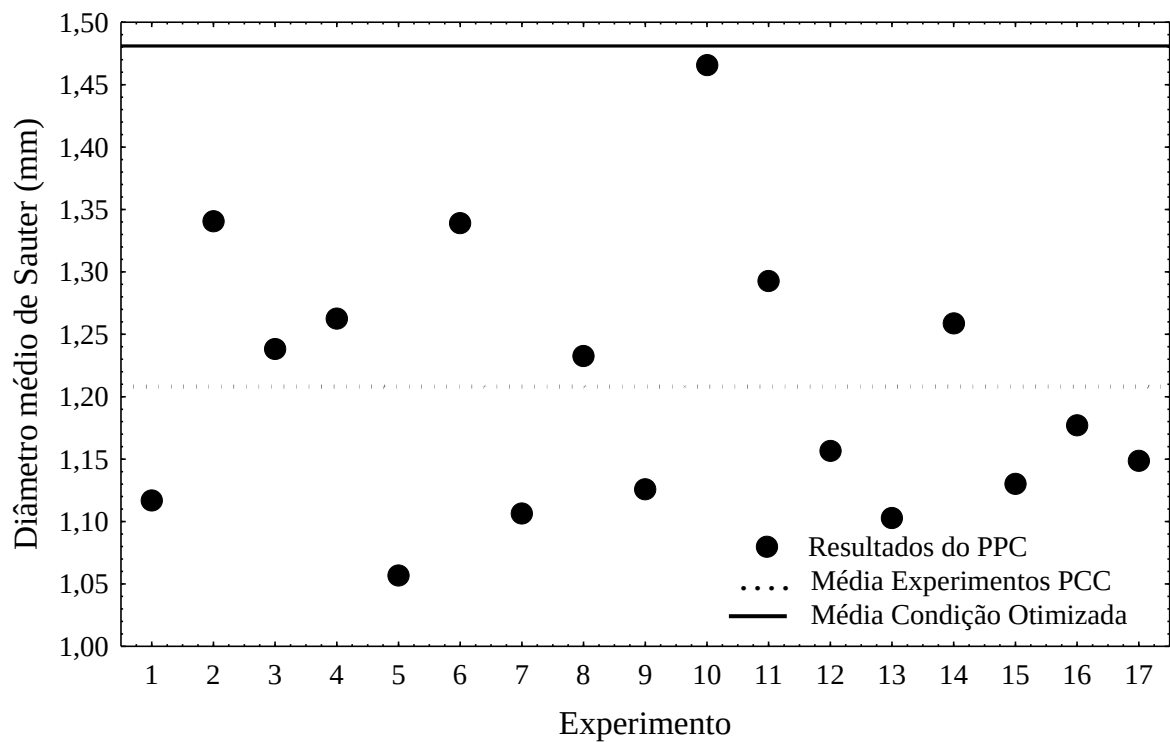


Figura 4.11 – Resposta para diâmetro médio de Sauter na condição otimizada em relação aos resultados do PCC.

4.4 – Análise de crescimento cristalino

A análise de crescimento cristalino foi realizada com experimentos na condição otimizada, estes tiveram seus tempos de operação distintos, com diferença de 14 min em cada teste até atingir-se o tempo final de 82 min. No primeiro experimento, as condições de supersaturação e vibração do meio foram as mesmas da condição na resposta máxima, ao atingir o tempo de 14 min de operação o processo foi interrompido, os cristais separados em uma peneira Tyler 28 (0,595 mm) e lavados com solução alcóolica, estes cristais foram definidos como amostras de tempo 14.

No segundo experimento foi realizado o mesmo procedimento, mas neste o processo de cristalização foi interrompido no tempo de 28 min, os cristais separados da solução foram definidos como amostras do tempo 28, procedeu-se da mesma forma até o tempo de 82 min. Para cada tempo amostral foram realizados três experimentos. Para a análise de crescimento, na separação dos cristais também foi utilizada a peneira Tyler 28 (0,595 mm) para obtenção das frações mássicas de cristais com dimensão menor que os cristais semeados. A fração mássica retida em cada peneira para cada intervalo de tempo amostral é apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Frações mássicas dos cristais presentes nas peneiras de acordo com o tempo de cristalização.

Tempo (min)	Fração mássica, $x_{c,t}$					
	Peneiras					
	# 12	# 14	# 16	# 20	# 24	# 28
14	0,0125	0,0343	0,1071	0,6430	0,0688	0,1343
28	0,0517	0,0856	0,2269	0,4803	0,0748	0,0807
42	0,0931	0,1173	0,2837	0,3799	0,0401	0,0859
56	0,1275	0,1697	0,3793	0,2572	0,0398	0,0265
70	0,1704	0,2463	0,2808	0,2428	0,0259	0,0338
82	0,2181	0,3213	0,2673	0,1352	0,0371	0,0210

Observa-se que mesmo em quantidade pequena, durante toda a cristalização, houve na solução, cristais com menores dimensões que os das sementes adicionadas, tal fato sugere a existência de nucleação ou quebra dos cristais devido ao choque entre os mesmos ou entre estes e a parede ou discos do cristalizador. Os cristais provenientes de cada tempo amostral foram submetidos à técnica de quarteamento, no qual foram selecionados 10 g de cada

amostra. A massa de cristais existente em cada peneira de acordo com os dados percentuais mássicos é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Massa de cristais durante o processo de cristalização.

Massa de cristais, $M_c \times 10^4$ (kg)						
Tempo (min)	Peneiras					
	# 12	# 14	# 16	# 20	# 24	# 28
14	1,25	3,43	10,71	64,3	6,88	13,43
28	5,17	8,56	22,69	48,03	7,48	8,07
42	9,31	11,73	28,37	37,99	4,01	8,59
56	12,75	16,97	37,93	25,72	3,98	2,65
70	17,04	24,63	28,08	24,28	2,59	3,38
82	21,81	32,13	26,73	13,52	3,71	2,10

Da mesma forma como realizado na determinação da massa média de uma sementes, M_s (Tabela 3.6), foi determinado o valor da massa unitária média para os cristais de sacarose em cada faixa granulométrica, $\bar{m}_{cr}$, os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Massa média de cristais de sacarose retidos em cada peneira.

Massa média dos cristais, $\bar{m}_{cr} \times 10^6$ (kg)					
#12	# 14	# 16	# 20	# 24	# 28
7,66	5,66	4,40	3,67	1,97	0,98

O número de cristais retidos em cada peneira para cada amostra foi calculado usando a Equação (3.12), os resultado obtidos são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Número de cristais de sacarose calculado para cada tempo de cristalização.

Número de cristais na suspensão ao longo do processo, N_c						
Tempo (min)	Peneiras					
	# 12	# 14	# 16	# 20	# 24	# 28
14	16	61	243	1751	349	16
28	67	151	516	1308	380	67
42	122	207	645	1034	204	122
56	166	300	862	700	202	166
70	222	436	638	661	132	222
82	285	568	608	368	188	285

Com os valores do número de sementes, foi obtida a massa unitária média dos cristais presentes na suspensão ao longo do processo. Este valor foi determinado através da Equação (3.11), os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Massa unitária média dos cristais presentes na solução.

