

**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**

**Universidade Federal de São Carlos**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Guilherme López Barros

**Parâmetros Cinéticos da Cristalização de Sacarose em Diferentes  
Escala**

**São Carlos - SP**

**2018**

**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**

**Universidade Federal de São Carlos**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Guilherme López Barros

**Parâmetros Cinéticos da Cristalização de Sacarose em Diferentes  
Escala**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientação: Prof. Dr. André Bernardo

**São Carlos - SP**

**2018**

Barros, Guilherme López

PARÂMETROS CINÉTICOS DA CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE  
EM DIFERENTES ESCALAS / Guilherme López Barros. – 2018.

124 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São  
Carlos, São Carlos

Orientador: André Bernardo

Banca examinadora: André Bernardo, Marcelo Martins Seckler, João  
Paulo Silva Queiroz

Bibliografia

1. Cristalização. 2. Sacarose. 3. Cinética de cristalização. I. Orientador.  
II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE GUILHERME LÓPEZ BARROS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 07 DE MARÇO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



André Bernardo  
Orientador, UFSCar



Marcelo Martins Seckler  
USP



João Paulo Silva Queiroz  
UFSCar

A minha irmã.

iii

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. André Bernardo, o orientador deste trabalho por todo o incentivo, paciência e ótima orientação.

Aos professores participantes da banca por participarem dessa etapa importante para mim.

À minha família e amigos.

Ao Departamento de Engenharia Química de Universidade Federal de São Carlos e ao suporte financeiro da CAPES, que possibilitaram este estudo.

À Usina São Martinho de Pradópolis, que forneceu as sementes utilizadas neste trabalho.

À todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho, direta ou indiretamente.

## Abstract

This work aims to determine kinetic parameters capable of describing the crystallization of sucrose using bench scale and pilot scale reactors. Sucrose was chosen because it is a very important product for Brazil, which is responsible for exporting 50% of the world's import demand, being the biggest producer and exporter of sucrose in the world. In order to obtain the necessary parameters to optimize existing equipment and to enable the design of new ones, 15 experiments were carried out in a reactor with a volume of 1 liter, the bench scale reactor, and 5 experiments in a reactor a volume of 10 liter, identified as the pilot scale reactor. In the bench reactor the turbidity of the suspension was monitored, which can be related to the crystal surface area, and in 12 out of 15 experiments were varied the stirring velocity, the cooling rate and the initial sucrose concentration, 60, 70 and 80 rpm, 0.106 °C/min and 0.760 °C/min and 3.7 and 2.9 g<sub>sucrose</sub>/g<sub>water</sub>, and the solution was seeded 2 °C below the saturation temperature. In the other three experiments the stirring speed was set at 70 rpm, the cooling rate was set at 0.185 °C/min and the initial sucrose concentration was sat at 2.9 g<sub>sucrose</sub>/g<sub>water</sub> and the solutions were seeded at 4, 9 and 14 °C below the saturation temperature. The experimental results of the cooling crystallizations in the bench scale reactor and the pilot reactor obtained and the adjusted kinetic parameters are presented and discussed. It is concluded that agglomeration occurs intensely during the crystallization of the sucrose, surpassing the secondary nucleation and that the experiments with a stirring speed set at 70 rpm in the bench reactor were the most affected. The temperature significantly affects the kinetics of crystallization and the estimated mean nucleation and growth parameters apply at both scales. A general adjustment was made with all the experiments that presented a good potential, since it was adjusted taking into account the speed at the tip of the impeller, thus being able to have the parameters adapted for different scales or operating conditions.

**Keywords:** Sucrose. Method of moments. Nucleation. Growth. Agglomeration. Kinetic parameters.

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo determinar parâmetros cinéticos de cristalização capazes de descrever a cristalização da sacarose utilizando-se de reatores em escala de bancada e piloto. A sacarose foi escolhida por ser um produto muito importante para Brasil, que é responsável por exportar 50% da demanda mundial, sendo o maior produtor e exportador de sacarose do mundo. Para obter os parâmetros necessários para otimizar os equipamentos já existentes e viabilizar o projeto de novos, foram realizados 15 experimentos em um reator de volume 1 litro, o reator em escala de bancada, e 5 experimentos em um reator de 10 litros, identificado como o reator em escala piloto. No reator de bancada acompanhou-se a turbidez da suspensão, que pode ser relacionada com a área superficial de cristais, e, em 12 dos 15 experimentos, variou-se a velocidade de agitação, 60, 70 e 80 rpm, a velocidade de resfriamento, 0,106 °C/min e 0,760 °C/min, e a concentração inicial de sacarose, 3,7 e 2,9 g<sub>sacarose</sub>/g<sub>água</sub>, realizando a sementeira 2°C abaixo da temperatura de saturação. Nos outros 3 experimentos fixou-se a velocidade de agitação em 70 rpm, a velocidade de resfriamento em 0,185 °C/min e a concentração inicial de sacarose em 2,9 g<sub>sacarose</sub>/g<sub>água</sub> e variou-se a temperatura de sementeira 4, 9 e 14 °C abaixo da temperatura de saturação. No reator piloto acompanhou-se o índice de refração da suspensão e fixou-se a velocidade de agitação em 50 rpm, variou-se a velocidade de resfriamento, a velocidade mínima possível do reator e 0,162 °C/min, a concentração inicial de sacarose, 3,7 e 2,9 g<sub>sacarose</sub>/g<sub>água</sub>, e a sementeira foi realizada 2°C abaixo da temperatura de saturação para o primeiro experimento e 9°C abaixo da temperatura de saturação para os outros. Os resultados experimentais das cristalizações por resfriamento no reator em escala de bancada e do reator piloto obtidos e os parâmetros cinéticos ajustados estão apresentados e discutidos. Têm-se como conclusões que a aglomeração ocorre de forma intensa durante a cristalização da sacarose, superando a nucleação secundária, sendo os experimentos realizados com uma velocidade de agitação de 70 rpm no reator de bancada os mais afetados. A temperatura afeta a cinética de cristalização de forma significativa e os parâmetros de nucleação e crescimento médios estimados se aplicam em ambas as escalas. Foram realizados ajustes estimando a constante de velocidade de crescimento, a constante de nucleação, a energia de crescimento, a energia de nucleação e o kernel de aglomeração para as duas escalas e então foi realizado um ajuste geral com todos os experimentos que apresenta um bom potencial, por ter sido ajustado levando em conta a velocidade na ponta do impelidor, podendo assim ter os parâmetros adaptados para diferentes escalas ou condições operacionais.

**Palavras chave:** Sacarose. Método dos momentos. Nucleação. Crescimento. Aglomeração. Parâmetros cinéticos.

## Sumário

Abstract.....	v
Resumo .....	vi
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Símbolos .....	xv
1 Introdução.....	1
1.1 Contextualização do trabalho.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura do texto.....	2
2 Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 Cristalização.....	3
2.1.1 Solubilidade e supersaturação .....	3
2.1.2 Nucleação .....	6
2.1.3 Crescimento .....	7
2.1.4 Aglomeração.....	8
2.1.5 Mudança de escala.....	9
2.2 Distribuição de tamanho de cristal (DTC) .....	10
2.3 Processo de Produção do Açúcar.....	11
2.4 Equacionamento matemático .....	14
2.4.1 Balanço Populacional .....	15
2.4.2 Método dos momentos .....	15
2.4.3 Balanço Populacional e método dos momentos volumétricos .....	17
2.5 Monitoramento do sistema.....	18
2.5.1 Difração de laser.....	18
2.5.2 Turbidimetria .....	18
2.5.3 Feixe de luz focalizado (FBRM - Focused Beam Reflectance Measurement)...	19
2.5.4 Índice de refração .....	20
2.5.5 Análise de imagens.....	21
2.6 Cinética de cristalização da sacarose .....	21

3	Materiais e Métodos .....	27
3.1	Materiais .....	27
3.2	Equipamentos.....	27
3.3	Experimentos de cristalização por resfriamento .....	29
3.4	Semente utilizada.....	31
3.5	Cálculo dos momentos experimentais .....	32
3.6	Cálculo do tamanho médio volumétrico e do coeficiente de variação .....	33
3.7	Cálculo da concentração de saturação .....	33
3.8	Cálculo de massa termodinâmica dos cristais.....	34
3.9	Cálculo do rendimento mássico de cristais .....	34
3.10	Cálculo dos parâmetros cinéticos médios .....	34
3.11	Cálculo dos parâmetros cinéticos volumétricos .....	35
3.12	Cálculo da velocidade na ponta do impelidor .....	35
3.13	Cálculo dos parâmetros cinéticos para o método dos momentos.....	35
3.13.1	Ajuste do reator de bancada 1 e do reator piloto .....	35
3.13.2	Ajuste do reator de bancada 2.....	38
3.13.3	Ajuste do reator de bancada 3.....	38
3.13.4	Ajuste com as duas escalas.....	38
3.14	Avaliação da acuidade FBRM.....	38
4	Resultados e Discussão.....	41
4.1	Resultados experimentais gerais .....	41
4.2	Distribuições de tamanho de cristal dos experimentos .....	45
4.3	Momentos iniciais e finais .....	48
4.4	Imagens dos cristais .....	49
4.5	Acompanhamento da cristalização durante os experimentos .....	53
4.6	Experimentos com o FBRM no reator de bancada .....	57
4.7	Ajustes de parâmetros cinéticos.....	59
4.7.1	Parâmetros cinéticos médios .....	59
4.7.2	Parâmetros cinéticos médios para o método dos momentos volumétrico .....	63
4.7.3	Parâmetros cinéticos para o método dos momentos.....	66
4.8	Experimentos FBRM .....	90
5	Conclusões.....	96
6	Sugestões para trabalhos futuros .....	98

7	Referências Bibliográficas.....	99
	APÊNDICE A: DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE PARTÍCULA EXPERIMENTAIS .....	104
	APÊNDICE B: VALORES DAS CARACTERÍSTICAS MONITORADAS DURANTE A CRISTALIZAÇÃO .....	107
	APÊNDICE C: DISTRIBUIÇÕES DE COMPRIMENTO DE CORDA DA AVALIAÇÃO DA ACUIDADE DO FBRM.....	120

## Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de solubilidade para diferentes formas de criação de supersaturação. ....	4
Figura 2: Exemplos de diferentes curvas de solubilidade. ....	4
Figura 3: Curva de solubilidade da Sacarose em água. ....	5
Figura 4: Exemplo de uma distribuição de tamanho de partícula ....	10
Figura 5: Esquema geral de tratamento de caldo misto para produção de açúcar.....	12
Figura 6: Fluxograma simplificado do sistema de evaporação múltiplo efeito.....	13
Figura 7: Fluxograma simplificado da operação de cozimento.....	14
Figura 8: Esquema do funcionamento da sonda do FBRM.....	19
Figura 9: Reator LabMax®. ....	28
Figura 10: Reator Piloto ....	29
Figura 11: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais de todos os experimentos. ....	42
Figura 12: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos 1 ao 6 e 13 ao 15. ....	43
Figura 13: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos separados por velocidade de agitação. ....	44
Figura 14: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos 1 ao 12. ....	45
Figura 15: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 1 ao 3 (a), 4 ao 6 (b), 7 ao 9 (c), 10 ao 12 (d). ....	46
Figura 16: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 13 ao 15. ....	46
Figura 17: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 1P e 2P (a) e das sementes e dos experimentos 3P ao 5P (b). ....	47
Figura 18: Fotomicrografias dos cristais resultantes de cada experimento com o número de identificação do experimento e o tamanho da escala no canto inferior esquerdo de cada imagem. ....	50
Figura 19: Classificação de aglomerados por Faria <i>et al.</i> (2018).....	53
Figura 20: Valores de turbidez ao longo dos experimentos 1 ao 3 (a), 4 ao 6 (b), 7 ao 9 (c) e 10 ao 12 (d).....	53
Figura 21: Valores de turbidez ao longo dos experimentos 13 ao 15.....	54
Figura 22: Valores de índice de refração ao longo dos experimentos 1P (a) ao 5P (e). ....	55
Figura 23: Valores de contagem de comprimento de corda ao longo do experimento 1P (a) ao 5P (e). ....	56
Figura 24: Valores de contagem de comprimento de corda ao longo dos experimentos 2 (a) e 5 (b) com o FBRM. ....	57
Figura 25: Distribuições de comprimento de corda ao longo dos experimentos 2 (a) e 5 (b) com o FBRM. ....	58

Figura 26: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela concentração inicial. ....	60
Figura 27: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela concentração inicial. ....	60
Figura 28: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade na ponta do impelidor. ....	61
Figura 29: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade na ponta do impelidor. ....	61
Figura 30: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade de resfriamento. ....	62
Figura 31: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade de resfriamento. ....	62
Figura 32: Curvas calculadas do Ajuste 1 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9. ....	67
Figura 33: Curvas calculadas e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11. ....	68
Figura 34: Curvas calculadas do Ajuste 1 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15. ....	68
Figura 35: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 1 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	69
Figura 36: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 1 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	70
Figura 37: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9. ....	72
Figura 38: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11. ....	72
Figura 39: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15. ....	73
Figura 40: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 2 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	73
Figura 41: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 2 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	74
Figura 42: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9. ....	76
Figura 43: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11. ....	76
Figura 44: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15. ....	77
Figura 45: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 3 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	77
Figura 46: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 3 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	78

Figura 47: Curvas calculadas do ajuste do reator piloto e pontos experimentas de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 1P, 2P e 5P.....	80
Figura 48: Curvas calculadas do ajuste do reator piloto e pontos experimentas de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 3P e 4P.....	80
Figura 49: Massas experimentais e massas calculadas do ajuste do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	81
Figura 50: Tamanhos médios experimentais e calculados do ajuste do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	81
Figura 51: Relação entre constante de nucleação, Energia de nucleação, kernel de aglomeração e velocidade na ponta do impelidor utilizando o Ajuste 3 e o Ajuste Piloto. ....	83
Figura 52: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9.....	84
Figura 53: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11. ....	85
Figura 54: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentas de 2 <sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15.....	85
Figura 55: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste com duas escalas e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	86
Figura 56: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste com duas escalas e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada. ....	87
Figura 57: Curvas calculadas do do Ajuste com duas escalas e pontos experimentas de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 1P, 2P e 5P.....	87
Figura 58: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentas de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 3P e 4P.....	88
Figura 59: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste com duas escalas do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de piloto. ....	88
Figura 60: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste com duas escalas do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de piloto. ....	89
Figura 61: Relação entre constante de nucleação, Energia de nucleação, kernel de aglomeração e velocidade na ponta do impelidor . ....	90
Figura 62: Distribuições de comprimento de corda para diferentes porcentagens mássicas de semente (a), açúcar de confeitiro (b), açúcar refinado (c), açúcar cristal retido na peneira 45 (d) e açúcar cristal retido na peneira 25 (e). ....	92
Figura 63: Logaritmo do número total integral de contagens para cada porcentagem mássica e tipo de açúcar.....	94
Figura 64: Fotomicrografias dos cristais utilizados com a identificação de cada açúcar e o tamanho da escala de cada imagem. ....	94

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Solubilidade da Sacarose em Água. ....	5
Tabela 2: Parâmetros cinéticos ajustados por Quintana-Hernández <i>et. al.</i> (2004).....	23
Tabela 3: Parâmetros cinéticos ajustados por Mantelatto (2005).....	24
Tabela 4: Parâmetros cinéticos ajustados por Ouizzane <i>et. al.</i> (2008).....	25
Tabela 5: Parâmetros cinéticos ajustados por Merheb (2009).....	26
Tabela 6: Principais dimensões do equipamento LabMax® Automatic Lab Reactor.....	28
Tabela 7: Principais dimensões do equipamento Reator Metalquim. ....	28
Tabela 8: Experimentos de resfriamento. ....	30
Tabela 9: Concentração de sacarose na semente. ....	31
Tabela 10: Volume de semente utilizada em cada experimento. ....	32
Tabela 11: Quantidades planejadas a serem adicionadas de forma incremental ao experimento. .....	39
Tabela 12: Resultados dos experimentos de cristalização por resfriamento. ....	41
Tabela 13: Resultados dos experimentos de cristalização por resfriamento. ....	42
Tabela 14: Momentos iniciais e finais dos experimentos realizados.....	48
Tabela 15: Tamanhos médios de comprimento de corda dos experimentos 2 e 5 com FBRM. .....	58
Tabela 16: Parâmetros cinéticos médios ajustados em cada experimento. ....	59
Tabela 17: Média dos parâmetros cinéticos médios para os reatores de bancada e piloto.....	63
Tabela 18: Parâmetros cinéticos volumétricos médios ajustados em cada experimento. ....	64
Tabela 19: Média dos parâmetros cinéticos do método dos momentos volumétrico para os reatores de bancada e piloto.....	65
Tabela 20: Velocidades da ponta do impelidor para as diferentes velocidades de agitação e reatores.....	65
Tabela 21: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 1 no reator de bancada.....	66
Tabela 22: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\mu_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 1. ....	67
Tabela 23: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 1.....	70
Tabela 24: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 2 no reator de bancada.....	71
Tabela 25: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\mu_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 2. ....	71
Tabela 26: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 2 para velocidade de agitação de 70 rpm. ....	74
Tabela 27: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 3 no reator de bancada.....	75

Tabela 28: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\mu_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 3. ....	75
Tabela 29: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 3 para velocidade de agitação de 70 rpm. ....	78
Tabela 30: Parâmetros cinéticos ajustados para o reator piloto.....	79
Tabela 31: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos das concentrações (C) de cada experimento para o ajuste do reator piloto. ....	79
Tabela 32: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste Piloto. ....	82
Tabela 33: Parâmetros cinéticos ajustados no reator de bancada e no reator piloto. ....	82
Tabela 34: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste com duas escalas. ....	84
Tabela 35: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ), e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\mu_2$ ) ou a média dos desvios relativos das concentrações (C) de cada experimento para o Ajuste com duas escalas. ....	86
Tabela 36: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste com duas escalas com velocidade na ponta do impelidor de 0,07 m/s. ...	90
Tabela 37: Massas incrementadas ao experimento de teste do FBRM. ....	91
Tabela 38: Tamanhos médios de cristal e de comprimento de corda dos experimentos no FBRM. ....	91

## Lista de Símbolos

$A, k_{N0}, k_{g0}$		Constantes
$B, B(L), B_v$		Taxa de surgimento de cristais
$B_0, B_{v0}$		Taxa de nucleação
$B_N$		Constante cinética do reator
$C$		Concentração
$C^*$		Concentração de Saturação
$C_f^*$	Concentração de saturação na temperatura final do experimento	
$C_i$		Concentração inicial
$C_s$		Concentração de sólidos
$CV$		Coeficiente de variação
$D, D(L), D_v$		Taxa de desaparecimento de cristais
$D_{imp}$		Diâmetro do impelidor
$E_g$		Energia de ativação de crescimento
$E_N$		Energia de ativação de nucleação
$f(z_n)$	Função adimensional de tamanho mínimo do cristal	
$G$		Expoente de crescimento
$G, G_v$		Velocidade de crescimento
$G_b$		Parâmetro de crescimento médio
$K$		Constante de Boltzman
$k_g$		Constante de crescimento
$k_N$		Constante de nucleação
$L$		Tamanho de cristal
$L_{43}$		Tamanho médio volumétrico
$\bar{L}$	Média entre o tamanho inicial e o tamanho final do intervalo analisado	
$L_m$		Tamanho médio ou predominante dos cristais
$L_n$		Tamanho mínimo dos cristais
$m_{\acute{a}gua}$		Massa de solvente do experimento
$M_c, m_{cristais}$		Massa de cristais
$m_{term}$		Massa termodinâmica de cristais
$n'$		Expoente de nucleação
$n, n(L), n_v$		Densidade populacional
$N, v_{ag}$		Velocidade de agitação
$N_n$		Parâmetro de nucleação média

P	Piloto
R	Constante universal dos gases
$r_0$	Raio mínimo dos cristais
$R_g$	Taxa de crescimento mássico dos cristais
rpm	Rotações Por Minuto
S, S*	Supersaturação relativa
T	Temperatura
t, $t_b$ , $t_{batelada}$	Tempo
$T_s$	Temperatura de semeadura
$V^*$	Vazão
V, v	Volume
$v_r$	Velocidade de resfriamento
$v_{tip}$	Velocidade na ponta do agitador
$x_{su}$	Fração molar de sacarose na solução
$x_{su,eq}$	Fração molar de sacarose de equilíbrio na solução
$x_v$	Fração volumétrica de cristais no intervalo analisado
$\Delta C$	Supersaturação
$\Delta L$	Intervalo de tamanho de cristal
$\Delta N$	Número de partículas

### Símbolos Gregos

$\alpha$	Fator de forma volumétrico
$\beta$	Fator de forma de área
$\beta, \beta_v$	Kernel de aglomeração
$\gamma_{su}$	Coefficiente de atividade da sacarose
$\gamma_{su,eq}$	Coefficiente de atividade da sacarose de equilíbrio
$\Delta\mu_j$	Diferença entre o j-ésimo momento volumétrico final e o inicial
$\mu_j, \mu_{vj}$	Momento de j-ésima ordem
$\rho, \rho_c$	Densidade do cristal
$\sigma$	Tensão superficial
v	Volume molecular

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
FBRM	Focused Beam Reflectance Measurement
DCC	Distribuição de Comprimento de Corda
DTC	Distribuição de Tamanho de Cristal
THF	TetraHidroFurano
UNICA	UNião da Indústria de Cana-de-Açúcar
USDA	United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service
VHP	Very High Pol
VVHP	Very, Very High Pol

# 1 Introdução

## 1.1 Contextualização do trabalho

O açúcar é um produto de grande importância econômica para o Brasil. Na safra 2016/17, aproximadamente 39 milhões de toneladas de açúcar foram produzidos (UNICA, 2017a) e, deste montante, aproximadamente 28 milhões de toneladas (72% do total produzido) foram exportadas (UNICA, 2017b; USDA, 2017). De acordo com o Serviço de Agricultura do Exterior do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service) esta quantidade de açúcar corresponde a aproximadamente 49% do total de açúcar exportado no mundo para esta safra (USDA, 2017) e de acordo com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar, estas exportações resultaram em um retorno de aproximadamente 11 bilhões de dólares (UNICA, 2017b).