Massa unitária média, $\bar{m}_c \times 10^6$ (kg)						
Tempo (min)	Peneiras					
	# 12	# 14	# 16	# 20	# 24	# 28
14	9,576	19,40	47,12	236,2	13,55	13,16
28	3,961	48,41	99,84	176,4	14,73	7,909
42	71,32	66,33	124,8	139,5	7,896	8,418
56	97,68	95,97	166,9	94,47	7,837	2,597
70	130,5	139,3	123,6	89,18	5,100	3,312
82	167,1	181,7	117,6	49,66	7,305	2,058

Por fim, determinou-se o incremento de dimensão linear dos cristais ao longo do processo de cristalização na condição ótima de operação. Estes valores foram calculados isolando esta variável na Equação (3.10) e são apresentados na Tabela 4.11. Os dados referentes às peneira de abertura menor que a utilizada pelas sementes (Tyler 20) não foram considerados na determinação do incremento pois as mesma retém cristais menores que as sementes introduzidas. O valor do comprimento linear da semente, L_s , foi de $0,523 \times 10^{-3}$ m, número obtido através da média de comprimento de 50 sementes de sacarose, medidas com paquímetro digital (King Tools, resolução 0,01 mm).

Tabela 4.11 – Incremento de dimensão linear dos cristais durante o processo de cristalização.

Incremento de dimensão linear, $\Delta L_{ct} \times 10^3$ (m)					
Tempo (min)	Peneiras				
	# 12	# 14	# 16	# 20	Média
14	0,20	0,39	0,70	1,58	0,72
28	0,63	0,71	1,05	1,38	0,95
42	0,88	0,85	1,17	1,24	1,04
56	1,04	1,03	1,35	1,02	1,11
70	1,20	1,24	1,17	0,99	1,15
82	1,35	1,40	1,14	0,72	1,15

Os resultados médios provenientes da Tabela 4.11 em função do tempo de cristalização são visualizados na Figura 4.12, nesta o tempo é apresentado em horas.

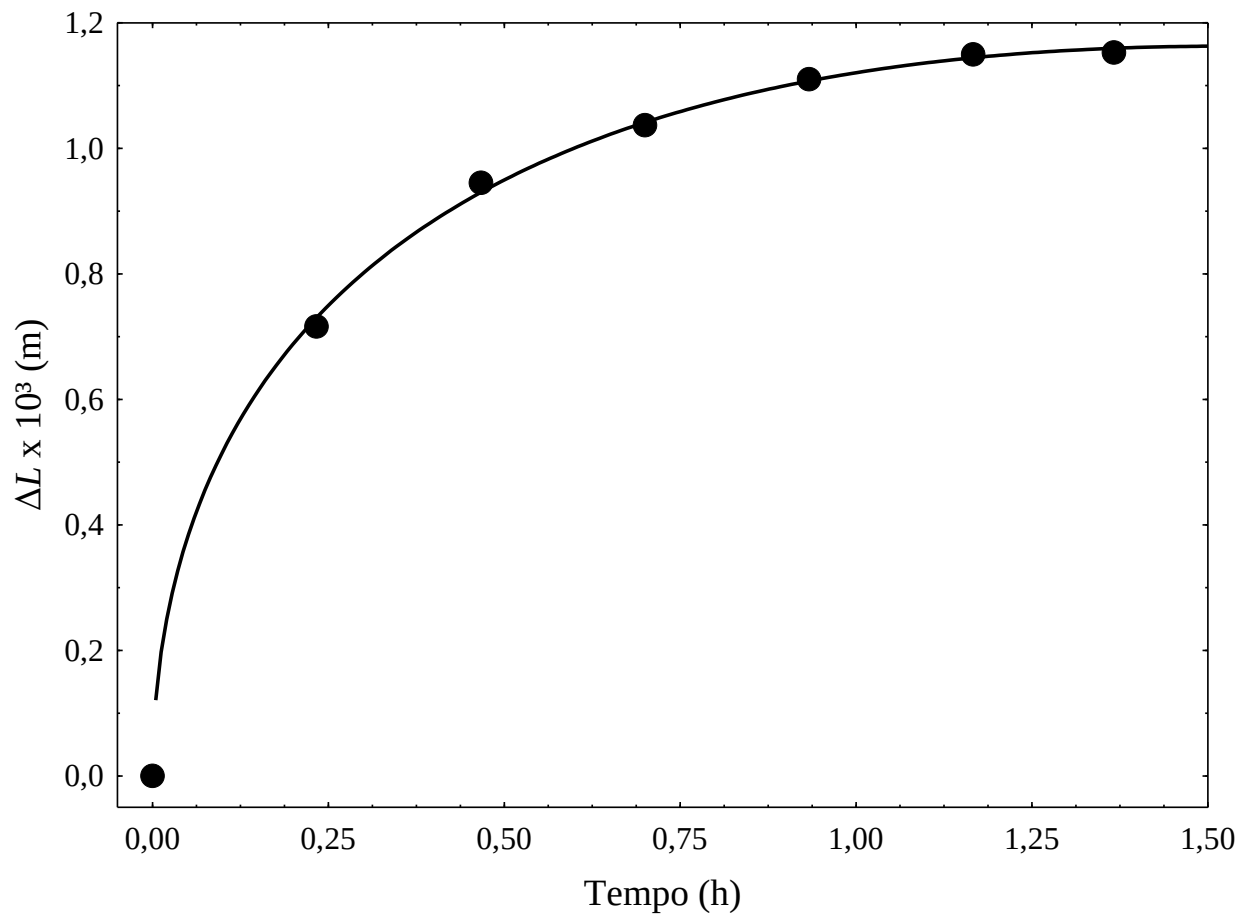


Figura 4.12- Incremento de dimensão linear dos cristais em função do tempo de processo.

A curva de ajuste dos pontos foi obtida através do *software Tablecurve 2D* (versão 5.0), esta é proveniente da curva de ajuste do polinômio descrito na Equação (4.3), na qual b e c são parâmetros a ajustar. Neste ajuste, com os parâmetros encontrados, o coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido foi de 0,9956.

$$y = bx + cx^{0,5} \quad (4.3)$$

Os parâmetros obtidos foram analisados mediante seu nível p , isto é, se este valor obtido estava abaixo do mínimo exigido para confiança estatística. Os valores estimados para os parâmetros da Equação (4.3), bem como seu intervalo de confiança são apresentados na Tabela 4.12. Verifica-se que o nível observado para os parâmetros b e c estão abaixo de 5%, como estipulado.

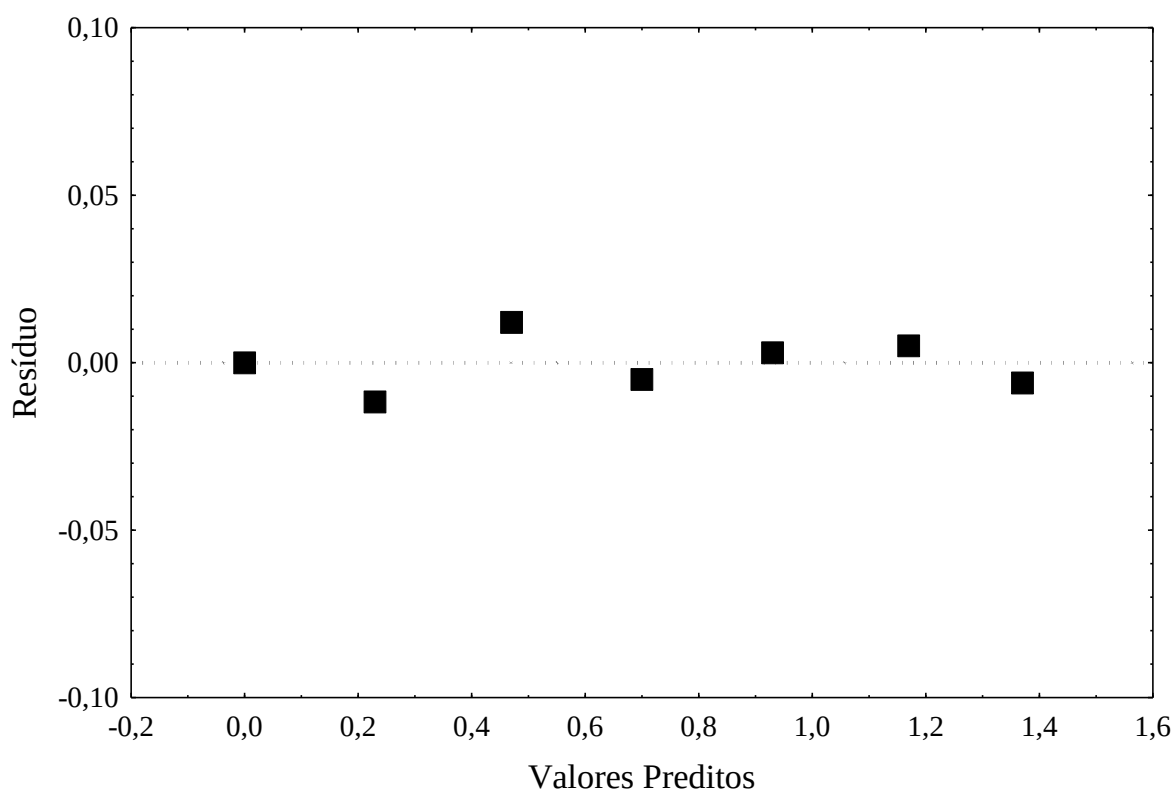
Tabela 4.12 – Nível p observado para os parâmetros ajustados ao modelo da Equação (4.3).