Existem diversas partes do processo que apresentam possibilidade de melhorias, como a diminuição da perda de açúcar durante a destilação e a otimização das etapas de destilação e fermentação já que os equipamentos foram projetados com tecnologias ultrapassadas (DIAS et al., 2015). Simulações realizadas sobre o futuro do mercado financeiro indicam que as usinas sucroalcooleiras irão ter lucros nos anos que estão por vir (REZENDE; RICHARDSON, 2015). E um dos motivos das usinas apresentarem um futuro promissor se deve à versatilidade para atender o mercado, já que além de açúcar, pode-se ter como produtos etanol e energia elétrica (DIAS et al., 2015; REZENDE; RICHARDSON, 2015)

Na indústria sucroalcooleira, para produzir açúcar é utilizada a cristalização, uma operação unitária de purificação que resulta em um sólido cristalino de alta pureza, sendo muito utilizada em indústrias alimentícias e farmacêuticas por esta característica. A cristalização ocorre a partir da diferença entre a concentração efetiva da solução e a concentração de equilíbrio daquela mistura nas mesmas condições de temperatura e pressão. Esta diferença pode ser imposta ao sistema por resfriamento ou evaporação,

Para se projetar novos equipamentos industriais de cristalização e otimizar os já existentes são necessários os parâmetros cinéticos de nucleação, crescimento e aglomeração que descrevam bem o processo de formação dos cristais. Dos trabalhos da literatura Sowul e Epstein (1981) desconsideraram o efeito da aglomeração por ser negligenciável em cristalizadores contínuos, nos experimentos de Howell e Hartel (2001) não era possível

estudar a aglomeração, o modelo matemático utilizado por Mantelatto (2005) e Merheb (2009) apresenta limitações e os efeitos da aglomeração são inseridos na nucleação e no crescimento. Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) ajustaram uma rede neural a partir de dados industriais com um parâmetro de aglomeração. Quintana-Henández *et al.* (2004) não tentaram estimar o efeito individual da aglomeração, Ouiazzane *et al.* (2008) consideraram a aglomeração negligenciável e não se encontrou nenhum trabalho que avaliava o efeito do escalonamento na cristalização do açúcar. Portanto, duas importantes contribuições deste trabalho, além dos parâmetros cinéticos, são o estudo de duas diferentes escalas, escala de bancada e escala piloto, e o estudo da aglomeração durante o processo de cristalização da sacarose.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é a obtenção de parâmetros cinéticos de cristalização da sacarose em água a partir de experimentos em dois equipamentos de duas escalas.

## 1.3 Estrutura do texto

O texto está dividido em seis capítulos, sendo que, neste primeiro discute-se a importância do trabalho de um ponto de vista econômico e prático no contexto industrial.

O Capítulo 2 contém a revisão bibliográfica, onde se discute o embasamento teórico da cristalização e estudos anteriores da literatura, onde são estudados diferentes métodos de acompanhamento do meio e a influência de diferentes variáveis de processo durante a cristalização de modo geral, e por último, trabalhos da literatura em que o sistema estudado envolvia a sacarose.

No Capítulo 3 encontram-se os materiais e equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho e também a descrição de procedimentos experimentais e de cálculos empregados.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e os parâmetros cinéticos ajustados e suas implicações são discutidas. O Capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho, no Capítulo 6 sugestões para trabalhos futuros e por último e no Capítulo 7 estão listadas as referências utilizadas neste trabalho.

## 2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão discutidas algumas bases deste trabalho, como o processo de produção de açúcar, o que é a cristalização e o equacionamento matemático do processo e também alguns trabalhos com os avanços mais atuais nesses assuntos.

### 2.1 Cristalização

A cristalização é um processo de separação através da formação de uma fase sólida devido à diferença entre a concentração real e a concentração de saturação da solução, conhecida como supersaturação. As características dos cristais formados, como tamanho e forma, são de grande importância, pois influenciam as operações de separação consequentes.

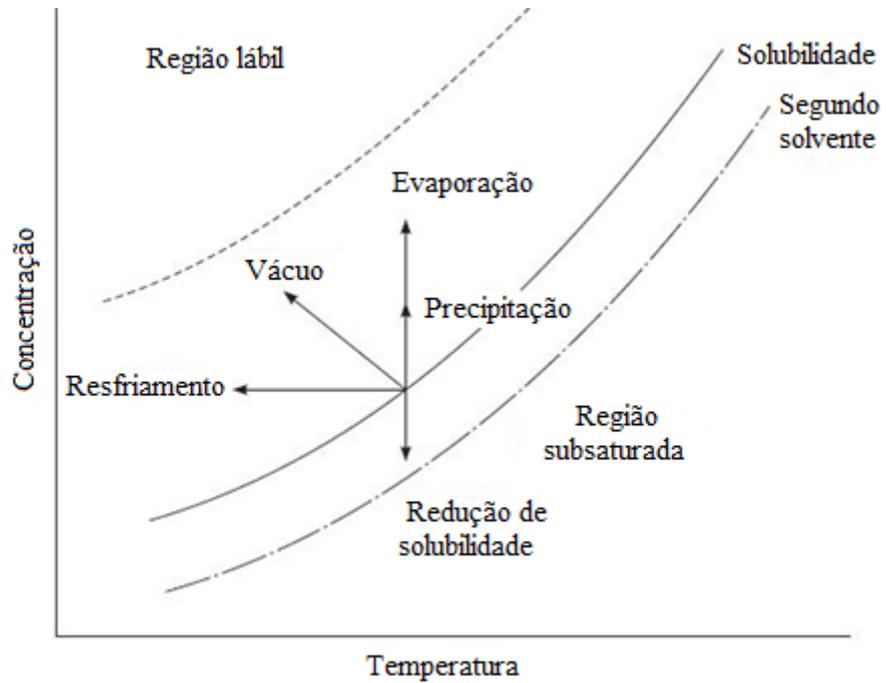
Existem vários modos de gerar supersaturação em uma solução: resfriamento, evaporação, mudança do meio e reação química. O método a ser utilizado varia para cada caso e irá se basear no diagrama de fases das substâncias envolvidas (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

#### 2.1.1 Solubilidade e supersaturação

A solubilidade do soluto no solvente é muito importante na cristalização, já que é com ela que vai se determinar qual forma será empregada para gerar supersaturação.

Na Figura 1 estão representadas as três regiões importantes e o que acontece com o sistema de cristalização em cada uma das diferentes formas de criar supersaturação. A zona subsaturada é onde a concentração da solução é menor que a concentração de saturação e os cristais são dissolvidos. Na zona metaestável, entre a curva de solubilidade e o limite metaestável, ocorre o crescimento de cristais, mas não ocorre nucleação espontânea. Por último, a zona lábil, acima da curva de limite metaestável, onde a concentração se torna muito alta e ocorre nucleação espontânea (JONES, 2002). Na cristalização por resfriamento, a concentração de soluto se mantém constante e a temperatura diminui, por evaporação tem-se o aumento da concentração à medida que solvente é evaporado e a adição de um segundo solvente altera a curva de solubilidade.

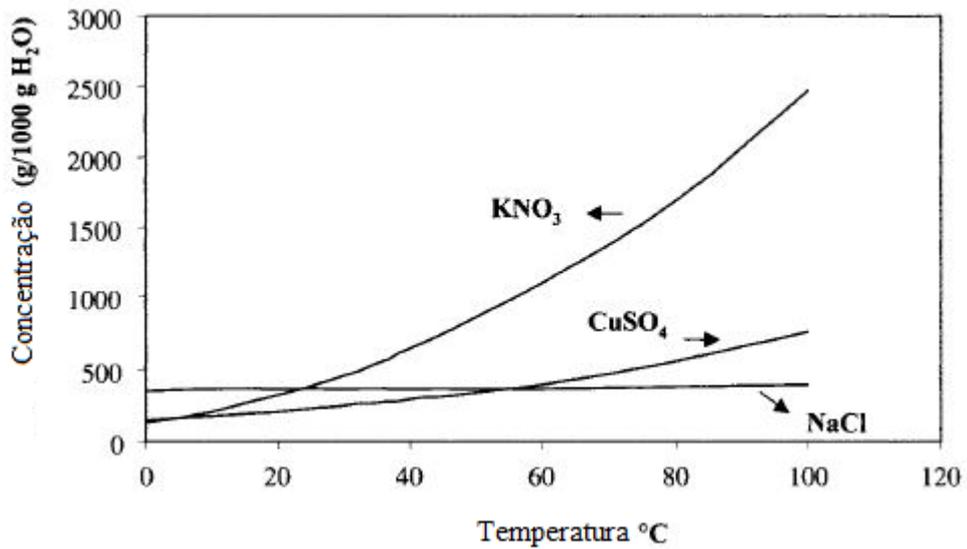
**Figura 1: Diagrama de solubilidade para diferentes formas de criação de supersaturação.**



Fonte: Adaptado de Jones (2002).

A Figura 2 apresenta exemplos de diferentes curvas de solubilidade típicas.

**Figura 2: Exemplos de diferentes curvas de solubilidade.**



Fonte: Adaptado de Myerson (2001).

No caso de uma curva de solubilidade que varia muito com a temperatura, como é o caso da curva do  $\text{KNO}_3$ , a cristalização por resfriamento é a ideal, já que o resfriamento possibilitará a diminuição significativa da concentração da solução. Nos casos do  $\text{CuSO}_4$  e do  $\text{NaCl}$ , as curvas de solubilidade apresentam variação baixa com a temperatura, então geralmente é empregada cristalização por evaporação ou adição de antissolvente.

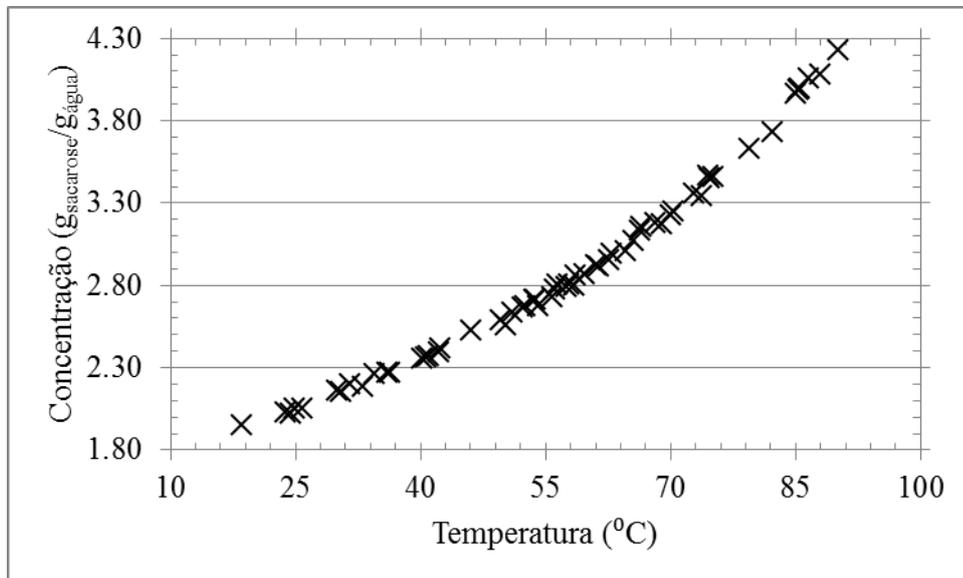
A sacarose possui uma alta solubilidade em água, como pode ser visto na Tabela 1 e na Figura 3.

**Tabela 1: Solubilidade da Sacarose em Água.**

Temperatura (°C)	g de Açúcar/100 g Água
20	200
40	235
60	290
80	370
90	430

Fonte: Adaptado de SANTOS, BORÉM e CALDAS (2012).

**Figura 3: Curva de solubilidade da Sacarose em água.**



Fonte: Adaptado de Wise e Nicholson (1955).

A supersaturação ( $\Delta C$ ) pode ser calculada com a Equação 1 (MERSMANN, 1995).

$$\Delta C = (C - C^*) \quad (1)$$

Onde  $C$  é a concentração real da solução e  $C^*$  é a concentração de saturação. Outra representação da supersaturação é a supersaturação relativa ( $S^*$ ), que pode ser calculada com a Equação 2 (MERSMANN, 1995).

$$S^* = \frac{C}{C^*} \quad (2)$$

### 2.1.2 Nucleação

A nucleação é a formação de novos núcleos, novos cristais, no meio.

Quando ocorre sem a presença de outros cristais, é chamada de nucleação primária, que pode ser homogênea, formação de núcleos espontânea a partir de uma solução sem presença de sólidos, ou heterogênea, quando se dá devido à presença de outras partículas ou superfícies (JONES, 2002; MULLIN, 2001). Baseada no modelo clássico de nucleação homogênea, que assume que clusters são formados em solução por um mecanismo de adição, a Equação 3 pode ser utilizada para descrever a nucleação primária homogênea em um sistema (MYERSON, 2001).

$$B_0 = A \cdot \exp \left\{ \frac{-16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot v^2}{3 \cdot k^3 \cdot T^3 [\ln(S)]^2} \right\} \quad (3)$$

Onde  $B_0$  é a taxa de formação de núcleos,  $A$  é uma constante,  $\sigma$  é a tensão superficial,  $v$  é o volume molecular,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta e  $S$  é a supersaturação relativa, definida como concentração da solução dividida pela concentração de saturação.

Já a nucleação secundária se dá em uma solução onde já existem cristais ou cristais são introduzidos para evitar uma nucleação primária, processo conhecido como semeadura. A formação de novos núcleos a partir de cristais já existentes ocorre devido à microabrasão quando ocorre o contato entre o cristal e o agitador, cristal e a parede ou entre diferentes cristais. É importante aqui fazer a diferenciação entre nucleação secundária e quebra do cristal, já que o fenômeno da nucleação secundária forma novas partículas com tamanho próximo ao dos cristais em suspensão, enquanto que a quebra forma partículas que tem tamanho semelhante aos núcleos (NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001). A nucleação secundária é um processo complexo e normalmente são utilizadas leis de potência para descrever este fenômeno, como a Equação 4 (MYERSON, 2002).

$$B_0 = k_N \cdot \Delta C^{n'} \quad (4)$$

Onde  $k_N$  é a constante de nucleação,  $n'$  é um número adimensional conhecido como ordem de nucleação,  $\Delta C$  é a supersaturação. Ainda,  $k_N$  varia com a temperatura e seu comportamento pode ser descrito com uma equação semelhante à equação de Arrhenius, como pode ser visto na Equação 5 (MYERSON, 2002).

$$k_N = k_{N0} \cdot \exp\left(\frac{-E_N}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

Onde  $k_{N0}$  é uma constante e  $E_N$  é uma energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

### 2.1.3 Crescimento

O crescimento dos cristais é o outro fenômeno mais importante da cinética de cristalização de uma substância. A taxa de crescimento de um cristal pode ser expressada como a variação de uma dimensão característica, como o comprimento, ou a variação de massa (JONES, 2002; MYERSON, 2002).

Existem diversas teorias para explicar como ocorre o crescimento de cristais, sendo que, elas podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo utiliza parâmetros energéticos para encontrar a forma final dos cristais, sem levar em conta o tempo. O segundo grupo é composto por teorias que tentam considerar fatores, como concentração, temperatura e pressão em seu equacionamento.

A Equação 6 é muito utilizada para descrever o crescimento durante a cristalização e representa uma velocidade linear de crescimento de cristal ( $G$ ) em unidades de comprimento por tempo em função da supersaturação (MYERSON, 2002).

$$G = k_g \cdot \Delta C^g \quad (6)$$

Onde  $k_g$  é a constante de crescimento e  $g$  é a ordem de crescimento. Também muito utilizada, a Equação 7 representa o crescimento mássico dos cristais.

$$R_g = 3 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \rho \cdot k_g \cdot \Delta C^g \quad (7)$$

Onde  $R_g$  é a taxa de crescimento mássico dos cristais, expressa em unidades de massa por área e por tempo,  $\alpha$  e  $\beta$  são os fatores de forma volumétrico e de área,

respectivamente, e  $\rho$  é a densidade do cristal. Por último,  $k_g$  varia com a temperatura e seu comportamento pode ser descrito com uma equação semelhante à Arrhenius, como pode ser visto na Equação 8 (MYERSON, 2002).

$$k_g = k_{g0} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

Onde  $k_{g0}$  é uma constante e  $E_g$  é uma energia de ativação.

#### 2.1.4 Aglomeração

O fenômeno de aglomeração é a junção de dois ao choque entre os mesmos. O choques são aleatórios, caóticos, gerando cristais sem padrões (JONES, 2002). Este fenômeno pode ou não ser desejado durante a cristalização, como por exemplo, em precipitações, a formação de partículas grandes vem da aglomeração usualmente (LEWIS *et al.*, 2015).

A aglomeração não é um fenômeno instantâneo, ela ocorre em três etapas principais, sendo a primeira é o choque entre as partículas. Em seguida, as partículas formam um aglomerado fraco, que pode ser desfeito com relativa facilidade. Então por último ocorre a deposição de soluto na superfície da ligação e a tornando mais resistente e difícil de ser quebrada, formando assim o agregado (LEWIS *et al.*, 2015; MERSMANN, 1995).

A aglomeração é favorecida com o aumento da supersaturação e pode ser tanto favorecida quanto desfavorecida pela agitação. Como a aglomeração ocorre devido ao choque entre partículas, um aumento na velocidade de agitação ajuda a gerar mais colisões. Entretanto, com o aumento da velocidade de agitação também ocorre o aumento da tensão de cisalhamento, o que acarreta na quebra dos aglomerados fracos que ainda estão se formando (MERSMANN, 1995; NORE; MERSMANN, 1993).

O kernel de aglomeração ( $\beta$ ) indica a frequência com a qual partículas se aglomeram (BRAMLEY; HOUNSLOW; RYALL, 1996).

Seckler<sup>1</sup> (1994 *apud* CRESTANI, 2016) chegou a uma equação para descrição da aglomeração utilizando os momentos de uma distribuição, apresentada na Equação (9).

---

<sup>1</sup> SECKLER, M. M. **Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed**. PhD Thesis, Delft University of Technology, Delft, 1994.

$$B_{ag,j} - D_{ag,j} = -\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{j}{3}\right) \cdot \beta \cdot \mu_0 \cdot \mu_j, j = 0,1,2,3, \dots \quad (9)$$

Onde  $B_{ag,j}$  é a taxa de surgimento de cristais devido à aglomeração,  $D_{ag,j}$  é a taxa de desaparecimento de cristais devido à aglomeração e  $\beta$  é o kernel de aglomeração,  $\mu_0$  é o momento de ordem 0 e  $\mu_j$  é o momento de j-ésima ordem.

### 2.1.5 Mudança de escala

O aumento de escala, como o próprio nome implica, é a adaptação de um processo em um equipamento maior, como por exemplo, uma mudança em uma reação em um bequer de 500 ml para um reator de 10 litros. O aumento de escala tradicional para cristalizadores visa manter similaridades, como por exemplo de forma no equipamento, de escoamento ou potência específica, mas infelizmente não é possível manter todas. Ele é um processo difícil, até mesmo em tanques agitados comuns com apenas líquidos, pois com o aumento da escala torna-se difícil a obtenção de um sistema homogêneo, o que é simples de se obter em escala de bancada. Logo, para a cristalização que envolve a presença de fase sólida e líquida o aumento de escala se torna um processo muito complexo (MULLIN, 2001; MYERSON, 2002).

Como não é possível manter todas as similaridades entre as escalas, algum critério é escolhido, sendo que, de acordo com Mullin (2001), manter a relação entre altura e diâmetro do tanque é o necessário para se obter semelhança geométrica. Os mais utilizados são manter a potência específica volumétrica constante, ou seja, fornecer a mesma potência por volume de suspensão, trabalhar na condição de mínima agitação para suspensão, que é a velocidade de agitação que, apesar de não garantir homogeneidade, garante que todas as partículas estarão suspensa, e por último, manter a velocidade na ponta do impelidor constante (MULLIN, 2001; MYERSON, 2002). A primeira opção, potência específica volumétrica, apresenta resultados razoáveis com um aumento na nucleação (MULLIN, 2001), entretanto, para escalas muito grandes, a energia necessária se torna muito alta e pode vir a danificar os cristais (MYERSON, 2002). Utilizar a velocidade mínima de agitação para suspensão ou a velocidade na ponta do impelidor constante causam redução da nucleação secundária. É necessário encontrar um meio termo para a potência no cristalizador, um valor suficiente para homogeneização e uma velocidade de agitação que não danifique os cristais (MYERSON, 2002). Além disso, o CFD (Computational Fluid Dynamics) apresenta um bom potencial

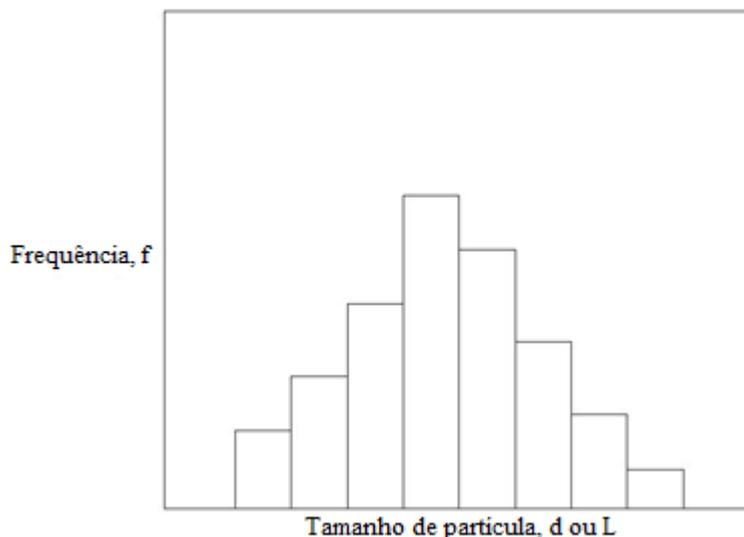
para estudar os efeitos de aumento de escala em cristalizadores (MULLIN, 2001; MYERSON, 2002).

Doki *et al.* (1999) estudaram o aumento de escala para a cristalização de sulfato de potássio alumínio por refriamento em batelada com semeadura. Os dois equipamentos utilizados tinham volume de 12,2 l e 600 l e foram utilizadas sementes de 315  $\mu\text{m}$ . Concluíram que para condições bem agitadas e com uma quantidade suficiente de sementes, o aumento de escala não afetou a distribuição de cristais resultantes. Kougoulos, Jones e Wood-Kaczmar (2006) mostraram como utilizar o CFD para avaliar o efeito de realizar o aumento de escala mantendo a velocidade de agitação ou a potência específica constantes.

## 2.2 Distribuição de tamanho de cristal (DTC)

A DTC é uma função que representa o número de partículas por faixa de tamanho de cristais. Ela é uma propriedade muito importante dos cristais, pois, afeta a qualidade do produto final e os processos de separação seguintes, já que cristais muito pequenos ou com tamanhos muito variados dificultam as operações unitárias de separação (SANTOS; BORÉM; CALDAS, 2012; CHIANESE, 2012). A Figura 4 apresenta um exemplo esquemático de distribuição de tamanhos.

**Figura 4: Exemplo de uma distribuição de tamanho de partícula**



Fonte: Adaptado de Jones (2002).

O método mais comum para se medir a DTC é o peneiramento, mas existem outros, como, por exemplo, o espalhamento de luz laser, métodos turbidimétricos, métodos condutimétricos e métodos de microscopia (NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001). É importante ressaltar que estes métodos não necessariamente são comparáveis entre si, pois, o que é medido por cada um deles pode ser diferente, como, por exemplo, a segunda maior dimensão da partícula ou o raio de uma esfera equivalente.

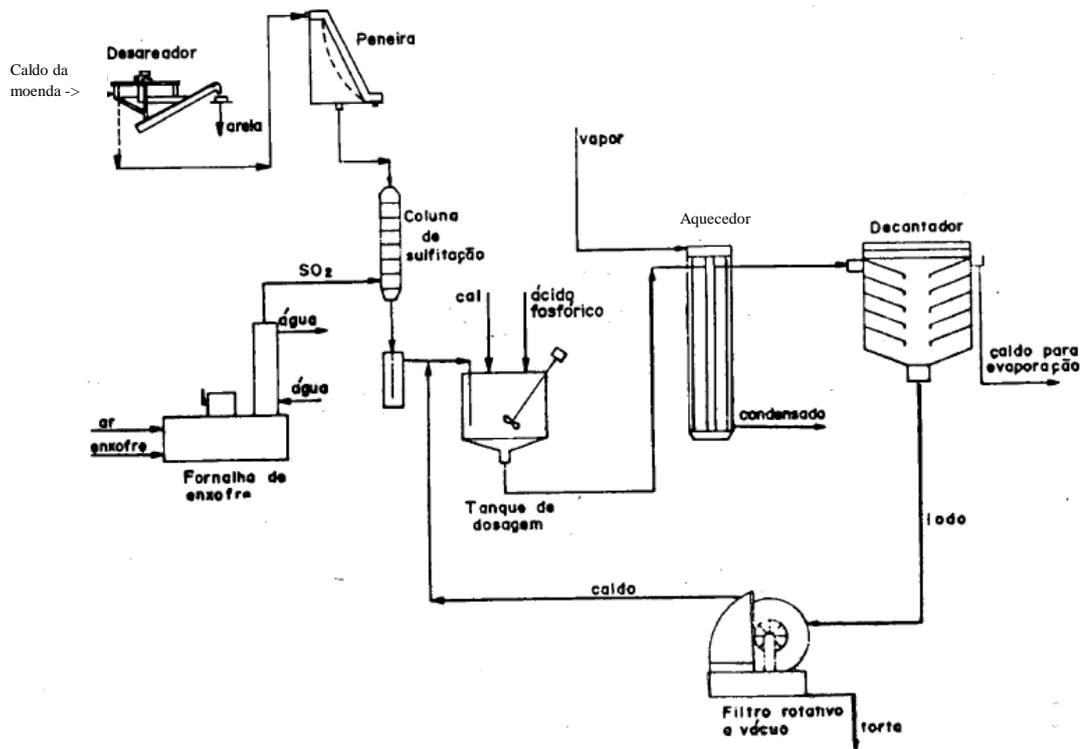
### 2.3 Processo de Produção do Açúcar

A cana-de-açúcar que é transportada à usina passa inicialmente por pesagem e amostragem. Ela é descarregada e pode ser armazenada, mas o recomendado é que o tempo de armazenamento não seja maior que um ou dois dias para que não haja mudanças significativas no material. A cana é então lavada a seco com passagem de ar para remoção de material sólido, que pode, nas seguintes etapas do processo de produção de açúcar provocar erosão de equipamentos, perda de sacarose e decantação desses sólidos.

Após a lavagem a cana passa por facas rotativas e desfibradores para abrir, homogeneizar e destruir sua estrutura facilitando a extração do caldo. Ela então é esmagada no tandem de moendas. Este equipamento possui de 4 a 7 ternos de moenda, sendo que no primeiro é alcançada uma extração de 50 a 70% do caldo. Uma parte do caldo fica retido na cana devido à capilaridade. Para diminuir a perda de sacarose é realizada a embebição, a adição de água para diluir o caldo. No final, a cana mantém a umidade, mas a concentração de sacarose é menor. (CAMARGO et. al., 1990).

O caldo passa então por uma série de tratamentos, como é possível ver na Figura 5, sendo o primeiro um peneiramento, para retirada de sólidos suspensos, como, por exemplo, areia, terra, pedaços de cana, entre outros. (CAMARGO et. al., 1990).

Figura 5: Esquema geral de tratamento de caldo misto para produção de açúcar



Fonte: Camargo *et. al.* (1990).

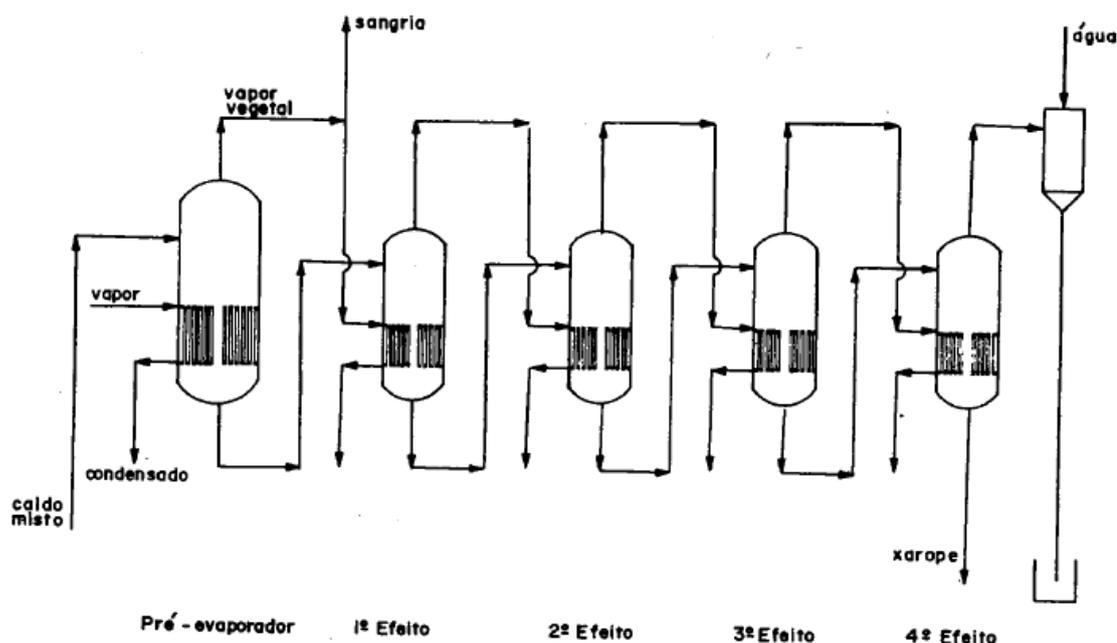
Em seguida vem a sulfitação, onde anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) é colocado em contato com o caldo com o objetivo de purificar, descolorir e preservar o caldo. O dióxido de enxofre, utilizado nesta etapa, é produzido através da combustão de enxofre em fornalhas à temperatura de 250 °C. O próximo passo é a calagem, onde é adicionado leite de cal ao caldo até que um pH na faixa de 6,8 até 7,2 seja atingido, já que após a sulfitação o pH se encontra entre 4,3 e 3,8. Duas importantes reações nesta etapa são a formação do fosfato de cálcio e do sulfito de cálcio, que são insolúveis e precipitam. (CAMARGO *et al.*, 1990).

O caldo passa então por um tratamento térmico, onde, geralmente, é aquecido até temperaturas entre 83 e 92 °C nos aquecedores primários e então é aquecido até um valor próximo de 105 °C nos aquecedores secundários. Além de retirar algumas impurezas, este aquecimento facilita a etapa seguinte de decantação, pois, a uma maior temperatura, a viscosidade do caldo diminui. O tempo recomendado de decantação é de 2,5 a 3 horas ou menos para evitar a inversão da sacarose e a perda de açúcares redutores. O lodo que é retirado do fundo do decantador possui uma alta quantidade de sacarose, que precisa ser recuperada. Para tanto, o lodo é misturado com bagacilho, que irá agir como meio filtrante, e

são filtrados para que se possa retornar o líquido obtido ao processo de tratamento do caldo. (CAMARGO et. al., 1990).

O caldo tratado precisa passar por uma etapa de evaporação, já que se encontra com concentrações entre 14 e 17 °Bx, ou entre 14 e 17% de sacarose em solução. O sistema de evaporação mais comum em usinas é o múltiplo efeito com corrente paralela. Um exemplo com cinco efeitos, o pré-evaporador e mais quatro efeitos, pode ser observado na Figura 6. O pré-evaporador apresenta uma área muito maior que os outros evaporadores, para produzir o vapor vegetal utilizado no primeiro efeito e é realizada a sangria do vapor excedente que é utilizado em outras áreas da fábrica, como, por exemplo o aquecimento do caldo. Ao sair, da evaporação, o caldo se encontra com concentrações entre 60 e 70 °Bx (CAMARGO et. al., 1990).

**Figura 6: Fluxograma simplificado do sistema de evaporação múltiplo efeito**

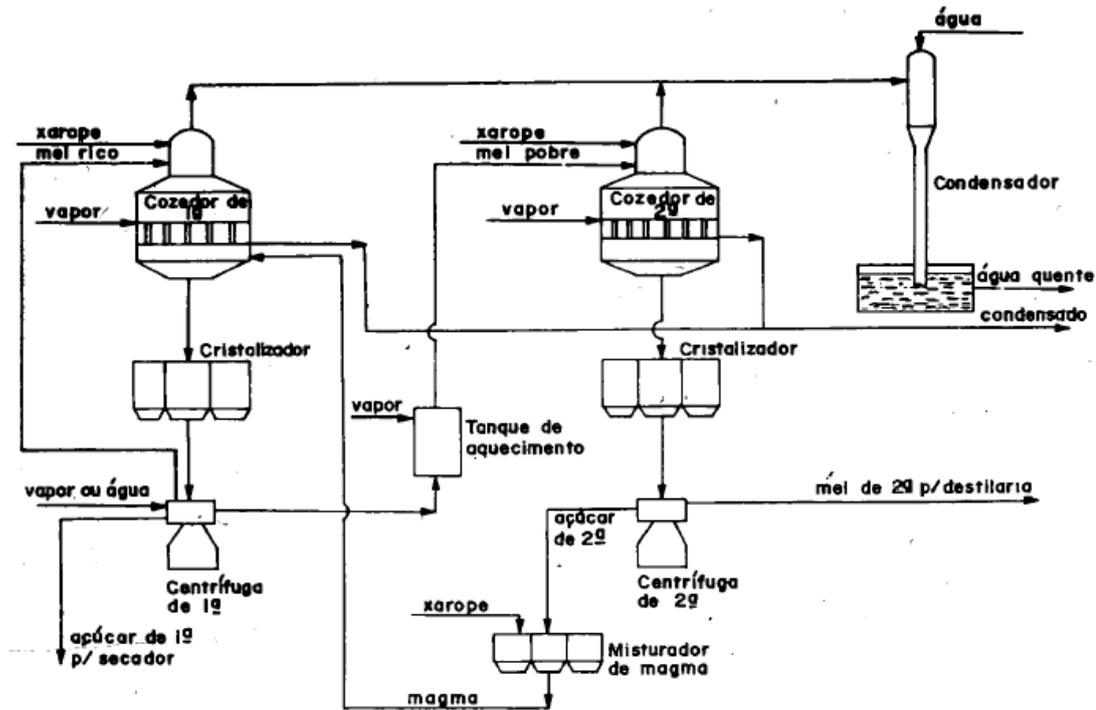


Fonte: Camargo et. al. (1990).

O caldo, resultante da evaporação, chamado de xarope, tem uma viscosidade muito alta e impossibilita outras etapas de evaporação. São então utilizados tachos a vácuo e em batelada, conhecidos como cozedores (é importante ressaltar que existem cozedores contínuos, eles apenas não são tão comuns quanto os de batelada). Nesses equipamentos a água da suspensão é evaporada a pressões próximas a 100 mmHg e é onde os cristais de

açúcar são produzidos. A Figura 7 apresenta o fluxograma desta etapa do processo (CAMARGO et. al., 1990).

**Figura 7: Fluxograma simplificado da operação de cozimento**



Fonte: Camargo et. al. (1990).

O xarope e a semente de sacarose estão em contracorrente. A semente é adicionada ao cozedor de 2ª, onde ela cresce em uma cristalização por evaporação e então após passar pelo cristalizador, onde ocorre uma etapa de resfriamento para retirar mais açúcar da solução, os cristais resultantes (açúcar de 2ª) são separados na centrífuga, misturados com xarope, formando magma, e são utilizados como sementes no cozedor de 1ª. Já o xarope é adicionado no cozedor de 1ª com as sementes do cozedor de 2ª, passa pelo mesmo processo do cozedor de 2ª e o mel pobre que sai da centrífuga de 1ª é adicionado ao cozedor de 2ª. O açúcar de 1ª é o produto final (CAMARGO et. al., 1990).

#### 2.4 Equacionamento matemático

Nesta seção são apresentadas as principais equações matemáticas utilizadas neste trabalho.

### 2.4.1 Balanço Populacional

O balanço populacional é baseado na densidade populacional ( $n(L)$ ), e está descrita na Equação 10.

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (10)$$

Onde  $\Delta N$  é o número de partículas por unidade de volume no intervalo de tamanho de cristal  $\Delta L$  (MERSMANN, 1995). A equação do balanço populacional está apresentada na Equação 11 em sua forma genérica.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{n}{V} \frac{\partial V}{\partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{\dot{V}_i n_i}{V} = 0 \quad (11)$$

Onde o primeiro termo representa a mudança da densidade populacional em número em relação ao tempo em um cristalizador. O segundo termo representa os cristais que estão entrando e saindo de um intervalo  $dL$  devido ao crescimento  $G$ . O terceiro termo leva em conta mudanças no volume em relação ao tempo.  $D(L)$  e  $B(L)$  são as taxas de desaparecimento (*death*) e aparecimento (*birth*) de cristais respectivamente. E o último termo representa todos os fluxos entrando e saindo do cristalizador (MERSMANN, 1995). A aglomeração é levada em conta no balanço nos termos  $D(L)$  e  $B(L)$ . As Equações 12 e 13 apresentam a condição de contorno do balanço populacional e a condição inicial, respectivamente.

$$n(L_0, t) = n_0 = \frac{B_0}{G} \quad (12)$$

$$n(L, 0) = n_0(L) \quad (13)$$

### 2.4.2 Método dos momentos

No método dos momentos, a equação diferencial parcial, Equação 11, é simplificada para um conjunto de equações diferenciais ordinárias. A Equação 14 apresenta a definição do  $j$ -ésimo momento de uma distribuição ( $\mu_j$ ) (MYERSON, 2002).

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot n(L) \cdot dL, j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (14)$$

Multiplicando a Equação 11 por  $L^j$  e integrando em  $L$  chega-se na Equação 15, que apresenta o balanço populacional em função dos momentos e na Equação 16 são apresentadas as condições iniciais para a Equação 15.

$$\frac{d\mu_j}{dt} = j \cdot G \cdot \mu_{j-1} + r_0^j \cdot B_0 + B - D, j = 0,1,2,3, \dots \quad (15)$$

$$\mu_i(t = 0) = \mu_{i0} \quad (16)$$

Onde  $n_0$  é a densidade populacional no raio mínimo dos cristais,  $r_0$  é o raio mínimo dos cristais,  $B_0$  é a taxa de nucleação secundária e  $G$  é a taxa de crescimento do cristal.

Os momentos de ordem 0 a 3 apresentam significado físico, sendo que o momento de ordem 0 ( $\mu_0$ ) é o número total de cristais, o momento de ordem 1 ( $\mu_1$ ) é o comprimento total dos cristais, o segundo momento ( $\mu_2$ ) é proporcional à área superficial total dos cristais e o terceiro momento ( $\mu_3$ ) é proporcional ao volume total dos cristais (NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001). Os momentos podem ser utilizados para calcular o tamanho médio dos cristais com diferentes pesos, como pode ser visto na Equação 17.

$$L_{j+1,j} = \frac{\mu_{j+1}}{\mu_j}, j = 0,1,2,3. \quad (17)$$

Onde  $j = 0$ ,  $L_{10}$ , é o tamanho médio em função do número total de cristais,  $j = 1$ ,  $L_{21}$ , é o tamanho médio em função do comprimento total dos cristais,  $j = 2$ ,  $L_{32}$ , é o tamanho médio em função da área superficial total dos cristais, também conhecido como diâmetro de Sauter  $j = 3$ ,  $L_{43}$ , é o tamanho médio em função do volume total dos cristais.

Por último, é possível ainda relacionar o momento de ordem 3 com a concentração de sólidos da suspensão. A Equação 18 para o terceiro momento é apresentada na Equação 16, onde a aglomeração não aparece, pois o volume das partículas não é alterado quando duas ou mais se unem.