Parâmetro	Valor Estimado	Nível p observado	Intervalo de Confiança
b	-0,776	$< 10^{-4}$	[-0,85837; -0,69443]
c	1,897	$< 10^{-4}$	[1,81555; 1,979413]

A Equação (4.4) apresenta o incremento de dimensão linear com o tempo.

$$\Delta L_{ct} = -0,776t + 1,897t^{0,5} \quad (4.4)$$

O comportamento residual visualizado na Figura 4.13, apresenta valores aleatórios e variantes em torno do ponto zero, demonstrando assim que o modelo encontrado é estatisticamente válido.

**Figura 4.13** – Análise residual dos valores obtidos pelo modelo.

A taxa de crescimento linear, G , é definida de acordo com a Equação (2.4). Diferenciando a equação genérica do ajuste, na Equação (4.5) obtém-se:

$$G = \frac{dL_{ct}}{dt} = \frac{d(\Delta L_{ct})}{dt} = -0,776 + \frac{0,948}{\sqrt{t}} \quad (4.5)$$

Os valores da taxa de crescimento em função do tempo de cristalização são apresentados na Figura 4.14. Observa-se o rápido decaimento da taxa para os primeiros 20 min de operação, destaca-se que a partir do quinto tempo de amostragem (70 min) não há variação significativa na taxa, fazendo com que o incremento de dimensão linear no cristal tenda assintoticamente a zero.

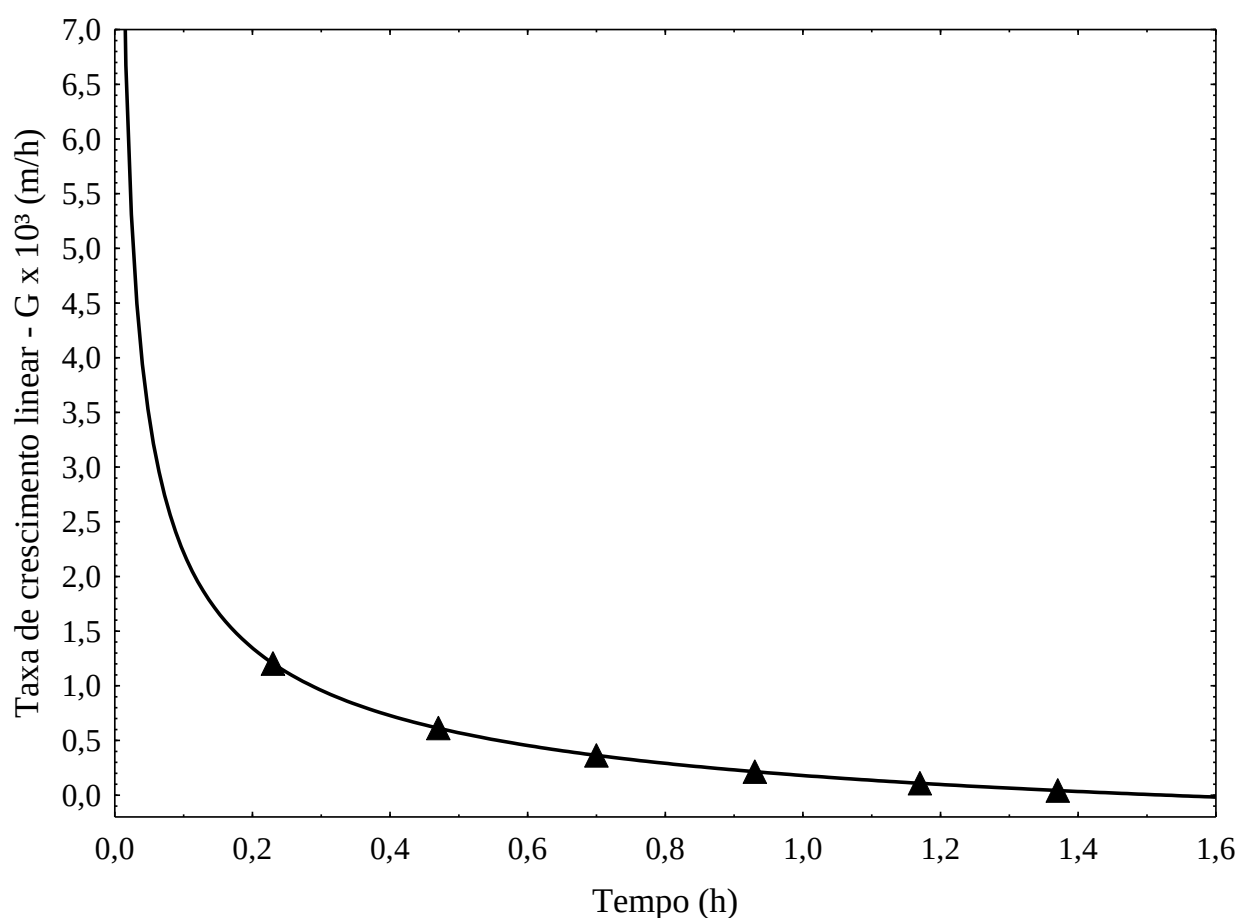


Figura 4.14 – Crescimento linear cristalino em função do tempo.

Em comparação com os resultados obtidos por Pereira (1997), para o tempo de 1 h de cristalização, os resultados alcançados neste estudo para taxa de crescimento linear demonstraram superiores, com um valor 78% acima ao alcançado pelo pesquisador. Ressalta-se que os processos não foram idênticos, nos quais o tempo de operação utilizado pelo

pesquisador foi de 25 h, a intensidade de vibração variada durante o experimento e as sementes utilizadas possuíam três granulometrias distintas.

Devido aos ensaios serem conduzidos em condições operacionais que visavam resposta máxima de produtividade e diâmetro médio cristalino, o processo ser operado em quantidade máxima de sementes que forneçam movimentação aleatória aos cristais ao final do processo, e, na análise das variáveis significativas, a supersaturação possuir papel determinante nas duas repostas analisadas, as variações encontradas para a taxa de crescimento cristalino sugerem que estas três diferenças operacionais são determinantes na variação entre os resultados comparados. Em seu trabalho, Pereira (1997) trabalhou com nível de supersaturação de 1,10, valor inferior ao utilizado neste trabalho, no qual o valor do adimensional de supersaturação foi 1,20. Em teste preliminares determinou-se a condição máxima na qual os cristais possuíam movimento aleatório na solução, operando-se na condição com grande população de sementes, favorecendo a produtividade. Tais modificações adotadas sugerem a diferença entre os valores encontrados para as taxas de cristalização.

No Capítulo 5 foi apresentada a conclusão do trabalho relativa aos resultados obtidos no planejamento de experimentos, na condição otimizada de operação e os resultados obtidos na análise de crescimento cristalino. Neste capítulo também foram feitas sugestões para trabalhos futuros visando à continuidade do estudo de cristalização de sacarose em leito vibrado.

5 – CONCLUSÃO

5.1 – Conclusão

5.1.1 – Testes preliminares

No teste realizado para determinação da quantidade máxima de sementes, nas quais estas ainda possuísem movimentação livre na solução e mantivessem a fluidização do leito, o valor obtido foi de 12 g em 280 mL de solução, isto é, $42,8 \text{ kg.m}^{-3}$.

No teste que avaliou a faixa na qual a vibração do leito fornecia movimentação adequada aos cristais da solução, os valores obtidos para rotação mínima e máxima do excêntrico foram de 248 rpm com Γ igual a 0,333 e 469 rpm com Γ igual a 1,193, respectivamente.

5.1.2 – Planejamento Composto Central

Na análise estatística dos resultados experimentais do Planejamento Composto Central, as variáveis supersaturação, intensidade de agitação e tempo de operação demonstraram-se significativas para as repostas analisadas, sendo necessário a consideração da interação entre as elas.

Constatou-se que somente a baixa intensidade de vibração favoreceu o aumento da produtividade e do diâmetro médio do cristal para um alto índice de supersaturação. A baixa intensidade de vibração favoreceu a transferência de massa para a superfície cristalina mediante a redução da camada limite em torno do cristal. Para elevada intensidade de vibração em alto índice de supersaturação foi observado queda para ambas as respostas, tal constatação sugere que a alta vibração favoreceu o choque entre os cristais ocasionando quebra, diminuindo consequentemente o tamanho final dos mesmos.

A condição otimizada de operação estabeleceu valor máximo para supersaturação, valor baixo para a intensidade de vibração e intermediário para o tempo de operação, isto é, $S = 1,20$, $\Gamma = 0,514$ (308 rpm) e $t = 82 \text{ min}$.

Nesta condição o valor médio obtido experimentalmente para a reposta produtividade foi de 163,12% e de 1,481 mm para diâmetro médio de Sauter, resultados

ligeiramente superiores aos previstos pelo modelo, este previu o valor de 162,14% para produtividade e 1,466 para resposta diâmetro médio de Sauter.

5.1.3 – Análise de crescimento cristalino

Para os experimentos nos quais avaliou-se o crescimento cristalino as frações mássicas dos cristais presentes nas peneiras em função do tempo de cristalização demonstraram que durante todo o processo de cristalização houve a presença de cristais menores do que as sementes introduzidas, indicando a possível quebra dos mesmos devido o choque físico ou ainda a presença de nucleação.

A taxa de crescimento linear, G , decresceu significativamente nos primeiros minutos de operação, tal parâmetro não possuiu variação significativa ao final do processo, tendo seu valor tendendo a um valor próximo a zero. Os resultados alcançados nesta análise demonstraram-se superiores aos alcançados em outro trabalho com metodologia semelhante, tendo como principais diferenças a população de sementes, nível de supersaturação e análise das variáveis significativas, demonstrando que a análise estatística para obtenção da condição de reposta máxima foi fundamental na comparação de resultados.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros em cristalização de sacarose em leite vibrado, tem-se:

- Utilização de um sistema diferente ao peneiramento na quantificação granulométrica dos cristais, podendo comparar com os resultados obtidos de fração mássica de cristais retidos na condição otimizada deste estudo.
- Realização de testes com diferentes soluções, ou utilização de nova metodologia que promova melhor processo de separação dos cristais após a cristalização.
- Utilização de técnica mais atual na medição da taxa de crescimento do cristal, como a FBRM (Mettler Toledo[®]).
- Análise da aglomeração dos cristais após o processo de cristalização.

- Comparação da taxa de crescimento cristalino para diferentes tamanhos de sementes.
- Utilização de imagens microscópicas a fim de melhor compreender se os cristais com granulometria menor que as sementes são oriundos do choque entre estes e partes do cristalizador (ou entre os próprios cristais) ou são provenientes de nucleação indesejada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**. Brasil, v.44, p. 2913-2919, abril.2010.
- AQUILANO, D.; RUBBO, M.; MANTOVANI, G.; VACCARI, G.; SGUALDINO, G. MYERSON, A. S.; TOYOKURA, K. Crystallization as a separation process. **American Chemical Society**, Washington, 1990. p.72-84.
- BESSA, J. A de A. **Cristalização de ácido cítrico – influência da agitação com paleta rotativa e com discos vibrados**. 2001. 93p. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 2001.
- BUBNÍK, Z.; KADLEC, P. Sucrose Crystal Shape Factors, **Zuckerind.** v.5. p. 345-350. 1992.
- CASTRO, S. B.; ANDRADE, S. A. C. **Tecnologia do açúcar**. Universitária UFPE. v.1. 2007. 385p.
- FARIA, N. C. M. **Quantificação da morfologia de cristais de açúcar e sua aplicação ao estudo das cinéticas de cristalização**. 2001. 225p. Porto, Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade do Porto, Porto, 2001.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Roma, **Food Outlook – Biannual report on global food markets**, Roma, 2014. 142p.
- 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.
- FINZER, J.R.D. **Desenvolvimento de um secador de leite vibro-jorrado**. 1989. 258p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), UNICAMP-FEA, Campinas, 1989.
- GAUDER, M; GRAEFF-HÖNNINGER, S; CLAUPEIN, W. The impact of a growing bioethanol industry on food production in Brazil. **Applied Energy**, v.88, p. 672-679, 2011.
- HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. Mestre Juo. v.2, 1969. 651 p.
- HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. Elsevier Publishing. 1986. 651 p.
- JENKINS, G. H., **Introduction to cane sugar technology**, Amsterdam, Elsevier Science Publishing, p. 265-408, 1966.
- JONES, A. G. **Crystallization process systems**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 341p.

- MALAGONI, R. A. **Cristalização de ácido cítrico em leite vibrado**. 2010. 297p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 2010.
- MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 2005. 272p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSCar, São Carlos, 2005.
- MANTELLATO, P. E. **A usina de açúcar e álcool do futuro – Agregando valor a commodities do setor sucro-alcooleiro: O caso brasileiro da produção integrada de plástico biodegradável, açúcar e álcool**. 2003. 79p. Monografia (Pós-graduação em Gestão de Negócios), INPG, Rio Claro, 2003.
- MARQUES, M. O.; MARQUES, T. A.; JÚNIOR, L. C. A. **Tecnologia do açúcar. Produção e industrialização da cana-de-açúcar**. Funep, 2001. 170 p.
- MORAIS, A. dos S. **Cristalização de ácido cítrico: otimização operacional**. 2007. 95p. Uberlândia, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 2007.
- MULLIN, J. W. **Crystallization**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 594p.
- MYERSON, A. S; **Handbook of Industrial Crystallization**, Boston: Butterworth-Heinemann, v.3, 2002. 313p.
- NEVES, M. R.; BATALHA, M. O. . Desenvolvimento e novas tendências do setor sucroalcooleiro. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, XVII, Gramado, 1997. **Anais do XVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Gramado, 1997.
- NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. 1. ed. São Carlos: 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, 350p. 1985.
- OETTERER, M; SARMENTO, REGITANO d’DARCE, M.A; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.1, p.135-195, 2006.
- OUIAZZANE, S; MESSNAOUI, B; ABDERAFLI, S; WOUTERS, J; BOUNAHMIDI, T. Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**, v.310, p. 798-803, 2007.
- OUIAZZANE, S; MESSNAOUI, B; ABDERAFLI, S; WOUTERS, J; BOUNAHMIDI, T. Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. **Journal of Crystal Growth**, v.310, p. 3498-3503, 2008.
- PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. NBL, 1990. 245p.
- PEREIRA, A. G., **Cristalização de sacarose em leite vibro – jorrado**. 1997. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 1997.