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3 \cdot G \cdot \mu_2 + r_0^3 \cdot B_0 \quad (18)$$

A Equação 19 é derivada da Equação 18 e descreve a variação da concentração durante a cristalização.

$$\frac{dC}{dt} = -\rho_c \cdot \alpha \cdot (3 \cdot G \cdot \mu_2 + r_0^3 \cdot B_0) \quad (19)$$

Onde  $\rho_c$  é a densidade do cristal e  $\alpha$  é o fator de forma volumétrico.

#### 2.4.3 Balanço Populacional e método dos momentos volumétricos

Para um sistema perfeitamente agitado em batelada, o balanço populacional em coordenadas volumétricas é apresentado na Equação 20.

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} + G_v \cdot \frac{\partial n_v}{\partial v} = B_v - D_v \quad (20)$$

Onde  $n_v$  é a função de densidade populacional dos cristais, expressa em volume de cristais,  $G_v$  é a velocidade de crescimento volumétrica,  $B_v$  e  $D_v$  são as funções que descrevem o aparecimento (*birth*) e desaparecimento (*death*) dos cristais respectivamente (TAVARE, 1995). A Equação 18 é análoga à Equação 11, mas em coordenadas volumétricas e já simplificada.

A definição do  $j$ -ésimo momento ( $\mu_{vj}$ ) em coordenadas volumétricas é apresentada na Equação 21.

$$\mu_{vj} = \int_0^{\infty} v^j \cdot n_v \cdot dv, j = 0, 1, 2 \dots \quad (21)$$

Nas Equações 22, 23 e 24 estão apresentados os balanços populacionais em coordenadas volumétricas, simplificados e após a aplicação da definição de momento em coordenadas volumétricas para os momentos de ordem 0 ( $\mu_{v0}$ ), 1 ( $\mu_{v1}$ ) e 2 ( $\mu_{v2}$ ) respectivamente (TAVARE, 1995).

$$\frac{d\mu_{v0}}{dt} = B_{v0} - \frac{1}{2} \mu_{v0}^2 \cdot \beta_v \quad (22)$$

$$\frac{d\mu_{v1}}{dt} = G_v \cdot \mu_{v0} \quad (23)$$

$$\frac{d\mu_{v2}}{dt} = 2 \cdot G_v \cdot \mu_{v1} + \beta_v \cdot \mu_{v1}^2 \quad (24)$$

Onde  $B_{v0}$  é a taxa de nucleação de cristal com um volume próximo de zero e  $\beta_v$  é o kernel de aglomeração em coordenadas volumétricas.

## 2.5 Monitoramento do sistema

Nesta seção serão discutidos métodos que podem ser utilizados para se monitorar a suspensão ou a solução durante o processo de cristalização e as características avaliadas por esses métodos.

### 2.5.1 Difração de laser

Difração de laser é uma técnica bastante utilizada para a determinação de distribuição de tamanho de cristal, é a principal técnica utilizada para produtos farmacêuticos (SILVA et al., 2013). Ao passar pelo laser as partículas projetam uma sombra que é utilizada para estimar o diâmetro de uma esfera equivalente para o cristal (KRAMER, 2012). A obscuração da suspensão é uma medida da luz do laser que é difratada e/ou absorvida pela suspensão e serve como uma medida de concentração de sólidos, sendo que, para análise, o valor de se encontrar entre 10 e 30% (MEDEIROS, 2008). A obscuração é de grande importância para evitar difrações múltiplas, já que a altas concentrações, não há garantia de que a sombra observada é de uma partícula individual, o que dificulta o uso deste método durante o processo de cristalização (KRAMER, 2012).

Aamir *et al.* (2009) e Quintana-Hernández *et al.* (2004) acompanharam a DTC de cristais de dicromato de potássio e açúcar em água, respectivamente, ao longo da cristalização.

### 2.5.2 Turbidimetria

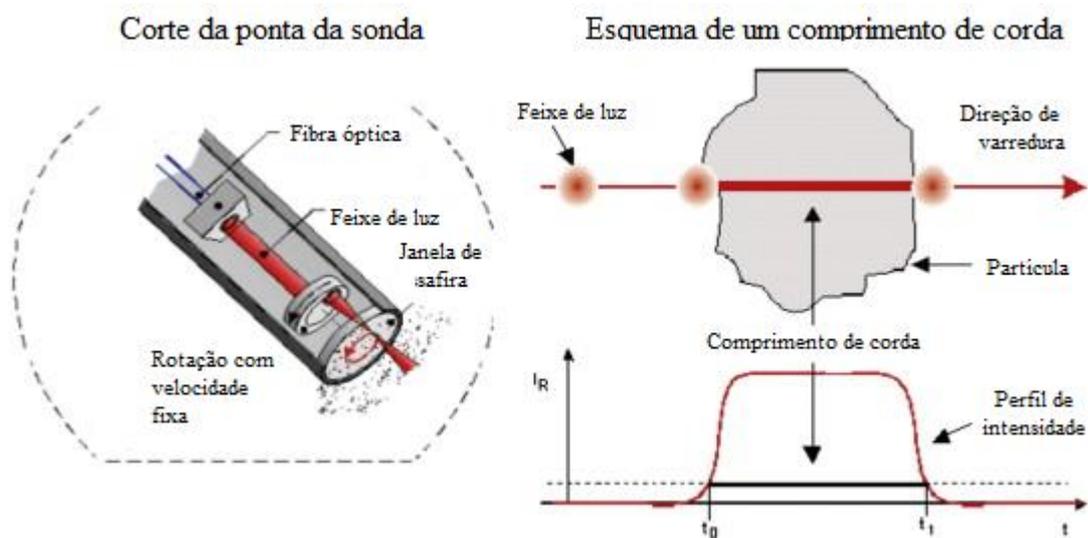
A turbidez é uma medida da redução de transparência de uma suspensão devido à presença de sólidos. A turbidimetria é uma técnica que pode ser utilizada para determinar o limite da zona metaestável, a solubilidade ou a área superficial de partículas sólidas em uma suspensão. Pode também ser utilizada para acompanhar tamanho de partícula em uma suspensão, entretanto, é aplicável apenas para partículas pequenas, com algumas dezenas de micrômetros, necessita de um procedimento de calibração preciso e apresenta um limite máximo de concentração de sólidos ao qual é aplicável (CHIANESE; PARISI; FAZIO, 2012; CHIANESE; BRAVI; FAZIO, 2012).

Rawlings *et al.* (1993) aborda a relação entre a turbidez e a área superficial das partículas em suspensão. Bernardo e Giulietti (2010) acompanharam a turbidez durante o processo de cristalização de monopentaeritritol em água e a relacionaram com o segundo momento para ajuste de parâmetros cinéticos.

### 2.5.3 Feixe de luz focalizado (FBRM - Focused Beam Reflectance Measurement)

Um laser em rotação é emitido e ao varrer as partículas em uma suspensão ele é refletido e detectado pelo equipamento que utiliza a velocidade do laser e o tempo de reflexão para calcular a distância varrida na partícula. Esse comprimento é chamado de comprimento de corda e ao fazer isso com diversas partículas, é medida a distribuição de comprimento de corda (DCC) (SCHÖLL; KEMPKE; MAZZOTTI, 2012). Um esquema do funcionamento do FBRM pode ser visto na Figura 8.

**Figura 8: Esquema do funcionamento da sonda do FBRM.**



Fonte: Adaptado de Clain *et al.* (2015).

A medida de DCC é principalmente afetada pelo número, tamanho e forma das partículas na suspensão e pode ser influenciada pela agitação e posição da sonda. Apesar de não poder ser convertida de forma direta em DTC, o FBRM é capaz de detectar nucleação e crescimento e pode ser utilizado de forma qualitativa com bons resultados e é uma medida estatisticamente robusta, pois consegue contar um número elevado de partículas por segundo (SCHÖLL; KEMPKE; MAZZOTTI, 2012).

Kail *et al.* (2007) estudaram cristais de pentaeritritol em acetona, cristais de quartzo em água e areia em água e concluíram que existe a necessidade de longos períodos de tempo para boas medidas, que estudos para partículas menores, entre 1 e 30  $\mu\text{m}$  mais estudos são necessários, e que o FBRM não reage bem a partículas transparentes. Em seu trabalho, Greaves *et al.* (2008) estudaram sistemas de esferas de vidro em água, óleo, água e tetrahidrofurano (THF) e de óleo e água e concluíram que o FBRM superestimou o tamanho

de esferas de vidro, mas subestimou o tamanho de gotas em emulsões e ele foi capaz de detectar nucleação e crescimento de gotas formadas na emulsão, mas para medidas quantitativas, outros instrumentos de medição são necessários. No trabalho de Yu e Erickson (2008) partículas de pvc em água foram utilizadas para estudar o efeito de diversas concentrações de sólidos nas medidas do FBRM e encontraram que o número de contagens aumenta linearmente até altas concentrações, onde começa a diminuir, e que a variação no número de contagens é diferente por faixa de tamanho, entre 1 e 50  $\mu\text{m}$  houve um aumento linear, entre 50 e 200  $\mu\text{m}$  houve um aumento inicial que eventualmente fica constante e entre 200 e 500  $\mu\text{m}$  houve diminuição com o aumento da concentração de sólidos. Li, Wilkinson e Patchigolla (2005) validaram um modelo teórico de conversão de DCC em DTC utilizando esferas de cerâmica, alumínio não esférico e pó de zinco e concluíram que a transformação é altamente dependente da forma do sólido. Giulietti *et al.* (2003) ajustaram dois modelos de rede neural, um para conversão de DCC em DTC e um segundo para converter a DCC em concentração mássica de partículas em suspensão utilizando partículas de zeólitas e PVC e ambas redes neurais foram capazes de descrever as características desejadas a partir da DCC, possibilitando o acompanhamento de mais de uma propriedade do sistema com apenas um equipamento. Silva et al. (2013) observaram que para partículas pequenas, tamanho médio de até 207  $\mu\text{m}$ , a DCC obtida era próxima à DTC, mas para tamanhos maiores, a DCC superestimava a DTC. Por último, Worlitschek (2003) utilizou o FBRM para acompanhar a fase sólida em cristalizações em batelada propondo um modelo para conversão de DCC em DTC, sendo que seus resultados de distribuição de tamanho apresentaram valores fisicamente aceitáveis e conclui que cada sistema de partículas diferentes necessita de um estudo separado.

#### 2.5.4 Índice de refração

O índice de refração é uma medida do desvio da luz ao atravessar uma solução. Os refratômetros são equipamentos capazes de medir concentração de diversas substâncias sem serem afetados pela presença de sólidos ou bolhas e são muito utilizados em estudos com sacarose. O índice de refração é afetado também pela temperatura, portanto, é necessário que essa variável seja considerada quando se calcula a concentração a partir dele (MYREÉN, 2012).

Rozsa (2008) discute a capacidade de refratômetros para acompanhamento de concentrações de açúcar na indústria e utilizou de um para estudar o controle do processo de

cristalização de açúcar. Ziegler (2013) cita como a medida do índice de refração utilizado para medir a concentração de xaropes em ebulição apresenta problemas, pois a viscosidade dos xaropes torna o processo lento. Refratômetros foram utilizados para acompanhar a concentração de sacarose em solução nos trabalhos de Crestani (2016), Kumar e Rocha (2010), Schlumbach, Pautov e Flöter (2017) e Velazquez-Camilo *et al.* (2010).

#### 2.5.5 Análise de imagens

A análise de imagens é muito útil, pois, é uma observação direta dos cristais, onde não é necessário fazer suposições sobre o formato do cristal, e muito utilizada. A maioria dos trabalhos da literatura apresentam imagens dos cristais obtidos experimentalmente. Infelizmente, para o acompanhamento de distribuição de tamanho de cristal, esta técnica ainda precisa ser aprimorada, pois, se faz necessário uma grande quantidade de cristais para que a medida seja significativa e um software capaz de reconhecer os cristais nas imagens (KRAMER; KADAM, 2012).

Velazquez-Camilo *et al.* (2010) utilizaram imagens para acompanhar mudanças no processo de crescimento dos cristais e na forma dos cristais.

#### 2.6 Cinética de cristalização da sacarose

Por ser um produto de grande importância, estudos sobre a cinética de cristalização da sacarose existem há muitos anos. É possível encontrar na literatura trabalhos antigos que estudam a influência da velocidade de agitação e mecanismo de crescimento controlado pela difusão e pela adesão das moléculas de sacarose à face do cristal (HOOK, 1944; VANHOOK, 1945). VanHook (1969) realizou experimentos cinéticos com sacarose muito próximos de 0 °C para poder observar o crescimento do cristal lentamente e descobriu que sua cinética de crescimento poderia ser representada por uma equação de 1ª ordem em relação à concentração.

Sowul e Epstein (1981) propuseram um método para a obtenção de parâmetros cinéticos de sacarose a partir da operação em estado transiente de um CMSMPR (Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product Removal) e realizaram experimentos em escala de bancada para determinar a cinética de sacarose em água em um cristalizador evaporativo. Obtiveram várias correlações para nucleação secundária, cada uma em função de um dos momentos ou da desindade da suspensão, sendo que na Equação 25 está apresentada a melhor correlação, com resultados condizentes com os existentes na literatura.

$$B_0 = 7,125 \cdot 10^{-2} \cdot G^{0.51} \cdot \mu_3^{0.53} \quad (25)$$

Onde  $B_0$  é a taxa de nucleação secundária em número de cristais por minuto por 100 ml,  $G$  é a taxa de crescimento total em micrômetros por minuto e  $\mu_3$  é o terceiro momento em micrômetros cúbicos por 100 ml.

Liang e Hartel (1991) discutiram as vantagens e os problemas de diversas equações existentes para descrever nucleação e crescimento. Além disso, realizaram experimentos em um cristalizador MSMPR a temperatura constante com sacarose e ajustaram os parâmetros cinéticos para alguns dos modelos previamente discutidos.

Mathlouthi e Genotelle (1998) discutiram a possibilidade de que as etapas que governam o processo de cristalização da sacarose são a desidratação da sacarose, devido à sua alta afinidade com a água, e a incorporação da molécula ao cristal. Além disso, mostram que a etapa limitante da cristalização da sacarose para temperaturas superiores a 50 °C é a difusão e abaixo de 45 °C a integração da molécula de sacarose à superfície do cristal.

Howell e Hartel (2001) estudaram a cristalização durante a secagem de um filme de solução de sacarose à temperatura constante e com semeadura. Observaram que nas temperaturas de 60 °C e de 40 °C as velocidades de crescimento médias foram 34  $\mu\text{m}/\text{min}$  e 9  $\mu\text{m}/\text{min}$  respectivamente.

Georgieva, Meireles e Azevedo (2003) ajustaram uma rede neural artificial para prever a velocidade de crescimento da sacarose a partir de variáveis de processo, como, por exemplo, supersaturação, temperatura, velocidade de agitação e tamanho de semente. Foram tomadas precauções para que a rede não fosse supertreinada e o ajuste apresentou uma boa capacidade de predição, indicando que uma rede neural é uma boa alternativa já que um modelo de equações generalizadas capaz de considerar todas as variáveis de processo é praticamente impossível.

Georgieva et al. (2003) compararam a eficiência da rede neural previamente ajustada (GEORGIEVA; MEIRELES; AZEVEDO, 2003) combinada com equações fenomenológicas, modelo caixa cinza, com um modelo caixa preta, completamente empírico, e com um modelo *white box*, completamente fenomenológico. Os três modelos foram utilizados para prever tamanho médio e coeficiente de variação dos cristais produzidos em

uma usina de açúcar e o modelo caixa cinza teve uma performance superior em relação aos outros dois modelos.

Quintana-Henández *et al.* (2004) realizaram experimentos em batelada com diferentes velocidades de agitação, de 50 a 600 rpm, e de resfriamento, perfis natural, linear e cúbico, com variação de temperatura de 70 a 30 °C. Utilizaram um modelo matemático com balanço de massa, energia, balanço populacional e relações empíricas de lei de potência. Observaram maiores velocidades de crescimento em maiores supersaturações, que agitações mais altas e o resfriamento natural favoreciam a nucleação e que não havia influência da agitação no crescimento. As equações de taxa de nucleação e crescimento utilizadas neste trabalho estão apresentadas nas Equações 26 e 27.

$$B_0 = k_N \cdot S^b \cdot M_c^j \cdot N^p \quad (26)$$

$$G = k_g \cdot S^g \cdot N^q \quad (27)$$

Onde  $B_0$  é a taxa de nucleação em número de partículas por centímetro cúbico por minuto,  $k_N$  ( $n^\circ_{partículas}/cm^3 \cdot min. (g/cm^3)^j \cdot (rpm)^p$ ) é o coeficiente cinético de nucleação,  $S$  é a supersaturação relativa,  $M_c$  é a massa de cristais formada em suspensão em gramas por centímetro cúbico,  $N$  é a velocidade de agitação em rpm,  $G$  é a taxa de crescimento total em centímetros por minuto e  $k_g$  ( $cm/min \cdot (rpm)^q$ ) é o coeficiente cinético de crescimento. Os parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros cinéticos ajustados por Quintana-Hernández *et al.* (2004).**

Perfil de resfriamento	$k_N$	b	j	p	$k_g$	g	q
Natural	10,50	5,03E-03	5,00E-04	3,50E-02	7,50E-04	1,500	6,24E-01
	61,36	3,50E-02	5,00E-04	3,50E-02	1,00E-03	1,410	6,36E-01
	85,70	1,00E-02	5,00E-03	5,00E-02	1,33E-04	1,000	5,00E-01
	150,00	5,00E-02	1,00E-03	5,00E-02	1,00E-04	1,500	6,12E-01
	159,97	3,00E-02	3,00E-03	2,00E-02	5,00E-05	1,300	6,00E-01
Linear	7,00	1,00E-03	5,00E-05	3,50E-03	5,00E-04	1,222	6,08E-01
	10,00	5,01E-03	1,10E-01	1,50E-02	8,00E-03	1,299	5,00E-02
	29,99	1,00E-03	1,00E-01	2,00E-02	7,00E-03	1,320	6,00E-02
	20,00	2,97E-02	1,30E-02	2,00E-02	8,00E-03	1,308	8,00E-02
	23,04	3,00E-02	1,30E-01	1,00E-02	1,10E-02	1,400	5,91E-02
Cúbico	1,00	3,00E-02	1,30E-01	1,00E-02	7,16E-03	1,243	4,11E-02
	7,00	1,00E-03	1,00E-01	2,00E-02	1,00E-02	1,203	6,00E-02
	3,00	1,00E-03	1,00E-01	2,00E-02	9,70E-03	1,200	6,00E-02
	12,00	1,00E-03	1,00E-01	2,00E-02	8,00E-03	1,400	4,00E-02
	6,00	3,00E-02	1,04E-01	2,00E-02	7,01E-03	1,265	4,22E-02

Fonte: Adaptado de Quintana-Hernández *et al.* (2004).

Mantelatto (2005) estudou o processo de cristalização por resfriamento de soluções impuras de sacarose em batelada em escala de bancada e apontou algumas dificuldades devido à presença de sólidos e floculados e a alta viscosidade da solução. Ele também afirmou que a metodologia adotada, o método de Nývlt (NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001), apesar de necessitar de um significativo número de experimentos, era simples e fácil de usar. O ajuste de seus parâmetros conseguiu representar bem as situações experimentais, com exceção de um dos xaropes que continha uma alta concentração de dextrana e amido. Os parâmetros foram ajustados para as equações do método de Nývlt (NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001; NÝVLT *et al.*<sup>2</sup>, 1985 apud MANTELATTO, 2005), Equações 28 e 29.

$$(L_m - L_n)^{(1+3\frac{g}{n})} = 3 \cdot B_N \cdot C_s^{(1-c)\frac{g}{n}} \cdot \left[ \frac{(t_b/3)^{(1-\frac{g}{n})}}{(f(z_n))^{\frac{g}{n}}} \right] \quad (28)$$

$$B_N = \left( \frac{4,5}{\alpha \cdot \rho_c} \cdot \frac{k_g^{\frac{n}{g}}}{k_n} \right)^{\frac{g}{n}} = \left( \frac{4,5}{\alpha \cdot \rho_c} \cdot \frac{1}{\exp(A)} \right)^{\frac{g}{n}} \quad (29)$$

Onde  $L_m$  é o tamanho médio ou dominante dos cristais,  $L_n$  é o tamanho mínimo dos cristais,  $g$  é o expoente da supersaturação na cinética de crescimento,  $n$  é o expoente da supersaturação na cinética de nucleação,  $B_N$  é a constante cinética do reator,  $C_s$  é a concentração de sólidos,  $t_b$  é o tempo de batelada,  $f(z_n)$  é uma função do adimensional de tamanho mínimo do cristal,  $\alpha$  é o fator de forma volumétrico do cristal,  $\beta$  é o fator de forma de superfície do cristal. Os parâmetros cinéticos ajustados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Parâmetros cinéticos ajustados por Mantelatto (2005).**

	n/g	$B_n$	A	$k_n/k_g^{(n/g)}$
Açúcar PP-45	3,19	7,14E-12	72,6	7,60E+09
Açúcar VVHP	1,85	1,21E-13	49,3	4,00E+11
Açúcar VHP	2,82	8,47E-12	66,4	1,60E+10
Açúcar VVHP semeado	1,10	1,43E-14	29,3	4,30E+11
Xarope VVHP semeado	1,23	6,40E-14	31,7	1,70E+11
Açúcar VHP semeado	1,45	4,70E-13	35,5	-

Fonte: Adaptado MANTELATTO (2005).