- PEREIRA, M. M., **Otimização operacional da cristalização de sacarose em leite vibro-jorrado**. 1999. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 1999.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. N. **Chemical Engineers' Handbook**, 1984. 2640p.
- QUINTAS, M; BRANDÃO, T.R.S; SILVA, C.L.M; CUNHA, R.L. Rheology of supersaturated sucrose solutions. **Journal of Food Engineering**, Setembro v.77, p.844–852, 2005.
- REIN, Peter. **Cane Sugar Engineering**. Bartens, 1997. 768p.
- SILVA, A. T. C. R. **Estudo da Cristalização da Frutose em Diferentes Meios**. 2010. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSCar, São Carlos, 2010.
- SILVA, F. V. **Cristalização de sacarose: influência das variáveis do processo e otimização operacional**. 2013. 52p. Monografia (Graduação em Engenharia Química), Uberlândia, UFU, 2013.
- SFREDO, M. A. **Estudo da dispersão na secagem de frutos de café em secador de bandejas vibradas**. 2006. 319p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 2006.
- SGUALDINO, G.; VACCARI, G.; MANTOVANI G.; AQUILANO D. Implications of crystal growth theories for mass crystallization: Application to crystallization of sucrose. **Crystal Growth and Charact.** v.32, p.225-245, 1996.
- TEIXEIRA, G. A. **Estudo da produtividade no processo de cristalização de ácido cítrico em leite vibrado**. 2011. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFU, Uberlândia, 2011.
- TEIXEIRA, G. A; VIEIRA, W. F.; FINZER, J. R. D.; MALAGONI, R. A. Operational optimization of anhydrous citric acid crystallization using larger number of seed crystals. **Powder Technology**, v.217, p.634-640, 2012a.
- TEIXEIRA, G. A; VIEIRA, W. F.; FINZER, J. R. D.; MALAGONI, R. A. Citric acid crystallization process in dense phase using vibrated bed. **Journal of Food Engineering**, v.111, p.458-465, 2012b.
- UNICA. 2013. União – União da Indústria de Cana-de-açúcar. **Sugarcane Industry in Brazil**. 20p. Disponível em <www.unica.com.br/documentos.php>. Acessado em 17 out 2013.
- VERAS, M. H. D; FINZER, J. R. D., Cristalização de sacarose em sistema vibrado, In: **XX Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados**, São Carlos, 1992, 431 – 437.
- VERAS, M. H. D; FINZER, J. R. D., Desempenho de um cristalizador de leite vibro-jorrado, In: **XXI Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos**, Ouro Preto, 1993, 325 – 335.

APÊNDICE A

CALIBRAÇÃO DO TERMOPAR

Com a finalidade de obter as equações de calibração de temperatura do termopar acoplado ao cristalizador e do banho termostatizado foi realizado um teste preliminar aos experimentos com os seguintes equipamentos:

- Banho termostatizado (TECNAL, Modelo TE – 184), este aparelho possui um termopar (0,1°C de precisão) e pode operar de 0 a 90°C;
- Termopar (Fullgauge, modelo TIC-17RGT), com resolução 0,1°C;
- Termômetro de mercúrio (Incoterm, 175770/08) com precisão de 0,1°C, podendo operar de -10 a 100°C.

Os dois termopares e o termômetro foram posicionados a 0,04 m de profundidade e próximos entre si para realização das medições. O procedimento adotado consistiu na elevação da temperatura de dez em dez graus a partir de 10°C até 80°C com ponto final em 85°C, e posteriormente realizado o processo inverso, isto é, de 85°C até 10°C, totalizando 18 medições em nove temperaturas diferentes. Após ajuste do *set point* do banho, esperou-se a estabilização da temperatura para iniciar a obtenção dos dados.

Os dados obtidos são apresentados da Tabela A.1 até a Tabela A.18, onde $T_{termopar}$ é a temperatura do termopar acoplado ao cristalizador, $T_{termômetro}$ é a temperatura do termômetro padrão e T_{banho} é a temperatura do termopar existente no banho termostatizado.

Tabela A.1 – Dados para a temperatura de 10°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	9,5	9,6	10,0
2	9,4	9,6	10,0
3	9,4	9,7	10,1
4	9,4	9,7	10,0
5	9,4	9,6	10,0
6	9,4	9,6	10,0
7	9,4	9,6	10,0
8	9,4	9,7	10,1
9	9,4	9,7	10,1
10	9,5	9,7	10,1
Somatório	94,2	96,5	100,4
Média	9,42	9,65	10,04
Maior Temperatura	9,5	9,7	10,1
Menor Temperatura	9,4	9,6	10,0
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1
Variância	0,002	0,003	0,003
Desvio Padrão	0,042	0,052	0,052

Tabela A.2 – Dados para a temperatura de 20°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	19,0	19,5	20,2
2	19,0	19,5	20,0
3	19,0	19,4	20,0
4	19,1	19,4	20,0
5	19,0	19,4	20,0
6	19,0	19,4	20,0
7	19,0	19,3	20,0
8	19,0	19,3	20,0
9	19,0	19,4	20,0
10	19,0	19,4	20,0
Somatório	190,1	194,0	200,2
Média	19,01	19,40	20,02
Maior Temperatura	19,1	19,5	20,2
Menor Temperatura	19,0	19,3	20,0
Variação da Temperatura	0,1	0,2	0,2
Variância	0,001	0,004	0,004
Desvio Padrão	0,032	0,067	0,063

Tabela A.3 – Dados para a temperatura de 30°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	29,0	29,4	30,1
2	29,0	29,5	30,1
3	29,0	29,4	30,1
4	29,0	29,4	30,1
5	29,0	29,4	30,1
6	29,0	29,4	30,1
7	29,0	29,4	30,1
8	29,0	29,4	30,0
9	29,0	29,4	30,0
10	29,0	29,4	30,0
Somatório	290,0	294,1	300,7
Média	29,00	29,41	30,07
Maior Temperatura	29,0	29,5	30,1
Menor Temperatura	29,0	29,4	30,0
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,1
Variância	0,000	0,001	0,002
Desvio Padrão	0,000	0,032	0,048

Tabela A.4 – Dados para a temperatura de 40°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	39,1	39,2	40,0
2	39,0	39,2	39,9
3	39,0	39,1	39,9
4	38,9	39,0	39,9
5	38,7	39,0	39,9
6	38,7	39,1	39,9
7	38,9	39,3	40,1
8	38,9	39,3	40,1
9	38,8	39,3	40,1
10	38,9	39,2	40,0
Somatório	388,9	391,7	399,8
Média	38,89	39,17	39,98
Maior Temperatura	39,1	39,3	40,1
Menor Temperatura	38,7	39,0	39,9
Variação da Temperatura	0,4	0,3	0,2
Variância	0,016	0,013	0,008
Desvio Padrão	0,129	0,116	0,092

Tabela A.5 – Dados para a temperatura de 50°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	48,7	48,8	49,8
2	48,6	49,0	49,8
3	48,8	49,1	50,1
4	48,8	49,2	50,1
5	48,9	49,2	50,1
6	48,8	49,1	50,0
7	48,8	49,1	50,0
8	48,8	49,1	50,0
9	48,8	49,1	50,0
10	48,8	49,1	50,1
Somatório	487,8	490,8	500,0
Média	48,78	49,08	50,00
Maior Temperatura	48,9	49,2	50,1
Menor Temperatura	48,6	48,8	49,8
Variação da Temperatura	0,3	0,4	0,3
Variância	0,006	0,013	0,013
Desvio Padrão	0,079	0,113	0,115

Tabela A.6 – Dados para a temperatura de 60°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	58,6	59,0	60,0
2	58,7	58,9	60,0
3	58,6	58,9	59,9
4	58,5	58,9	59,9
5	58,4	58,8	59,9
6	58,4	58,9	60,0
7	58,6	58,9	59,9
8	58,7	58,9	60,0
9	58,7	58,9	60,0
10	58,7	58,9	60,0
Somatório	585,9	589,0	599,6
Média	58,59	58,90	59,96
Maior Temperatura	58,7	59,0	60,0
Menor Temperatura	58,4	58,8	59,9
Variação da Temperatura	0,3	0,2	0,1
Variância	0,014	0,002	0,003
Desvio Padrão	0,119	0,047	0,051

Tabela A.7 – Dados para a temperatura de 70°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	68,6	68,9	70,1
2	68,4	68,8	70,1
3	68,3	68,8	70,0
4	68,6	68,9	70,1
5	68,4	68,8	70,1
6	68,4	68,8	70,1
7	68,4	68,8	70,1
8	68,4	68,8	70,1
9	68,4	68,9	70,1
10	68,5	68,9	70,1
Somatório	684,4	688,4	700,9
Média	68,44	68,84	70,09
Maior Temperatura	68,6	68,9	70,1
Menor Temperatura	68,3	68,8	70,0
Variação da Temperatura	0,3	0,1	0,1
Variância	0,010	0,003	0,001
Desvio Padrão	0,097	0,052	0,032

Tabela A.8 – Dados para a temperatura de 80°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	78,1	78,4	80,0
2	78,2	78,5	80,1
3	78,2	78,6	80,1
4	78,2	78,5	80,1
5	78,0	78,4	80,0
6	77,9	78,5	80,0
7	77,9	78,4	80,0
8	78,0	78,5	80,1
9	77,9	78,5	80,0
10	77,9	78,5	80,1
Somatório	780,3	784,8	800,5
Média	78,03	78,48	80,05
Maior Temperatura	78,2	78,6	80,1
Menor Temperatura	77,9	78,4	80,0
Variação da Temperatura	0,3	0,2	0,1
Variância	0,018	0,004	0,003
Desvio Padrão	0,134	0,063	0,053

Tabela A.9 – Dados para a temperatura de 85°C (ida).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	82,9	83,5	85,0
2	83,0	83,5	85,1
3	82,8	83,4	85,0
4	82,7	83,5	85,1
5	82,8	83,5	85,1
6	82,9	84,5	85,0
7	82,9	83,5	85,1
8	82,8	83,5	85,0
9	82,9	83,5	85,0
10	82,8	83,5	85,0
Somatório	828,5	835,9	850,4
Média	82,85	83,59	85,04
Maior Temperatura	83,0	84,5	85,1
Menor Temperatura	82,7	83,4	85,0
Variação da Temperatura	0,3	1,1	0,1
Variância	0,007	0,103	0,003
Desvio Padrão	0,085	0,321	0,051

Tabela A.10 – Dados para a temperatura de 85°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	83,0	83,6	85,0
2	83,0	83,5	85,1
3	83,0	83,5	85,1
4	83,0	83,5	85,1
5	83,1	83,6	85,1
6	83,1	83,6	85,1
7	83,0	83,5	85,1
8	82,9	83,5	85,0
9	82,9	83,5	85,1
10	82,9	83,5	85,1
Somatório	829,9	835,3	850,8
Média	82,99	83,53	85,08
Maior Temperatura	83,1	83,6	85,1
Menor Temperatura	82,9	83,5	85,0
Variação da Temperatura	0,2	0,1	0,1
Variância	0,005	0,002	0,002
Desvio Padrão	0,074	0,048	0,042

Tabela A.11 – Dados para a temperatura de 80°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	77,8	78,6	80,0
2	77,9	78,6	80,1
3	77,8	78,5	80,0
4	77,9	78,5	80,0
5	77,8	78,6	80,1
6	77,9	78,6	80,1
7	77,8	78,5	80,0
8	77,8	78,6	80,1
9	77,8	78,6	80,1
10	77,8	78,6	80,1
Somatório	778,3	785,7	800,6
Média	77,83	78,57	80,06
Maior Temperatura	77,9	78,6	80,1
Menor Temperatura	77,8	78,5	80,0
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1
Variância	0,003	0,003	0,003
Desvio Padrão	0,048	0,048	0,052

Tabela A.12 – Dados para a temperatura de 70°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	68,4	69,0	70,0
2	68,4	68,9	70,0
3	68,4	69,0	70,1
4	68,4	69,0	70,2
5	68,4	69,0	70,1
6	68,4	69,0	70,1
7	68,4	69,0	70,1
8	68,5	69,1	70,1
9	68,5	69,0	70,0
10	68,4	69,0	70,0
Somatório	684,2	690,0	700,7
Média	68,42	69,00	70,07
Maior Temperatura	68,5	69,1	70,2
Menor Temperatura	68,4	68,9	70,0
Variação da Temperatura	0,1	0,2	0,2
Variância	0,002	0,002	0,004
Desvio Padrão	0,042	0,047	0,067

Tabela A.13 – Dados para a temperatura de 60°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	58,8	59,0	60,0
2	58,8	59,0	60,0
3	58,8	59,0	60,0
4	58,7	58,9	60,0
5	58,7	59,0	60,0
6	58,8	59,0	60,0
7	58,7	58,8	59,8
8	58,5	58,7	59,6
9	58,6	58,8	59,8
10	58,7	59,1	60,0
Somatório	587,1	589,3	599,2
Média	58,71	58,93	59,92
Maior Temperatura	58,8	59,1	60,0
Menor Temperatura	58,5	58,7	59,6
Variação da Temperatura	0,3	0,4	0,4
Variância	0,010	0,016	0,019
Desvio Padrão	0,099	0,125	0,140

Tabela A.14 – Dados para a temperatura de 50°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	49,0	49,3	50,1
2	49,0	49,3	50,1
3	48,9	49,3	50,0
4	48,9	49,2	50,0
5	48,9	49,3	50,0
6	48,9	49,3	50,1
7	48,9	49,3	50,1
8	49,0	49,3	50,1
9	49,0	49,3	50,1
10	49,0	49,3	50,1
Somatório	489,5	492,9	500,7
Média	48,95	49,29	50,07
Maior Temperatura	49,0	49,3	50,1
Menor Temperatura	48,9	49,2	50,0
Variação da Temperatura	0,1	0,1	0,1
Variância	0,003	0,001	0,002
Desvio Padrão	0,053	0,032	0,048

Tabela A.15 – Dados para a temperatura de 40°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	39,2	39,5	40,1
2	39,2	39,4	40,1
3	39,2	39,4	40,0
4	39,2	39,4	40,0
5	39,1	39,3	40,0
6	39,1	39,3	40,0
7	39,1	39,3	39,9
8	39,0	39,2	39,9
9	39,1	39,3	40,0
10	39,1	39,3	40,0
Somatório	391,3	393,4	400,0
Média	39,13	39,34	40,00
Maior Temperatura	39,2	39,5	40,1
Menor Temperatura	39,0	39,2	39,9
Variação da Temperatura	0,2	0,3	0,2
Variância	0,004	0,007	0,004
Desvio Padrão	0,067	0,084	0,067