<sup>2</sup> NÝVLT *et al.* The Kineticsof Industrial Crystallization. Academia Prague, Elsevier, 1985.

Ouizzane *et al.* (2008) realizaram experimentos de resfriamento e em batelada, mas com um modelo matemático utilizando a abordagem do método dos momentos para resolução do balanço populacional sem considerar a presença de aglomeração. Amostras foram coletadas ao longo do tempo e o crescimento dos cristais foi observado utilizando um microscópio e a concentração da solução foi acompanhada com um refratômetro. Os parâmetros obtidos apresentavam sentido físico e concordavam com os existentes na literatura. As Equações 30 e 31 foram utilizadas.

$$B_0 = k_N \cdot S^b \cdot M_c^m \quad (30)$$

$$G = k_g \cdot S^g \quad (31)$$

Onde  $B_0$  é a taxa de nucleação secundária,  $k_N$  é o coeficiente cinético de nucleação, que é calculado com a Equação 5,  $S$  é a supersaturação,  $M_c$  é a massa de cristais,  $G$  é a taxa de crescimento,  $k_g$  é o coeficiente cinético de crescimento, que é calculado com a Equação 8. A supersaturação é calculada pela Equação 32.

$$S = \left( \frac{\gamma_{Su}}{\gamma_{Su,eq}} \right) \cdot \left( \frac{x_{Su}}{x_{Su,eq}} \right) - 1 \quad (32)$$

Onde  $\gamma_{su}$  é o coeficiente de atividade da sacarose,  $\gamma_{su,eq}$  é o coeficiente de atividade da sacarose de equilíbrio,  $x_{su}$  é a fração molar de sacarose na solução,  $x_{su,eq}$  é a fração molar de sacarose de equilíbrio na solução. Os parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 4, onde as unidades ausentes não foram informadas pelos autores.

**Tabela 4: Parâmetros cinéticos ajustados por Ouizzane *et al.* (2008).**

Valores Estimados	
$k_{g0}$	2,24E+06
$E_g$ (J/mol)	46550
$k_{N0}$	3,15E+13
$E_N$ (J/mol)	78752
$M$	4,14E-01

$g = 1$  e  $b = 1,5$  foram fixados  
 Fonte: Adaptado Ouizzane *et al.* (2008).

Merheb (2009) fez resfriamentos controlados de soluções vindas da cana-de-açúcar em escala de bancada e utilizou o método de Nývlt (NÝVLT; HOSTOMSKY;

GIULIETTI, 2001; NÝVLT *et al.*<sup>3</sup>, 1985 apud MANTELATTO, 2005). Neste trabalho foram realizadas concentrações das soluções por evaporação, as cristalizações por resfriamento e os cristais obtidos foram lavados com vapor. Foram obtidas altas reduções de impurezas e de cor do açúcar. Os parâmetros cinéticos foram ajustados para as Equações 26 e 27 e estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5: Parâmetros cinéticos ajustados por Merheb (2009).**

	n/g	A	B <sub>n</sub>	k <sub>n</sub> /k <sub>g</sub> <sup>(n/g)</sup>
Açúcar PP45	3,08	66,66	6,52E-11	8,92E+28
Açúcar orgânico	0,89	27,48	7,95E-17	8,63E+11
Açúcar VVHP	3,33	72,44	6,74E-11	2,88E+31
Açúcar VHP	1,35	35,02	9,41E-14	1,63E+15
Xarope de VVHP	1,98	44,15	1,20E-11	1,50E+19

Fonte: Adaptado de Merheb (2009).

Por último, e mais recente, Crestani (2016) fez experimentos de resfriamento de sacarose para obtenção de parâmetros cinéticos em um reator de escala piloto, mas devido às dificuldades com as medidas de acompanhamento da solução e da suspensão não conseguiu realizar o ajuste.

---

<sup>3</sup> NÝVLT *et al.* The Kineticsof Industrial Crystallization. Academia Prague, Elsevier, 1985.

### 3 Materiais e Métodos

Nesta seção são apresentados os materiais, equipamentos, os procedimentos experimentais e os cálculos.

#### 3.1 Materiais

- Água destilada;
- Açúcar refinado especial comercial Alto Alegre, Guarani e Caravelas;
- Açúcar cristal comercial Caravelas;
- Açúcar de confeitaria impalpável comercial Snow Sugar;
- Álcool Etilico Anidro 99.8% P.A. - Synth.
- Sementes de sacarose industriais fornecidas pela Usina São Martinho – Pradópolis/SP;
- Materiais de laboratório: béqueres de diferentes volumes, funil, espátula, seringa, peneiras para análise granulométrica;

#### 3.2 Equipamentos

- Centrífuga ACME Supreme Juicerator;
- Agitador eletro-magnético para peneiras – Bertel;
- Reator 500 mL com agitador BDC250MU1 – Caframo;
- Balança eletrônica JH2102 – Bioprecisa;
- Turbidímetro Trb 8300 – Mettler Toledo;
- Lasentec FBRM G400 – Mettler Toledo;
- Refratômetro S-12.855 – The Electron Machine Corporation;
- Microscópio óptico B60 – Bioptika;
- Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001;
- LabMax® Automatic Lab Reactor – Mettler Toledo:

O LabMax® é um reator automatizado em escala de bancada com capacidade de 1 litro com controle de agitação e temperatura. O equipamento é encamisado e possui agitador do tipo âncora, fundo curvo, condensador e bombas. A entrada para alimentação se encontra na parte superior do reator e a saída se encontra na parte inferior do equipamento. A Tabela 6 apresenta as principais dimensões do reator e Figura 8 apresenta uma foto do equipamento.

**Tabela 6: Principais dimensões do equipamento LabMax® Automatic Lab Reactor.**

Diâmetro interno (mm)	Altura (mm)	Diâmetro do impelidor (mm)
70,0	116,0	60,0

Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 9: Reator LabMax®.**



Fonte: Acervo Pessoal.

○ Reator Metalquim:

O reator Metalquim é um reator encamisado em escala piloto, com capacidade de 10 litros com controle de agitação e temperatura. O equipamento possui agitador tipo âncora, fundo curvo, dois tanques auxiliares com bombas para alimentação, condensador e refratômetro. Assim como o LabMax® apresenta entrada na parte superior do equipamento para alimentação e a saída se encontra na parte inferior do equipamento. A Tabela 7 apresenta as principais dimensões do reator e a Figura 9 apresenta uma foto do equipamento.

**Tabela 7: Principais dimensões do equipamento Reator Metalquim.**

Diâmetro interno (mm)	Altura (mm)	Diâmetro do impelidor (mm)
250,0	217,3	240,0

Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 10: Reator Piloto**



Fonte: Acervo Pessoal.

### 3.3 Experimentos de cristalização por resfriamento

As velocidades de agitação foram escolhidas baseadas em experimentos preliminares, onde utilizou-se inicialmente uma velocidade de agitação de 100 rpm e foram obtidas curvas de distribuição bimodais. Pensando que essa distribuição poderia estar ocorrendo devido à quebra de cristais, foi realizado um teste com velocidade de 70 rpm e obteve-se uma distribuição unimodal no reator de bancada. Para o reator piloto, Crestani (2016) determinou experimentalmente que a velocidade mínima de agitação para uma distribuição homogênea de cristais no equipamento estaria entre 50 e 60 rpm, portanto a velocidade de 50 rpm foi escolhida por ser a velocidade mais baixa e, portanto, mais próxima da velocidade na ponta do impelidor do experimento de bancada. As concentrações iniciais foram escolhidas com base na curva de saturação da sacarose, apresentada na Figura 3, para se obter uma massa final de cristais significativa, já que com concentrações iniciais menores, uma massa de cristais menor seria obtida ao final do experimento. Por último, foram escolhidas temperaturas de semeadura diferentes para verificar a influência de maiores supersaturações no começo dos experimentos. Todas estas variáveis foram analisadas separadamente em outros trabalhos diferentes já citados, como por exemplo Quintana-Henández *et al.* (2004), mas apenas em uma escala, contudo, neste trabalho têm-se como objetivo obter parâmetros cinéticos que possam ser ajustados para diferentes condições de operação.

Os experimentos de cristalização por resfriamento foram realizados nos dois reatores apresentados anteriormente, em escala de bancada, experimentos de 1 a 15, e em escala piloto, experimentos 1P e 5P, com temperatura final de 20 °C. Os experimentos planejados estão apresentados na Tabela 8, onde Onde  $C_i$  é a concentração inicial em gramas de sacarose por gramas de água,  $v_r$  é a velocidade de resfriamento,  $v_{ag}$  é a velocidade de agitação e  $T_s$  é a temperatura de sementeira.

**Tabela 8: Experimentos de resfriamento.**

Experimento	$C_i$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>água</sub> )	$v_r$ (°C/min)	$v_{ag}$ (rpm)	$T_s$ (°C)
1	2.90	0.760	60	58
2	2.90	0.760	70	58
3	2.90	0.760	80	58
4	2.90	0.106	60	58
5	2.90	0.106	70	58
6	2.90	0.106	80	58
7	3.70	0.760	60	78
8	3.70	0.760	70	78
9	3.70	0.760	80	78
10	3.70	0.106	60	78
11	3.70	0.106	70	78
12	3.70	0.106	80	78
13	2.90	0.185	70	56
14	2.90	0.185	70	51
15	2.90	0.185	70	46
1P	2.90	0.444	50	58
2P	2.90	0.354	50	51
3P	2.90	0.162	50	51
4P	3.70	0.162	50	71
5P	3.70	0.300	50	71

Fonte: Acervo Pessoal.

Inicialmente eram pesadas as massas de sacarose, em gramas, e água desejadas em uma balança com duas casas decimais de precisão. As quantidades eram então adicionadas ao reator.

Para dissolver todo o açúcar a suspensão era aquecida até a temperatura de saturação em um intervalo de tempo de 40 minutos. Em seguida era aquecida até 20 °C acima da temperatura de saturação em 20 minutos e então resfriada até 2 °C acima da temperatura de saturação, também em 20 minutos. O processo de sobreaquecimento e resfriamento era repetido três vezes.

A solução então era resfriada lentamente até a temperatura de semeadura e as sementes, suspensas em etanol, eram adicionadas. O efeito do etanol na solução foi desconsiderado pois representava uma quantidade muito pequena em relação ao resto da solução, menos de 0,5% de porcentagem mássica.

Em seguida a suspensão era resfriada na velocidade desejada até 20 °C, com a velocidade de agitação desejada. Durante o resfriamento, no LabMax® a temperatura e a velocidade de agitação eram controladas e a turbidez era monitorada. Já no reator piloto, o índice de refração e a DCC eram monitoradas e a temperatura e a velocidade de agitação eram controladas.

Ao final do experimento, toda a suspensão era retirada do reator e então centrifugada, utilizando a centrífuga ACME e um tecido de nylon como meio filtrante, e lavada com etanol ainda na centrífuga para retirar o resto de solução da superfície dos cristais.

A massa de cristais total era transferida para bandejas e era seca em uma sala fechada com ar-condicionado.

Os cristais obtidos eram pesados e então quarteados para se analisar a distribuição de tamanho de cristal. A DTC era medida com o equipamento Malvern Mastersizer e fotomicrografias dos cristais eram tiradas com o microscópio óptico.

### 3.4 Semente utilizada

Nos experimentos a semeadura era realizada utilizando uma seringa, já que elas estavam suspensas em etanol. Após a realização de ensaios preliminares determinou-se que seria utilizado um volume de 3 ml da semente 1 para os experimentos com concentração inicial de 2,90 gramas de sacarose por grama de água. As concentrações de sacarose nas sementes estão apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9: Concentração de sacarose na semente.**

	Semente 1	Semente 2
Concentração ( $\text{g}_{\text{sacarose}}/\text{ml}_{\text{semente}}$ )	0,363	0,316

Fonte: Acervo Pessoal.

As outras quantidades de semente foram estimadas com o objetivo de manter o tamanho final médio obtido constante, utilizando a Equação 33.

$$\frac{m_{term}}{m_{semente}} = \left(\frac{L_{43f}}{L_{43i}}\right)^3 \quad (33)$$

Os valores foram arredondados para inteiros devido a precisão das seringas disponíveis. Por último, na Tabela 10 estão apresentados os volumes de semente utilizados em cada experimento.

**Tabela 10: Volume de semente utilizada em cada experimento.**

Experimento	Semente	Volume de semente (ml)
1		3
2		3
3		3
4		3
5		3
6		3
7		5
8		5
9	1	5
10		5
11		5
12		5
13		3
14		3
15		3
1P		17
2P		17
3P		13
4P	2	20
5P		20

Fonte: Acervo Pessoal.

### 3.5 Cálculo dos momentos experimentais

Com o equipamento Malvern MAF 5001 foi possível obter as distribuições de tamanhos de cristal dos experimentos. O Malvern MAF 5001 fornece como resultado, uma curva de porcentagem volumétrica de cristais em um certo intervalo de tamanho medido em função dos tamanhos medidos. Com essa curva foi possível utilizar a Equação 34 para calcular o número de cristais em cada faixa de tamanho por grama de cristal ( $\Delta N$ ), onde  $x_v$  é a fração volumétrica de cristais no intervalo analisado,  $\rho$  é a densidade do sólido,  $\alpha$  é o fator volumétrico de forma do cristal, e  $\bar{L}$  é a média entre o tamanho inicial e o tamanho final do intervalo analisado.

$$\Delta N = \frac{x_v}{\rho \cdot \alpha \cdot \bar{L}^3} \quad (34)$$

O fator de forma utilizado foi de  $\pi/6$ , que é o fator de forma para uma esfera. Com os valores de  $\Delta N$ , é possível resolver a Equação 14 numericamente, utilizando o método dos trapézios, como apresentado na Equação 35.

$$\mu_j \cong \sum \Delta N \cdot \bar{L}^j, j = 0,1,2,3, \dots \quad (35)$$

### 3.6 Cálculo do tamanho médio volumétrico e do coeficiente de variação

O tamanho médio volumétrico ( $L_{43}$ ) foi calculado através da Equação 36.

$$L_{43} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (36)$$

Este tamanho representa o tamanho médio dos cristais em relação ao seu volume, e, conseqüentemente, sua massa. O coeficiente de variação (CV) foi calculado através da Equação 37.

$$CV = \frac{\mu_4 \cdot \mu_2}{\mu_3^2} \quad (37)$$

O coeficiente de variação é um número relacionado à amplitude da distribuição de tamanho de cristal, sendo que, quanto mais próximo de 1 for o valor do coeficiente de variação, menor é a amplitude da DTC (MYERSON, 2002).

### 3.7 Cálculo da concentração de saturação

A solubilidade da sacarose já está bem estabelecida na literatura. Neste trabalho, foi utilizada uma equação quadrática, como proposta por Wise e Nicholson (1955) a partir de pontos experimentais obtidos por eles, a Equação 38. A Equação 38 é válida numa faixa de temperatura de 15 a 90 °C, aproximadamente. Com a ela foi possível calcular a concentração de saturação ( $C^*$ ), em gramas de sacarose por grama de água, a partir da temperatura (T), em graus Celsius.

$$C^* = 0,0003 \cdot T^2 - 0,0021 \cdot T + 1,9317 \quad (38)$$

### 3.8 Cálculo de massa termodinâmica dos cristais

A massa termodinâmica de cristais ( $m_{term}$ ) foi calculada supondo-se que ao final do experimento de cristalização, a concentração da solução de sacarose fosse igual à sua concentração de saturação na temperatura final do experimento. Portanto, a massa termodinâmica pôde ser calculada pela Equação 39, onde  $C_i$  é a concentração inicial do experimento,  $C_f^*$  é a concentração de saturação na temperatura final do experimento e  $m_{\acute{a}gua}$  é a massa de solvente do experimento.

$$m_{term} = (C_i - C_f^*) \cdot m_{\acute{a}gua} \quad (39)$$

### 3.9 Cálculo do rendimento mássico de cristais

O rendimento mássico de cristais foi calculado para se comparar a massa de cristais ( $m_{cristais}$ ) obtida experimentalmente com a massa termodinâmica de cristais e pode ser calculado pela Equação 40.

$$Rendimento(\%) = 100 \cdot \frac{m_{cristais}}{m_{term}} \quad (40)$$

### 3.10 Cálculo dos parâmetros cinéticos médios

O cálculo dos parâmetros médios foi feito de forma simples. Para o parâmetro de nucleação média ( $N_n$ ) foi utilizada a Equação 41, onde  $\mu_{0f}$  é o momento de ordem 0 do final do experimento,  $\mu_{0i}$  é o momento de ordem 0 no momento da semeadura do experimento e  $t_{batelada}$  é o tempo da etapa de cristalização do experimento.

$$N_n = \frac{\mu_{0f} - \mu_{0i}}{t_{batelada}} \quad (41)$$

Calculou-se também um parâmetro de crescimento médio ( $G_b$ ), levando-se em conta o tamanho médio volumétrico final ( $L_{43f}$ ), o tamanho médio volumétrico inicial ( $L_{43i}$ ), que é o tamanho das sementes, e o tempo de cristalização, com a Equação 42.

$$G_b = \frac{L_{43f} - L_{43i}}{t_{batelada}} \quad (42)$$

### 3.11 Cálculo dos parâmetros cinéticos volumétricos

Os parâmetros cinéticos volumétricos de cristalização da sacarose foram calculados através das equações do método dos momentos volumétrico. A velocidade de crescimento volumétrica ( $G_v$ ) foi calculada utilizando a Equação 43, uma simplificação da Equação 22, onde  $\Delta\mu_{v1}$  é a diferença entre o primeiro momento volumétrico final e o inicial,  $\overline{\mu_{v0}}$  é a média entre o momento de ordem 0 inicial e final (TAVARE, 1995).

$$G_v = \frac{\Delta\mu_{v1}}{\overline{\mu_{v0}} \cdot t_{batelada}} \quad (43)$$

O parâmetro de aglomeração volumétrica ( $\beta_v$ ) foi calculado com a Equação 44, onde  $\Delta\mu_{v2}$  é a diferença entre o segundo momento volumétrico final e o inicial,  $\overline{\mu_{v1}}$  é a média entre o primeiro momento inicial e final (TAVARE, 1995).

$$\beta_v = \frac{\Delta\mu_{v2}}{\overline{\mu_{v1}}^2 \cdot t_{batelada}} - \frac{2 \cdot G_v}{\overline{\mu_{v1}}} \quad (44)$$

Por último, a Equação 45 foi utilizada para calcular o parâmetro de nucleação volumétrica ( $B_{v0}$ ), onde  $\Delta\mu_{v0}$  é a diferença entre o momento de ordem 0 volumétrico final e o inicial (TAVARE, 1995).

$$B_{v0} = \frac{\Delta\mu_{v0}}{t_{batelada}} + \frac{1}{2} \overline{\mu_{v0}}^2 \cdot \beta_v \quad (45)$$

### 3.12 Cálculo da velocidade na ponta do impelidor

A velocidade na ponta do agitador ( $v_{tip}$ ) pode ser calculada pela Equação 45.

$$v_{tip} = \pi \cdot D_{imp} \cdot \omega \quad (46)$$

Onde  $D_{imp}$  é o diâmetro do impelidor e  $\omega$  é a rotação em Hz.

### 3.13 Cálculo dos parâmetros cinéticos para o método dos momentos

Abaixo estão apresentadas as diferentes equações utilizadas em cada ajuste.

#### 3.13.1 Ajuste do reator de bancada 1 e do reator piloto

O conjunto de equações utilizadas para o ajuste são as Equações 1, 4 a 6, 8 e 47 a 50.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B_0 - \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot \mu_0^2 \quad (47)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G \cdot \mu_0 + r_0 \cdot B_0 - \frac{1}{3} \cdot \beta \cdot \mu_0 \cdot \mu_1 \quad (48)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2 \cdot G \cdot \mu_1 + r_0^2 \cdot B_0 - \frac{1}{6} \cdot \beta \cdot \mu_0 \cdot \mu_2 \quad (49)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3 \cdot G \cdot \mu_2 + r_0^3 \cdot B_0 \quad (16)$$

$$\frac{d\mu_4}{dt} = 4 \cdot G \cdot \mu_3 + r_0^4 \cdot B_0 + \frac{1}{6} \cdot \beta \cdot \mu_0 \cdot \mu_4 \quad (50)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\rho_c \cdot k_v \cdot (3 \cdot G \cdot \mu_2 + r_0^3 \cdot B_0) \quad (17)$$

$$B_0 = k_N \cdot \Delta C^{n'} \quad (4)$$

$$k_N = k_{N0} \cdot \exp\left(\frac{-E_N}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

$$G = k_g \cdot \Delta C^g \quad (6)$$

$$k_g = k_{g0} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

$$\Delta C = (C - C^*) \quad (1)$$

As Equações 16 e 44 a 47 são derivadas da Equação 15 para os momentos de ordem 0 a 4 ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) e  $C^*$  é calculado com a Equação 38.