Tabela A.16 – Dados para a temperatura de 30°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	29,4	29,8	30,2
2	29,6	29,8	30,3
3	29,6	29,9	30,4
4	29,6	29,8	30,3
5	29,3	29,8	30,1
6	29,6	29,9	30,4
7	29,6	30,0	30,4
8	29,3	29,6	30,1
9	29,3	29,7	30,1
10	29,5	29,8	30,3
Somatório	290,0	298,1	302,6
Média	29,00	29,81	30,26
Maior Temperatura	29,6	30,0	30,4
Menor Temperatura	29,3	29,6	30,1
Variação da Temperatura	0,3	0,4	0,3
Variância	0,019	0,012	0,016
Desvio Padrão	0,140	0,110	0,127

Tabela A.17 – Dados para a temperatura de 20°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	19,4	19,6	20,1
2	19,4	19,5	20,0
3	19,3	19,4	20,0
4	19,2	19,4	20,0
5	19,0	19,2	19,7
6	19,1	19,3	20,0
7	19,3	19,0	20,1
8	19,3	19,4	20,0
9	19,0	19,3	19,7
10	19,0	19,3	20,0
Somatório	192,0	193,4	199,6
Média	19,20	19,34	19,96
Maior Temperatura	19,4	19,6	20,1
Menor Temperatura	19,0	19,0	19,7
Variação da Temperatura	0,4	0,6	0,4
Variância	0,027	0,027	0,020
Desvio Padrão	0,163	0,164	0,143

Tabela A.18 – Dados para a temperatura de 10°C (volta).

Tempo (min)	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
1	9,5	9,7	10,1
2	9,5	9,8	10,1
3	9,5	9,8	10,0
4	9,5	9,8	10,1
5	9,5	9,8	10,1
6	9,5	9,7	10,0
7	9,5	9,7	10,0
8	9,5	9,7	10,0
9	9,5	9,8	10,1
10	9,5	9,8	10,1
Somatório	95,0	97,6	100,6
Média	9,50	9,76	10,06
Maior Temperatura	9,5	9,8	10,1
Menor Temperatura	9,5	9,7	10,0
Variação da Temperatura	0,0	0,1	0,1
Variância	0,000	0,003	0,003
Desvio Padrão	0,000	0,052	0,052

A Tabela A.19 apresenta os valores médios de temperatura após a coleta dos dados experimentais para obtenção da equação de calibração dos termopares.

Tabela A.19 – Média dos valores de ida e volta para as equações de calibração.

Trajetos	$T_{termopar}$ (°C)	$T_{termômetro}$ (°C)	T_{banho} (°C)
Ida	9,4	9,7	10
Volta	9,5	9,8	10,1
Ida	19	19,4	20
Volta	19,2	19,3	20
Ida	29	29,4	30,1
Volta	29	29,8	30,3
Ida	38,9	39,2	40
Volta	39,1	39,3	40
Ida	48,2	49,1	50
Volta	49	49,3	50
Ida	58,6	58,9	60
Volta	58,7	58,9	60
Ida	68,4	68,8	70,1
Volta	68,4	69	70,1
Ida	78	78,5	80,1
Volta	77,8	78,6	80,1
Ida	82,9	83,6	85
Volta	83	83,5	85,1

A Figura A.1 apresenta a curva de calibração do termopar do banho termostaticado do Laboratório de Cristalização.

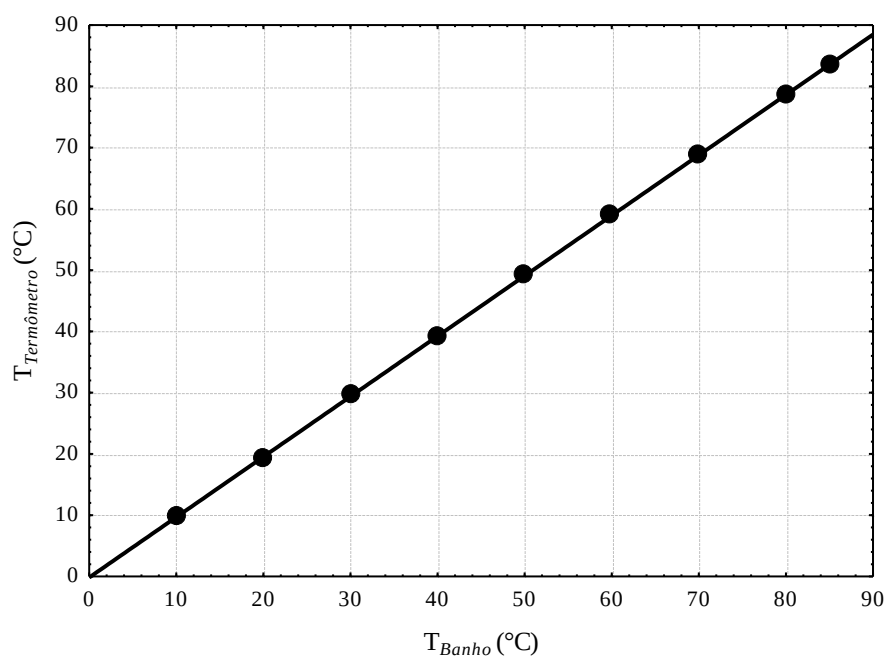


Figura A.1 – Curva de calibração do termopar do banho termostaticado.

A Equação (A.1) apresenta a equação de calibração do termopar existente no banho termostaticado, o coeficiente de correlação (R^2) obtido é igual a 1,000. Nesta equação T_{Banho} representa a temperatura no banho ($^{\circ}\text{C}$), $T_{\text{Termômetro}}$ representa a temperatura lida no termômetro padrão de mercúrio ($^{\circ}\text{C}$).

$$T_{\text{Termômetro}} = -0,1709 + 0,9848 \times T_{\text{Banho}} \quad (\text{A.1})$$

A Figura A.2 apresenta a curva de calibração do termopar (Fullgauge, modelo TIC-17RGT), sendo este o mesmo termopar usado no cristalizador batelada para medição da temperatura da solução.

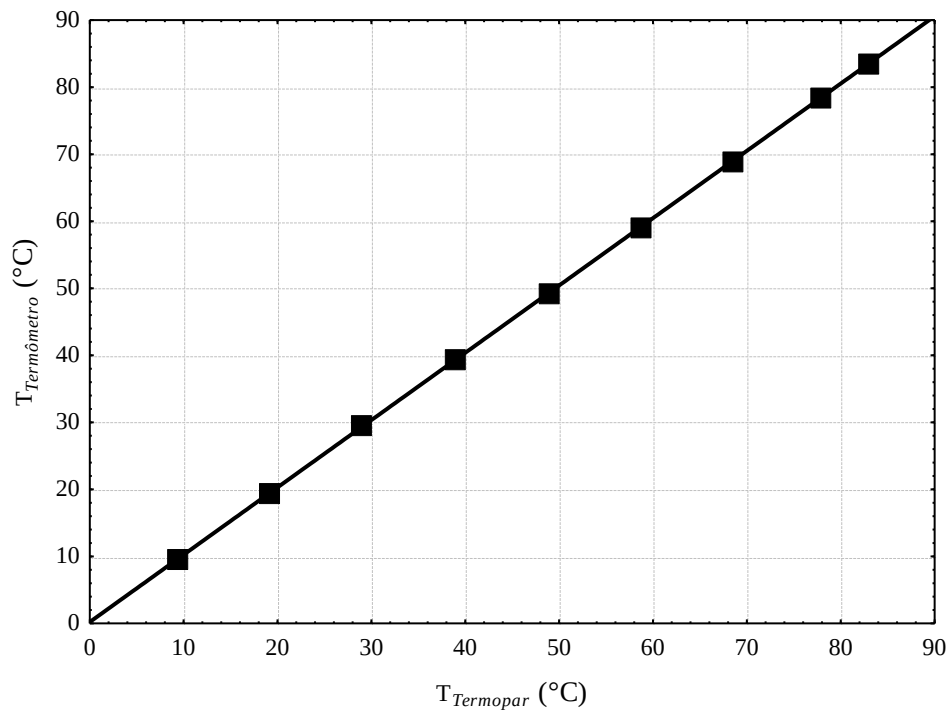


Figura A.2 – Curva de calibração do termopar do cristalizador (Fullgauge, modelo TIC-17RGT).

A Equação (A.2) apresenta a equação de calibração do termopar acoplado ao cristalizador, o coeficiente de correlação (R^2) obtido é igual a 1,000. Nesta equação $T_{Termômetro}$ representa a temperatura do termômetro de mercúrio padrão (°C), e $T_{Termopar}$ representa a temperatura do termopar do cristalizador batelada (°C).

$$T_{Termômetro} = 0,2141 + 1,004 \times T_{Termopar} \quad (A.2)$$

APÊNDICE B

TAXA DE RESFRIAMENTO DA SOLUÇÃO

Neste apêndice é apresentada a taxa de resfriamento da solução no uso do banho termostaticado usado neste trabalho, esta análise foi realizada previamente aos experimentos de cristalização. A solução utilizada foi preparada com 0,368 kg de sacarose comercial, diluída em 0,1 litros de água deionizada, $S = 1,15$. Após a total solubilização da sacarose na temperatura de 358,2 K, a quantia de 280 mL da solução foi transferida para o cristizador.

A temperatura do cristizador, como já mencionado na dissertação, é controlada através da circulação de água na camisa do vaso de cristalização proveniente de um banho termostaticado (TECNAL, modelo TE – 184). Ao entrar em equilíbrio térmico, a solução dentro do cristizador permaneceu na temperatura de 348,2 K e foi resfriada até 343,2 K. A Tabela B.1 mostra a variação de temperatura do banho e da solução no cristizador com o tempo.

Tabela B.1 – Temperaturas registradas na solução e no banho termostaticado em função do tempo.

Tempo (min)	T_{CRIST} (K)	T_{BANHO} (K)
0	348,2	358,3
1	348,2	357,7
2	348,0	355,8
3	347,2	354,8
4	346,8	354,3
5	346,1	352,3
6	345,4	352,9
7	344,8	351,7
8	344,3	351,6
9	343,8	350,5
10	343,3	351,2
11	343,2	351,6
12	343,2	351,6

A Figura B.1 apresenta o ajuste dos dados da Tabela B.1 Na curva, não foram considerados os dois últimos min do teste, pelo fato do sistema já estar em equilíbrio térmico.

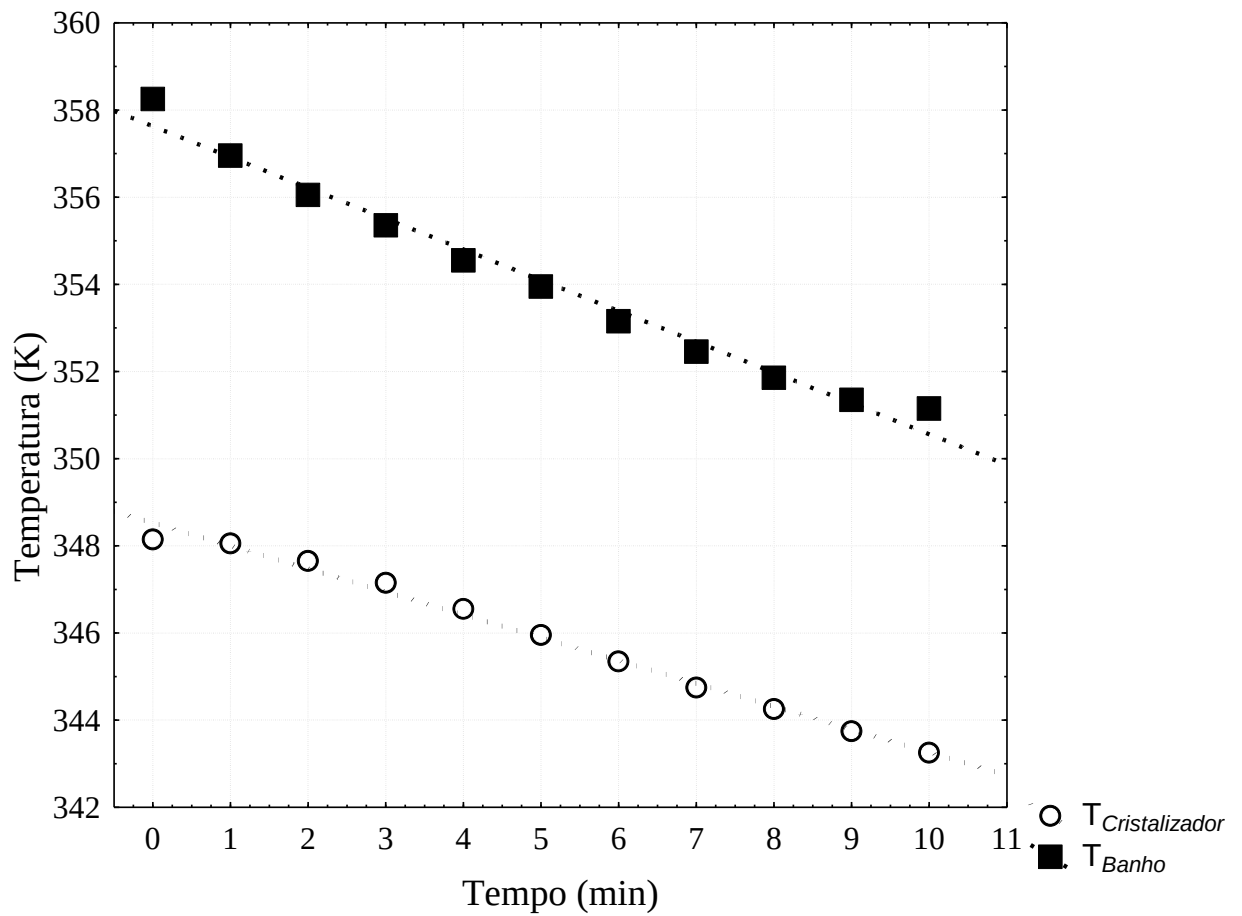


Figura B.1: Curva de resfriamento do banho e solução de sacarose.

As Equações (B.1) e (B.2) apresentam respectivamente os ajustes dos dados de temperatura em função do tempo para o banho termostatizado e o cristalizador.

$$T_{CRIST} = 348,5273 - 0,5264 \times t \quad (B.1)$$

$$T_{BANHO} = 357,6273 - 0,7064 \times t \quad (B.2)$$

Nas Equações (B.1) e (B.2), T_{BANHO} representa a temperatura do banho termostatizado (K), T_{CRIST} a temperatura do cristalizador (K) e t é o tempo (min).

Os coeficientes de correlação dos ajustes das Equações (B.1) e (B.2) são respectivamente 0,9918 e 0,9821. A taxa de resfriamento do banho é $0,70 \text{ K.min}^{-1}$, já para o cristalizador, a taxa o resfriamento da solução possui valor de $0,52 \text{ K.min}^{-1}$.