Os parâmetros  $k_{N0}$ ,  $E_N$ ,  $k_{g0}$ ,  $E_g$  e  $\beta$  foram ajustados minimizando a função ( $f_b$ ) para os experimentos no reator de bancada, onde foi utilizado o turbidímetro para acompanhar a turbidez, apresentada na Equação 51, e a função ( $f_p$ ) para os experimentos no reator piloto, onde foi acompanhada a concentração com o refratômetro, apresentada na Equação 52. O ajuste foi feito utilizando a ferramenta SOLVER do Excel®.

$$\begin{aligned}
f_b = & \left[ \left( \frac{\mu_0^{exp} - \mu_0^{calc}}{\mu_0^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_1^{exp} - \mu_1^{calc}}{\mu_1^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_2^{exp} - \mu_2^{calc}}{\mu_2^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_3^{exp} - \mu_3^{calc}}{\mu_3^{exp}} \right)^2 \right. \\
& + \left( \frac{\mu_4^{exp} - \mu_4^{calc}}{\mu_4^{exp}} \right)^2 + \frac{(m_c^{exp} - m_c^{calc})^2}{m_c^{exp}} + \left( \frac{L_{43}^{exp} - L_{43}^{calc}}{L_{43}^{exp}} \right)^2 \\
& \left. + \left( \frac{CV^{exp} - CV^{calc}}{CV^{exp}} \right)^2 \right]_{final} + \sum_i \left( \frac{\mu_{2,i}^{exp} - \mu_{2,i}^{calc}}{\mu_{2,i}^{exp}} \right)^2
\end{aligned} \tag{51}$$

$$\begin{aligned}
f_p = & \left[ \left( \frac{\mu_0^{exp} - \mu_0^{calc}}{\mu_0^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_1^{exp} - \mu_1^{calc}}{\mu_1^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_2^{exp} - \mu_2^{calc}}{\mu_2^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\mu_3^{exp} - \mu_3^{calc}}{\mu_3^{exp}} \right)^2 \right. \\
& + \left( \frac{\mu_4^{exp} - \mu_4^{calc}}{\mu_4^{exp}} \right)^2 + \frac{(m_c^{exp} - m_c^{calc})^2}{m_c^{exp}} + \left( \frac{L_{43}^{exp} - L_{43}^{calc}}{L_{43}^{exp}} \right)^2 \\
& \left. + \left( \frac{CV^{exp} - CV^{calc}}{CV^{exp}} \right)^2 \right]_{final} + \sum_i (C_i^{exp} - C_i^{calc})^2
\end{aligned} \tag{52}$$

Onde o sobrescrito *exp* se refere ao valor obtido experimentalmente, o sobrescrito *calc* se refere ao valor calculado com o modelo e *i* varia de 1 até o número total de experimentos para cada escala. Estas equações foram definidas com base nos trabalhos de Quiazzane *et al.* (2008) e Crestani (2016).

Os parâmetros *n'* e *g* normalmente apresentam valor unitário, mas podem chegar à valores entre 3 e 4 para o expoente de nucleação e próximos 2 para o expoente de crescimento quando são altos (JONES, 2002). Inicialmente estes dois parâmetros estavam incluídos no ajuste, mas como o parâmetro *g* se encontrava sempre em valores entre 0,8 e 1,2, próximos à 1, o valor de *g* foi fixado como valor unitário, o que também foi adotado por Liang e Hartel (1991) e Quiazzane *et al.* (2008). Já o expoente de nucleação, ao ser ajustado alcançava valores superiores a 8, provavelmente encontrando um ponto de mínimo local que não apresenta significado físico, muito maiores do que o que se encontra na literatura e portanto *n'*

foi fixado em 3, onde ainda é um valor aceitável, mas mais alto que o valor de 1,5 que foi ajustado por Liang e Hartel (1991) e fixado por Ouiazzane *et al.* (2008) em seu ajuste.

### 3.13.2 Ajuste do reator de bancada 2

Um segundo ajuste foi realizado utilizando as mesmas equações do Ajuste 1, com exceção da Equação 5, que foi substituída pela Equação 53 para o cálculo da constante de nucleação.

$$k_N = k_{N0} \cdot \exp\left(\frac{-E_N}{R \cdot T}\right) \cdot v_{tip}^v \quad (53)$$

Onde  $v$  é uma constante. Assim como no caso anterior os parâmetros  $k_{N0}$ ,  $E_N$ ,  $k_{g0}$ ,  $E_g$  e  $\beta$  foram ajustados e, além deles, o parâmetro  $v$ .

### 3.13.3 Ajuste do reator de bancada 3

Utilizando as mesmas equações do Ajuste 1, foi realizado um terceiro ajuste, sendo que, neste caso foram ajustados os parâmetros  $E_N$ ,  $k_{g0}$  e  $E_g$  como anteriormente, mas para cada velocidade de agitação um  $k_{N0}$  e um  $\beta$  diferentes foram ajustados.

### 3.13.4 Ajuste com as duas escalas

Por último, foi realizado um ajuste para as duas escalas simultaneamente, onde parâmetros  $E_N$  e  $E_g$  foram ajustados como anteriormente, entretanto, neste caso, para cada velocidade de agitação foram ajustados um  $k_{g0}$ , um  $k_{N0}$  e um  $\beta$ .

## 3.14 Avaliação da acuidade FBRM

Para avaliar a capacidade do FBRM de distinguir diferentes tamanhos de cristais de açúcar foram utilizados açúcar cristal, açúcar refinado, açúcar de confeitaria e as sementes de origem industriais fornecidas, em frações mássicas variadas com o objetivo de verificar a resposta do equipamento para diferentes faixas de tamanho de cristais variados e

concentrações mássicas. Para diminuir o intervalo de tamanho do açúcar cristal e do refinado, realizou-se o peneiramento dos mesmos.

Para o açúcar refinado foram utilizadas as peneiras ABNT 40, 45, 50 e 120 e para o açúcar cristal as peneiras ABNT 25, 30, 35, 40, 45. A peneira superior era carregada com a sacarose e o agitador eletromagnético era ligado com amplitude 1,5 durante 15 minutos. Os açúcares escolhidos para análise no FBRM foram o açúcar cristal retido na peneira 25 (C25), o açúcar cristal retido entre as peneiras 40 e 45 (C45) e o açúcar refinado entre as peneiras 40 e 45 (Ref). O açúcar de confeito (Conf) e as sementes (S) foram utilizadas sem passar por nenhuma separação. Os açúcares refinado, de confeito e as sementes foram analisados no equipamento Malvern MAF 5001.

As porcentagens mássicas de sacarose utilizadas foram 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 30,0 % em 285 gramas de etanol. No caso da semente, por ela estar suspensa em etanol, as quantidades a serem adicionadas foram calculadas em volume, levando em conta a fração mássica de sacarose na semente. As quantidades a serem adicionadas de forma incremental estão apresentadas na Tabela 11. Por exemplo, em 5% de massa, a massa total de sacarose em etanol é a soma dos valores nas três primeiras linhas da coluna de massa de sacarose e 30% é a soma de toda a coluna de massa de sacarose.

**Tabela 11: Quantidades planejadas a serem adicionadas de forma incremental ao experimento.**

%Mássica	Volume de semente (ml)	Massa de sacarose (g)
0,5	4	1,43
1	4	1,45
5	37	12,12
10	61	16,67
15	-	18,63
30	-	71,85

Fonte: Acervo Pessoal.

As massas de cada açúcar a serem adicionadas ao etanol para cada porcentagem mássica foram separadas.

Inicialmente eram pesados 285 gramas de etanol e ele era adicionado ao copo de calibração do FBRM. Em seguida a massa de açúcar para 0.5% em massa era adicionada e a agitação era acionada, inicialmente a uma velocidade de 250 rpm. Esperava-se aproximadamente 5 minutos, para se ter certeza de que a medida do FBRM havia se estabilizado, então a agitação era desligada, a massa para a próxima porcentagem era adicionada e o processo era repetido. Em alguns casos, com o aumento da massa de cristais, a agitação inicial não era suficiente para se manter uma suspensão homogênea. Nesses casos a velocidade de agitação era aumentada de 50 em 50 rpm até que a suspensão voltasse a ser homogênea. Em alguns casos o aumento da velocidade de agitação resultava na trituração dos cristais e o experimento era terminado. Os valores apresentados nos resultados foram calculados fazendo a média das medidas do último minuto de medição.

## 4 Resultados e Discussão

Nesta seção os resultados experimentais e os tratamentos matemáticos aplicados são apresentados e discutidos.

### 4.1 Resultados experimentais gerais

A Tabela 12 apresenta os resultados experimentais de todas as cristalizações por resfriamento, propostas na Tabela 8, realizadas.

**Tabela 12: Resultados dos experimentos de cristalização por resfriamento.**

Experimento	$m_s$ (g)	$m_a$ (g)	$T_s$ ( $^{\circ}$ C)	$S^*$	Tempo (h:min:s)	Massa de cristais (g)	$L_{43f}$ ( $\mu$ m)	CV
1	818,4	281,6	57,5	1,04	00:50:02	84,4	114,5	27,32
2	818,4	281,6	57,6	1,04	00:50:02	124,1	111,1	1,35
3	818,4	281,6	58,0	1,03	00:50:02	76,4	125,3	1,35
4	818,4	281,6	57,6	1,04	06:00:00	181,4	217,7	1,13
5	818,4	281,6	57,6	1,04	06:00:00	177,8	268,8	1,31
6	818,4	281,6	57,5	1,04	06:00:02	172,9	186,2	1,14
7	865,7	234,3	77,5	1,03	01:16:24	279,5	174,4	14,62
8	865,7	235,3	78,0	1,02	01:16:22	310,3	223,9	1,36
9	865,7	235,3	77,2	1,03	01:16:20	298,0	139,5	1,35
10	865,7	234,3	77,7	1,03	09:09:32	347,8	231,4	1,14
11	865,7	235,3	77,8	1,03	09:09:28	348,8	284,3	1,32
12	865,7	235,3	77,3	1,03	09:09:30	350,6	245,5	1,25
13	818,4	281,6	55,2	1,06	03:14:18	168,3	130,0	1,41
14	818,4	281,6	50,4	1,12	02:47:18	155,5	107,7	1,28
15	818,4	281,6	45,9	1,18	02:20:18	177,0	119,0	1,40
1P	4836	1664	57,4	1,04	01:38:30	668,6	111,7	1,33
2P	4836	1664	50,3	1,12	01:29:30	1168	121,8	1,34
3P	4836	1664	50,3	1,12	03:12:00	1096	123,5	1,44
4P	5116	1385	71,7	1,11	05:11:58	2134	161,6	1,18
5P	5116	1385	73,9	1,08	02:36:02	2256	173,6	1,40

Fonte: Acervo Pessoal.

Onde  $m_s$  é a massa de sacarose,  $m_a$  é a massa de água,  $S^*$  é a supersaturação relativa no momento de semeadura.

A Tabela 13 apresenta os rendimentos mássicos calculados.

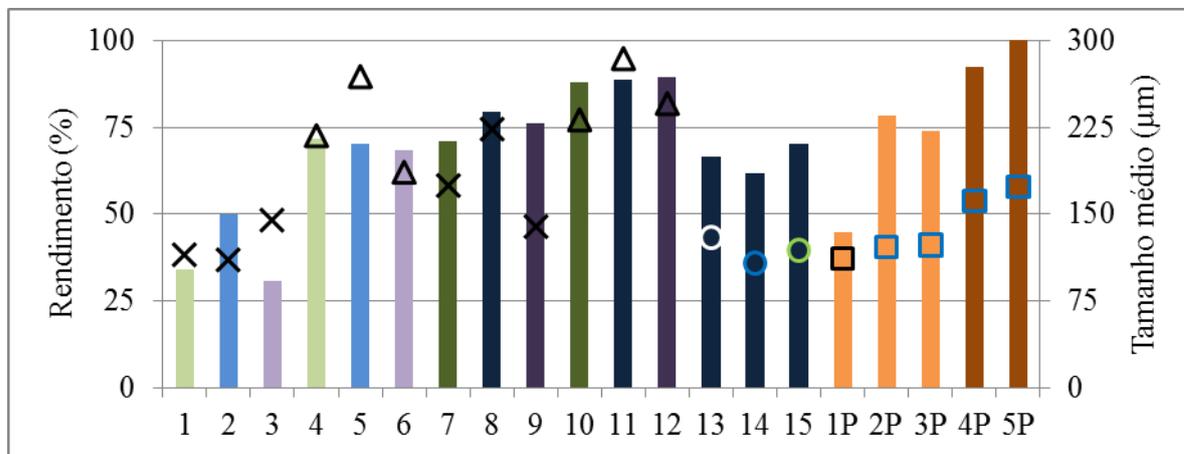
**Tabela 13: Resultados dos experimentos de cristalização por resfriamento.**

Experimento	Rendimento (%)
1	34,1
2	49,8
3	30,6
4	71,9
5	70,4
6	68,5
7	71,1
8	79,3
9	76,1
10	88,1
11	88,8
12	89,3
13	66,7
14	61,6
15	70,1
1P	44,8
2P	78,3
3P	74,1
4P	92,2
5P	99,9

Fonte: Acervo Pessoal.

As Figura 11 apresenta os rendimentos e os tamanhos médios de cristais obtidos experimentalmente.

**Figura 11: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais de todos os experimentos.**

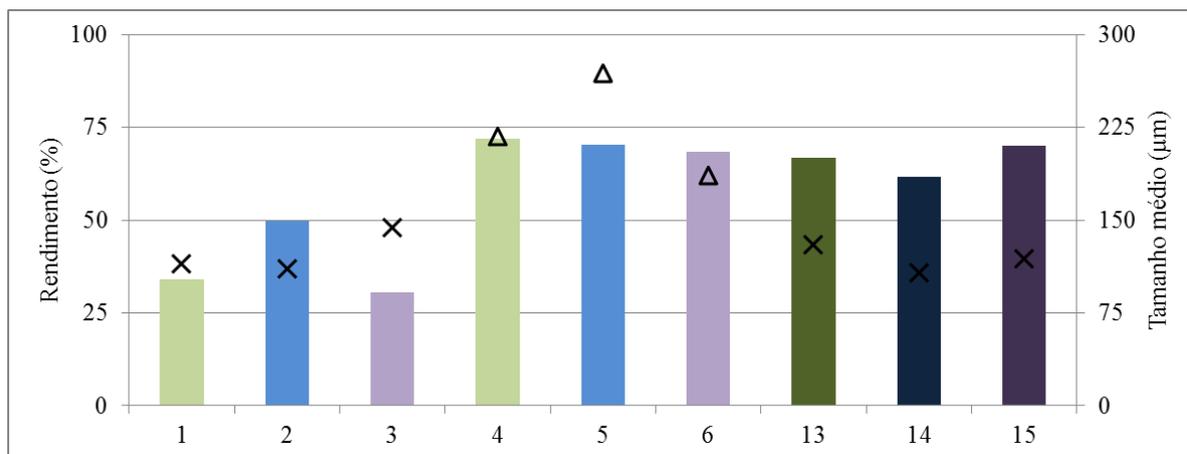


Fonte: Acervo Pessoal.

Na Figura 11, as cores laranja, verde, azul e roxo nas barras representam as velocidades de agitação de 50, 60, 70 e 80 rpm, respectivamente. As cores claras das barras representam a concentração inicial de 2,90 gramas de sacarose por grama de água e as cores escuras a concentração inicial de 3,70 gramas de sacarose por grama de água. Os marcadores de cor preta representam temperatura de sementeira 2 °C abaixo da temperatura de saturação, o marcador de cor branca representa temperatura de sementeira 4 °C abaixo da temperatura de saturação, os marcadores de cor azul representam temperatura de sementeira 9 °C abaixo da temperatura de saturação, e o marcador de cor verde representa temperatura de sementeira 14 °C abaixo da temperatura de saturação. Por último, os marcadores X, círculo e triângulo representam os experimentos do reator de bancada com velocidade de resfriamento rápida, intermediária e lenta, respectivamente, e os marcadores quadrado e losango representam as velocidades de resfriamento rápida e lenta, respectivamente. A Figura 11 apresenta muitas informações de forma condensada e para possibilitar uma discussão menos confusa, versões simplificadas dela serão apresentadas.

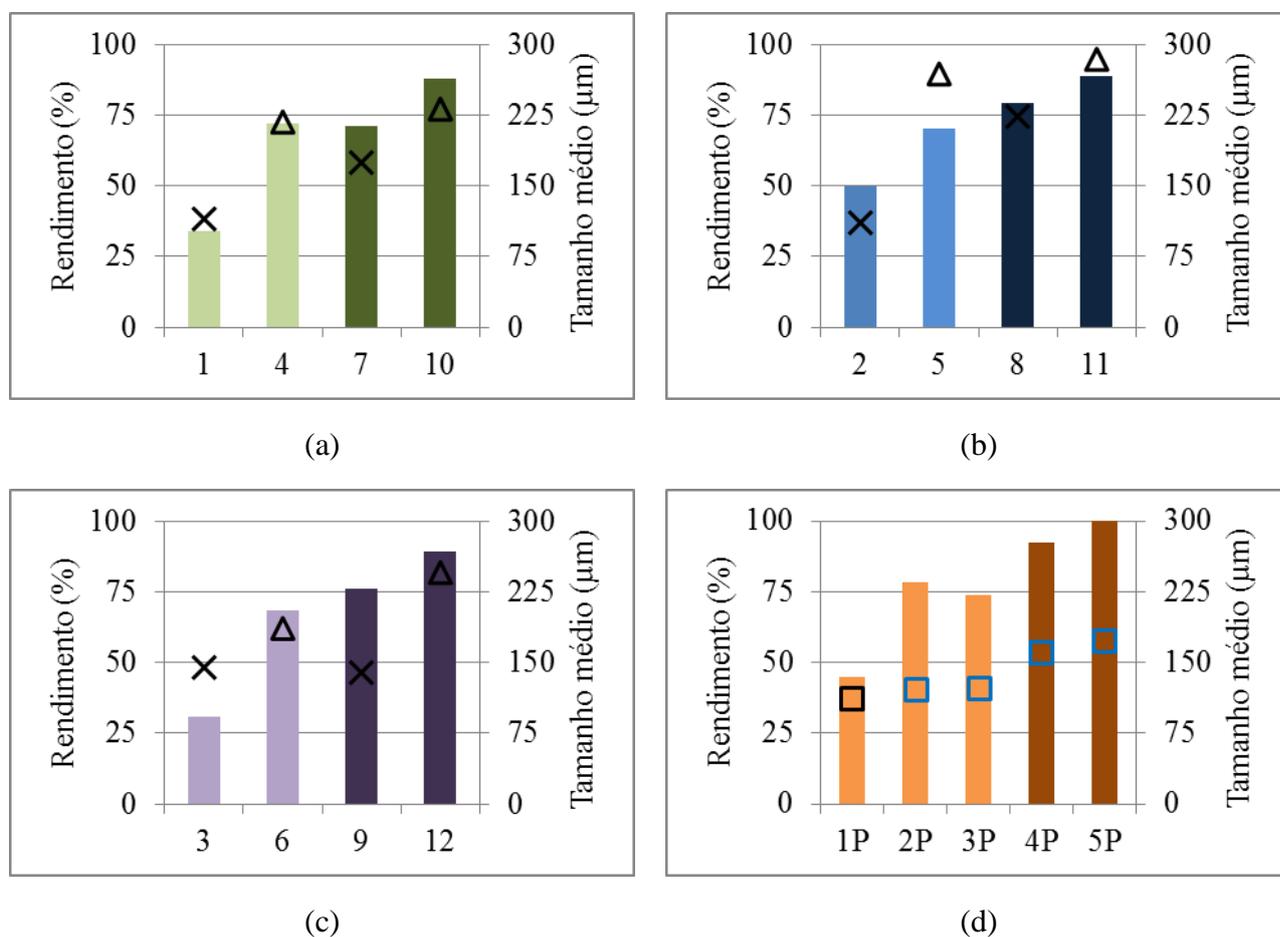
Pela Figura 12 é possível perceber que os rendimentos mássicos dos experimentos 13 ao 15 são mais próximas dos rendimentos de cristais dos experimentos 4 ao 6 do que dos experimentos 1 ao 3, apesar de seus tamanhos médios apresentarem o comportamento oposto, o que indica uma maior nucleação, já que para se manter a mesma massa, mas com cristais menores, um maior número de cristais é necessário.

**Figura 12: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos 1 ao 6 e 13 ao 15.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 13: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos separados por velocidade de agitação.**

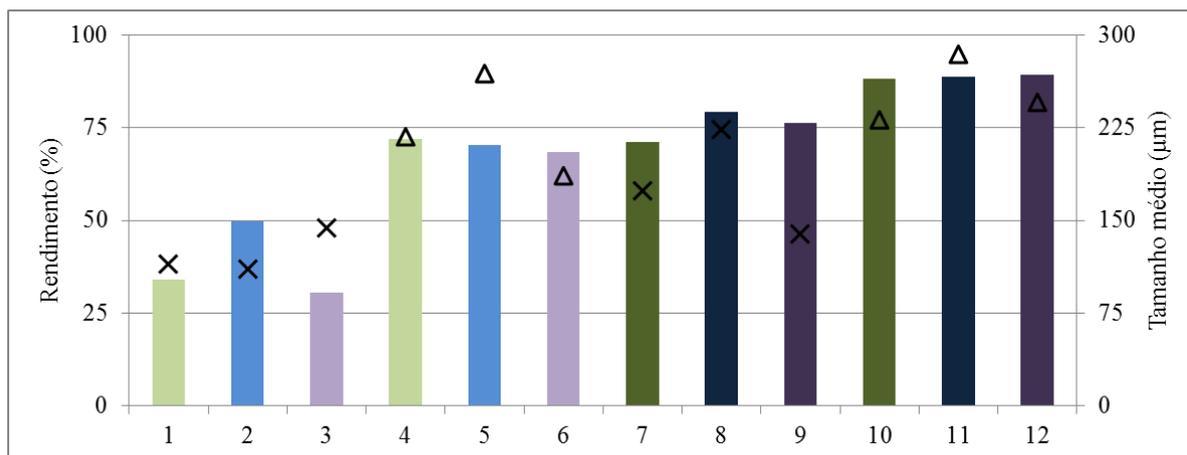


Fonte: Acervo Pessoal.

Na Figura 13 é possível observar que nas duas escalas, os experimentos com concentração mássica de 3,70 gramas de açúcar por grama de água, barras com cores escuras, apresentaram rendimentos mássicos percentuais maiores que os experimentos com concentração inicial de 2,90 gramas de açúcar por grama de água, barras com cores claras. Este resultado indica que a cinética de cristalização da sacarose é favorecida em temperaturas mais altas, já que os experimentos com menores rendimentos percentuais tiveram uma velocidade de resfriamento maior, assim, atingindo temperaturas baixas mais rápido. A redução de temperatura causa um aumento de viscosidade e assim, uma redução no coeficiente de difusão (MYERSON, 2002), o que implica em uma redução da velocidade de crescimento já que o transporte de sacarose da solução até a superfície do cristal se torna mais lenta. Além disso, de acordo com Mathlouthi e Genotelle (1997), a energia necessária para separar a sacarose da água à baixas temperaturas, abaixo de 50 °C, é muito alta quando

comparada com a mesma energia em altas temperaturas, acima de 70 °C. Os experimentos com velocidade de resfriamento mais lentas apresentaram maiores massas e maiores tamanhos médios, como esperado, já que com o aumento da supersaturação relativa, o tamanho de médio de cristal diminui (MERSMANN, 1995).

**Figura 14: Tamanho médio, representado pelos marcadores, e rendimento mássico, representado pelas barras, dos cristais dos experimentos 1 ao 12.**



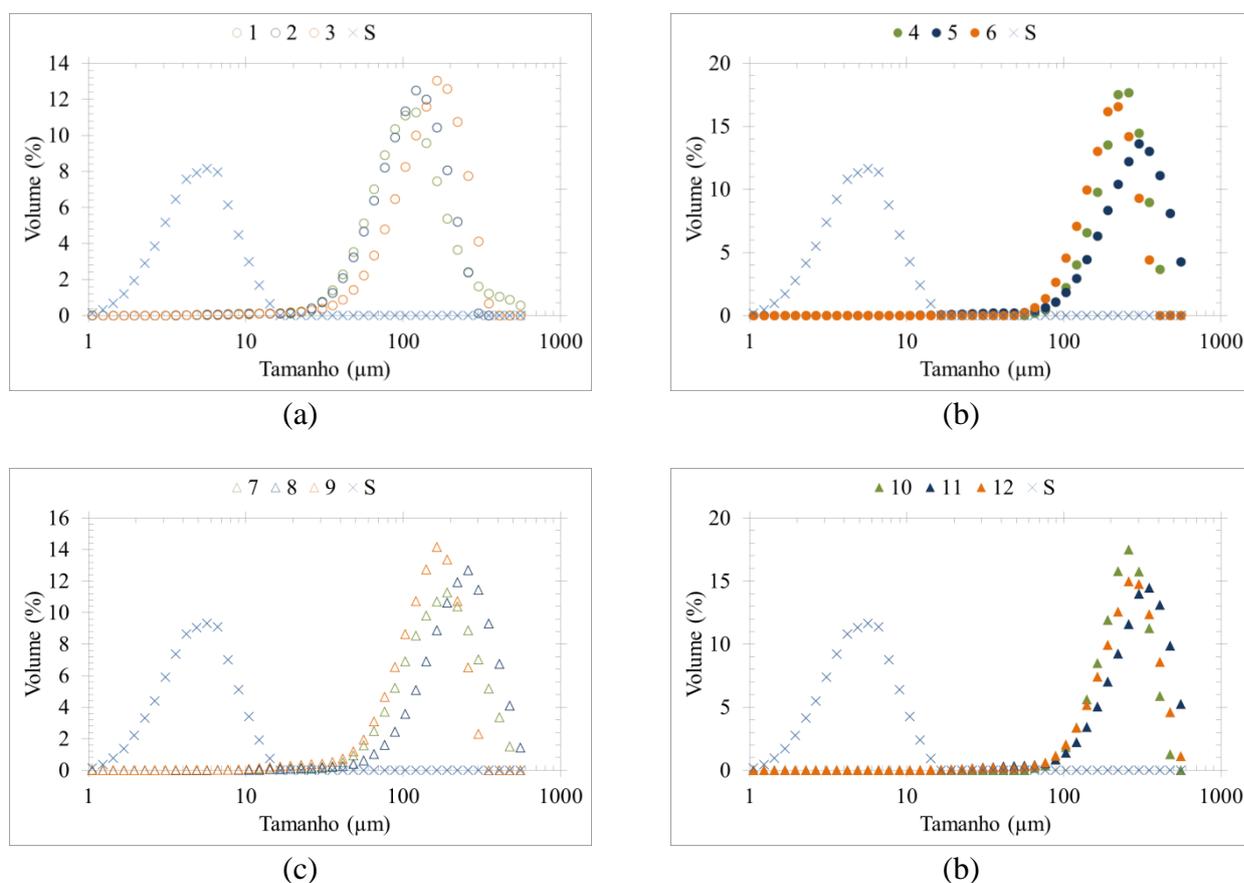
Fonte: Acervo Pessoal.

Por último, observando a Figura 14, observa-se que no reator de bancada, os maiores tamanhos médios de cristal foram obtidos na velocidade de agitação de 70 rpm, cor azul, o que indica que esta pode ser uma velocidade ótima para o crescimento de cristais ou que nesta velocidade a influência da aglomeração é maior do que em outras velocidades.

#### 4.2 Distribuições de tamanho de cristal dos experimentos

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam as distribuições de tamanho de cristal. As tabelas com esses valores podem ser encontradas no Apêndice A. Na Figura 15 estão representados os experimentos 1 ao 12, todos semeados a uma temperatura 2 °C abaixo da temperatura de saturação.

**Figura 15: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 1 ao 3 (a), 4 ao 6 (b), 7 ao 9 (c), 10 ao 12 (d).**

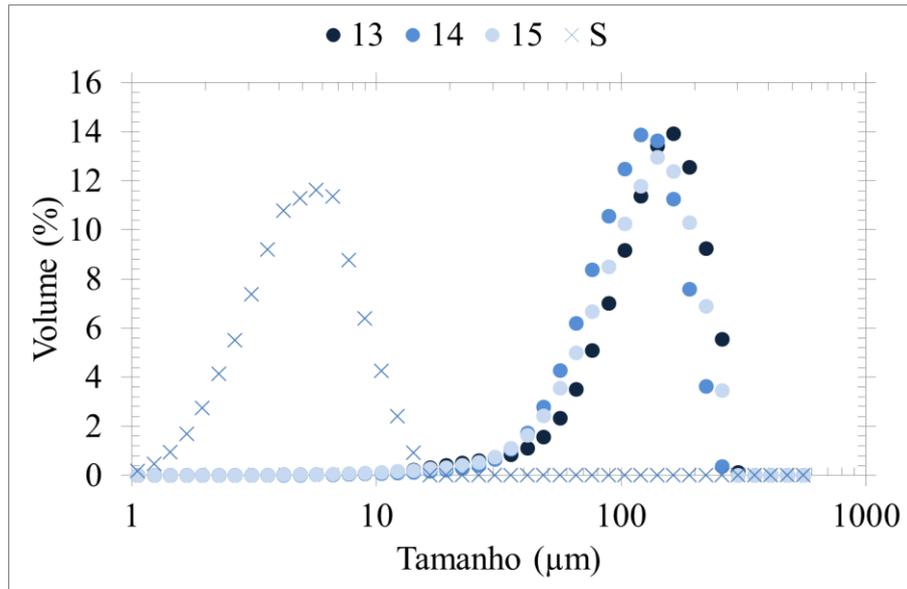


Fonte: Acervo Pessoal.

O marcador em formato de triângulo e círculo representam os experimentos com concentração inicial de açúcar de 3,70 e 2,90 gramas de sacarose por grama de água, respectivamente. Os marcadores cheios e vazios representam os experimentos com velocidade de resfriamento lenta e rápida, respectivamente. Por último, as cores verde, azul e laranja representam as velocidades de agitação 60, 70 e 80 rpm, respectivamente.

Na Figura 16 estão os experimentos 13 ao 15, onde as velocidades de resfriamento e de agitação são constantes e a temperatura de semeadura é 56, 51 e 46  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

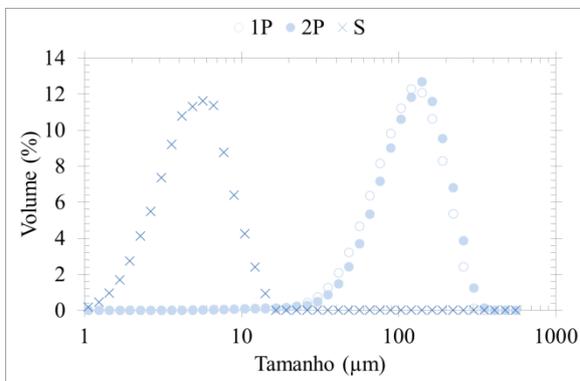
**Figura 16: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 13 ao 15.**



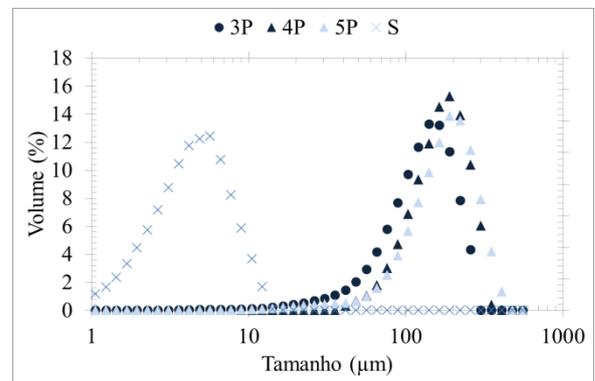
Fonte: Acervo Pessoal.

E na Figura 17 estão apresentados os experimentos 1P ao 5P, que foram realizados no reator piloto.

**Figura 17: Distribuição de tamanho de cristal das sementes e dos experimentos 1P e 2P (a) e das sementes e dos experimentos 3P ao 5P (b).**



(a)



(b)

Fonte: Acervo Pessoal.

Onde o marcador em formato de triângulo e círculo representam os experimentos com concentração inicial de açúcar de 3,70 e 2,90 gramas de sacarose por grama de água, respectivamente. Os marcadores cheios e vazios representam os experimentos com temperatura de semeadura 9 °C e 2 °C abaixo da temperatura de saturação, respectivamente. Por último, as cores azul claro e azul escuro representam as velocidades de

resfriamento rápida e lenta, respectivamente. Todas as curvas apresentam comportamento unimodal.

#### 4.3 Momentos iniciais e finais

A Tabela 14 apresenta os valores de momentos iniciais e finais calculados a partir das DTCs obtidas.

**Tabela 14: Momentos iniciais e finais dos experimentos realizados.**

Exp	$\mu_0$ (#/g <sub>solv</sub> )		$\mu_1$ (m/g <sub>solv</sub> )		$\mu_2$ (m <sup>2</sup> /g <sub>solv</sub> )		$\mu_3$ (m <sup>3</sup> /g <sub>solv</sub> )		$\mu_4$ (m <sup>4</sup> /g <sub>solv</sub> )	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1		9,2E+12		8,0E+05		8,7E-02		3,6E-07		4,2E-11
2		1,5E+07		1,6E+02		6,5E-03		5,4E-07		5,9E-11
3	1,7E+08	2,6E+06	4,0E+02	4,0E+01	1,2E-03	2,1E-03	4,7E-09	2,2E-07	2,4E-14	3,2E-11
4		1,7E+05		2,4E+01		4,1E-03		7,8E-07		1,7E-10
5		7,9E+05		3,3E+01		3,7E-03		7,7E-07		2,1E-10
6		2,8E+05		3,3E+01		4,6E-03		7,5E-07		1,4E-10
7		1,3E+13		1,1E+06		1,2E-01		1,5E-06		2,5E-10
8		4,8E+06		1,2E+02		9,8E-03		1,6E-06		3,6E-10
9	3,5E+08	2,3E+07	8,0E+02	3,1E+02	2,4E-03	1,5E-02	9,4E-09	1,5E-06	4,8E-14	2,1E-10
10		3,4E+05		5,1E+01		8,9E-03		1,8E-06		4,2E-10
11		1,5E+06		7,2E+01		8,3E-03		1,8E-06		5,1E-10
12		1,5E+06		7,6E+01		9,2E-03		1,8E-06		4,5E-10
13		2,4E+07		2,2E+02		7,9E-03		7,3E-07		9,5E-11
14		9,1E+06	4,0E+02	1,6E+02	1,2E-03	8,0E-03	4,7E-09	6,7E-07	2,4E-14	7,2E-11
15	1,7E+08	1,9E+07		2,3E+02		9,0E-03		7,6E-07		9,1E-11
1P		7,3E+06		1,2E+02		5,8E-03		4,9E-07		5,5E-11
2P		1,1E+07	3,8E+02	1,9E+02	1,1E-03	9,4E-03	4,5E-09	8,5E-07	2,3E-14	1,0E-10
3P	2,6E+08	3,7E+07	4,4E+02	2,9E+02	1,0E-03	9,3E-03	3,4E-09	8,0E-07	1,6E-14	9,9E-11
4P	4,8E+08	1,4E+06	8,2E+02	1,2E+02	1,9E-03	1,4E-02	6,4E-09	1,9E-06	2,9E-14	3,0E-10
5P		3,3E+07		3,4E+02		1,6E-02		2,0E-06		3,4E-10

Fonte: Acervo Pessoal.

Os momentos de ordem 0 e ordem 1 diminuíram para quase todos os experimentos, com exceção dos experimentos 1 e 7, enquanto que todos outros momentos aumentaram. O alto valor de momento de ordem 0 indica a possível presença de nucleação primária nos experimentos 1 e 7, enquanto que, como os outros experimentos não apresentaram o mesmo comportamento, pode-se assumir que não ocorreu nucleação primária neles. Este resultado pode ter ocorrido pois a velocidade de agitação dos experimentos 1 e 7 eram as menores e as velocidades de resfriamento maiores e, portanto, é possível que se formou uma mistura não homogênea onde a suspensão em contato com a parede do reator se resfriou mais rapidamente e a temperatura dessa camada ultrapassou o limite da zona metaestável, resultando em nucleação primária. Além disso, a redução no número de cristais em todos os outros experimentos é importante, pois aponta a presença de aglomeração durante a cristalização da sacarose e, portanto, a escolha de um modelo com um parâmetro de

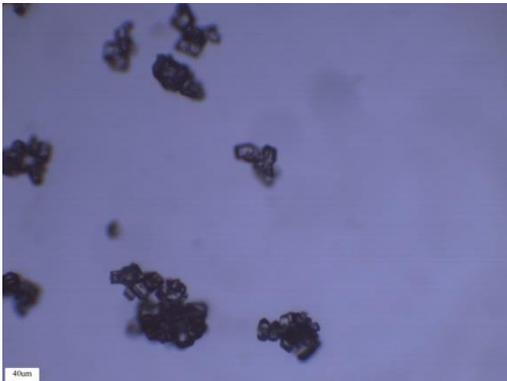
aglomeração se torna necessária. A aglomeração também explica a redução do primeiro momento, já que quando dois ou mais cristais formam um aglomerado o cristal resultante não necessariamente apresenta como tamanho a soma dos tamanhos originais, visto que os cristais se aglomeraram de forma não organizada, podendo ter diversas formas. Por último, a medida de distribuição de tamanho realizada pelo Malvern Mastersizer é baseada em volume, e, portanto, tende a apresentar maior erro nas medidas de cristais menores, que por sua vez são mais influentes nos valores dos momentos de ordem zero e um.

O aumento da agitação favorece a aglomeração até certo ponto, já que causa mais choques entre partículas, mas não aplica tensão de cisalhamento o bastante para quebrar os aglomerados mais fracos. Quando o cisalhamento causado pelo agitador aumenta a ponto de conseguir desfazer os aglomerados, a aglomeração diminui (MERSMANN, 1995; NORE; MERSMANN, 1993). Desconsiderando os experimentos 1 e 7, ao se comparar experimentos com mesma velocidade de resfriamento, mesma concentração inicial e velocidade de agitação variando, o momento de ordem 0 para os experimentos de velocidade de agitação 70 rpm (experimentos 2, 5, 8 e 11) é menor apenas na comparação entre os experimentos 8 e 9, onde o número de cristais do experimento 9 é maior que do experimento 8. Isto sugere que a aglomeração nesta velocidade não é maior do que nos outros casos de forma significativa, e portanto, pode não ser uma explicação plausível para o tamanho médio de cristal ser maior para esta velocidade de agitação.

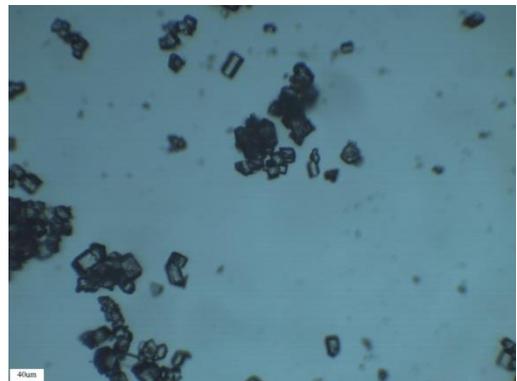
#### 4.4 Imagens dos cristais

A Figura 18 apresenta as fotomicrografias dos cristais obtidos, com escala no canto inferior esquerdo da imagem.

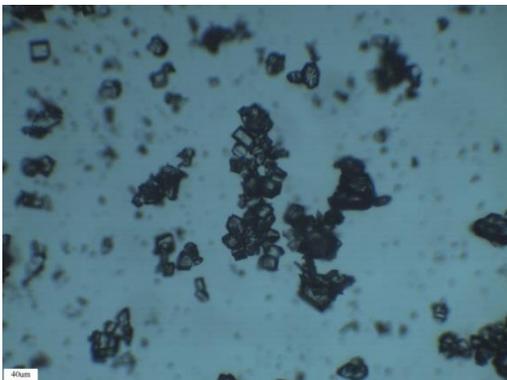
**Figura 18: Fotomicrografias dos cristais resultantes de cada experimento com o número de identificação do experimento e o tamanho da escala no canto inferior esquerdo de cada imagem.**



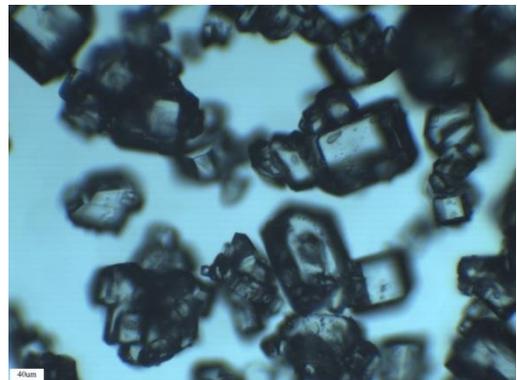
1 – 40 µm



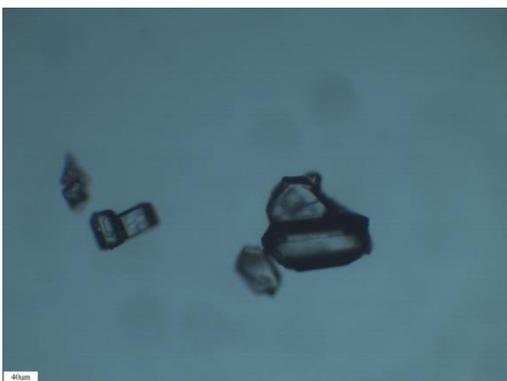
2 – 40 µm



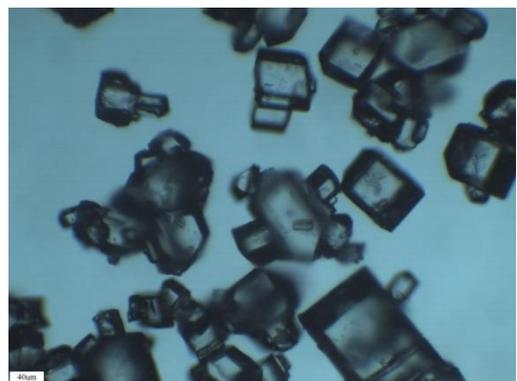
3 – 40 µm



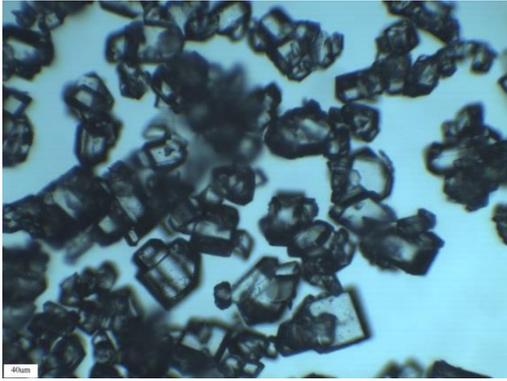
4 – 40 µm



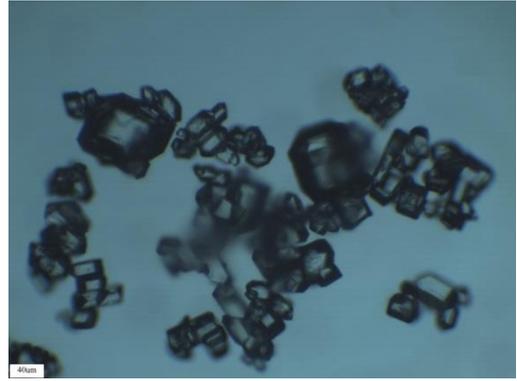
5 – 40 µm



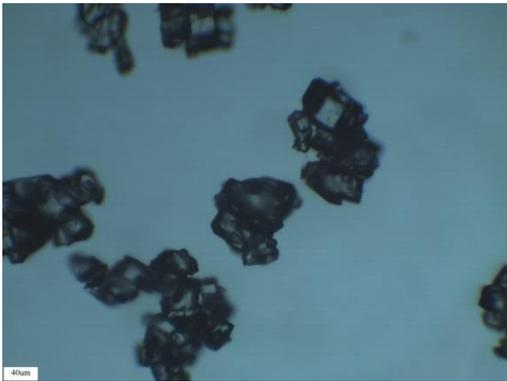
6 – 40 µm



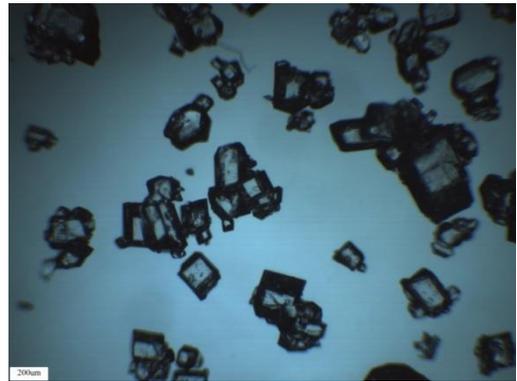
7 – 40 µm



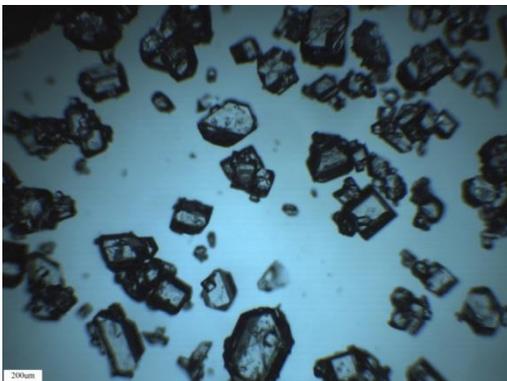
8 – 40 µm



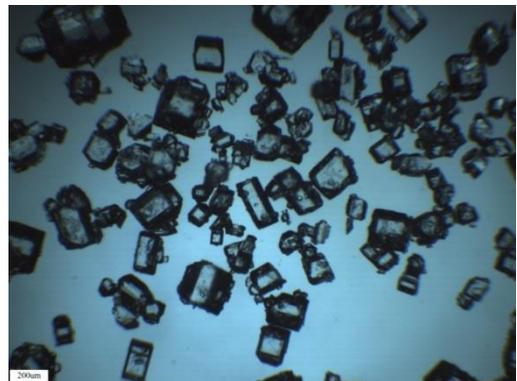
9 – 40 µm



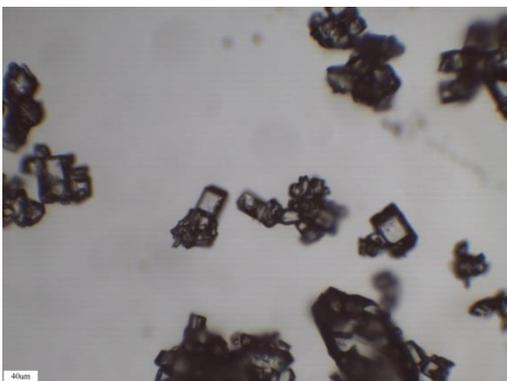
10 – 200 µm



11 – 200 µm



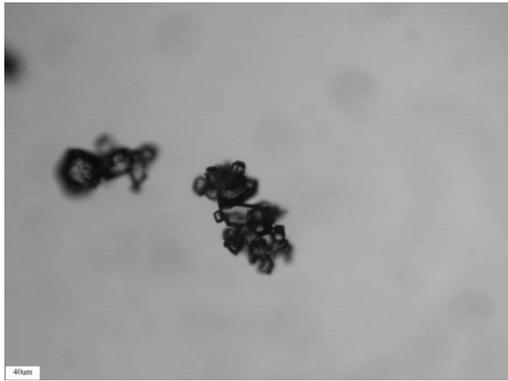
12 – 200 µm



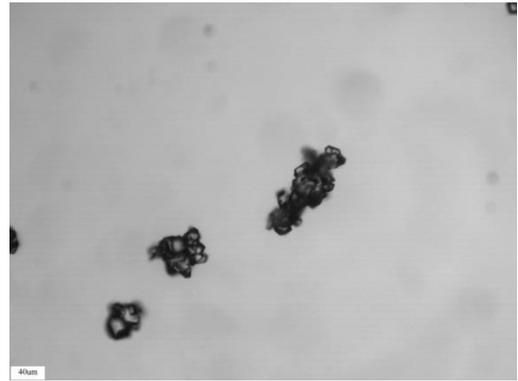
13 – 40 µm



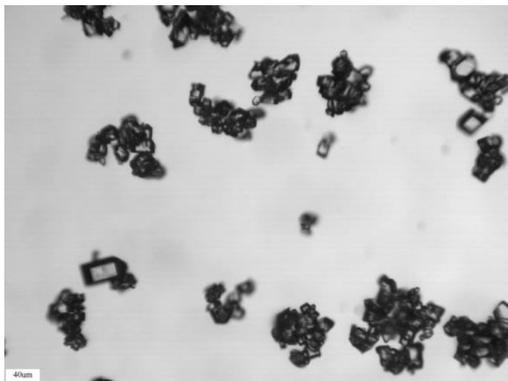
14 – 40 µm



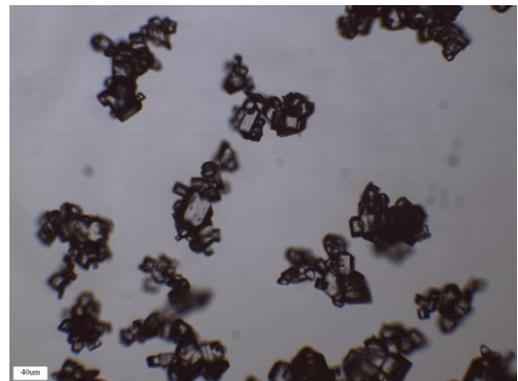
15 – 40  $\mu\text{m}$



1P – 40  $\mu\text{m}$



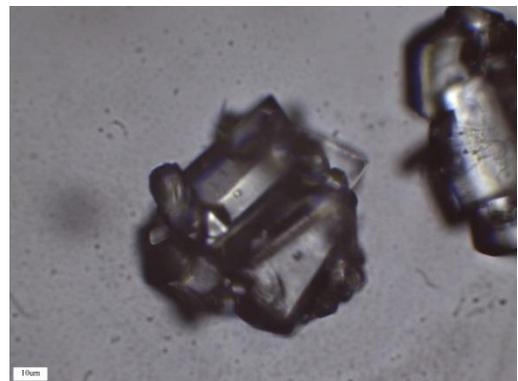
2P – 40  $\mu\text{m}$



3P – 40  $\mu\text{m}$



4P – 40  $\mu\text{m}$

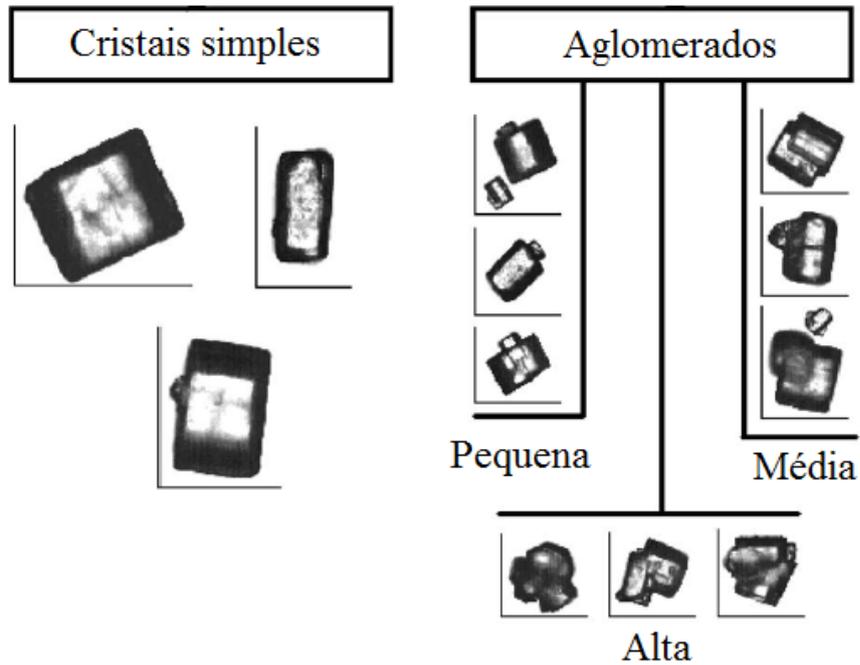


5P – 10  $\mu\text{m}$

Fonte: Acervo Pessoal.

É possível observar aglomerados em todas as imagens dos cristais, o que ajuda a comprovar a ocorrência de aglomeração, como discutido anteriormente. De acordo com a classificação de Faria *et al.* (2008), apresentada na Figura 19, os cristais de sacarose deste experimento podem ser classificados como tendo aglomeração média a alta.

**Figura 19: Classificação de aglomerados por Faria *et al.* (2018).**

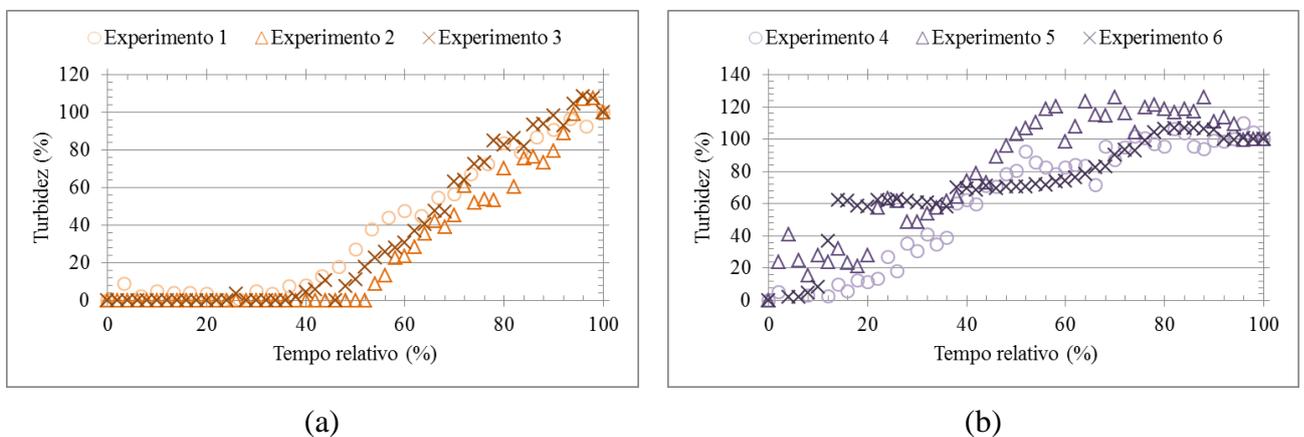


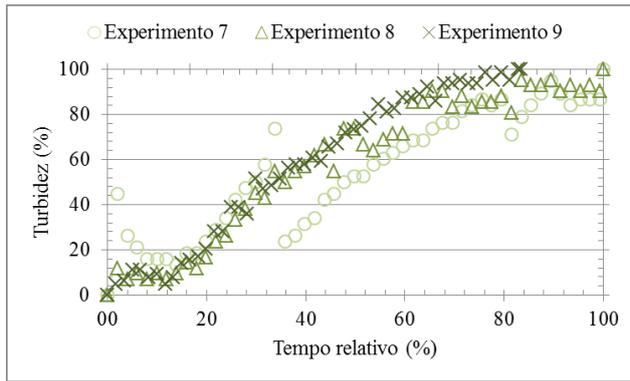
Fonte: Adaptado de Faria *et al.* (2018).

#### 4.5 Acompanhamento da cristalização durante os experimentos

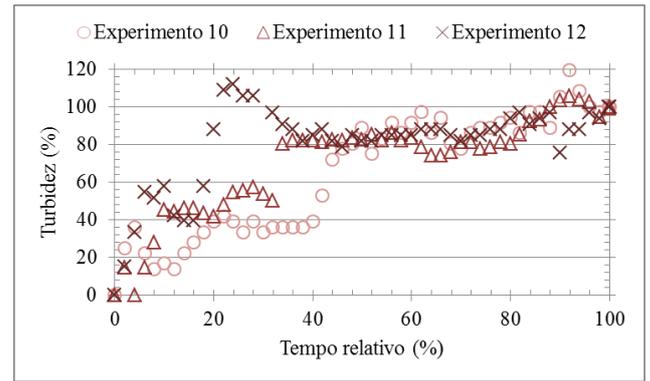
As Figuras 20 e 21 apresentam os valores de turbidez ao longo dos experimentos 1 ao 15 em função do tempo relativo, que é a porcentagem do tempo em relação ao tempo final, onde o tempo 0 é o momento da sementeira. As tabelas com estes resultados se encontram no Apêndice B.

**Figura 20: Valores de turbidez ao longo dos experimentos 1 ao 3 (a), 4 ao 6 (b), 7 ao 9 (c) e 10 ao 12 (d).**





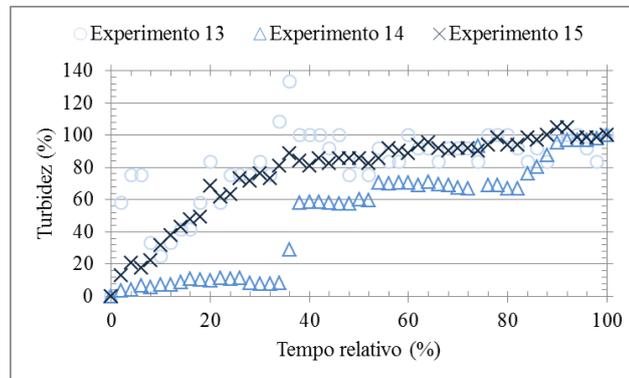
(c)



(d)

Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 21: Valores de turbidez ao longo dos experimentos 13 ao 15.**



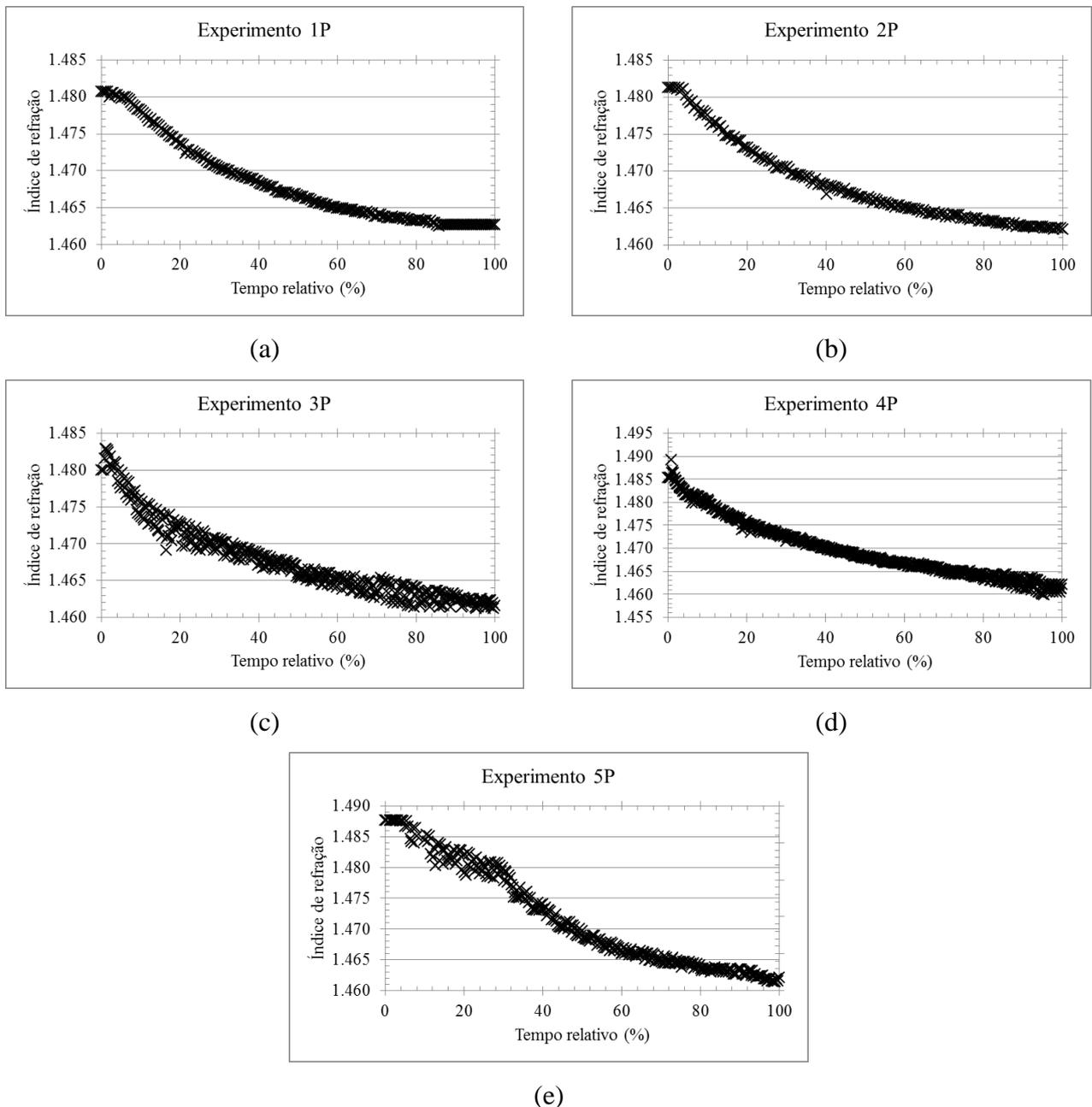
Fonte: Acervo Pessoal.

A turbidez foi acompanhada já que ela é proporcional à área total das partículas suspensas e o índice de refração pode ser relacionado com a concentração da solução (CHIANESE; PARISI; FAZIO, 2012; CHIANESE; BRAVI; FAZIO, 2012; MYREÉN, 2012). Há um intervalo de tempo em que não ocorre variação na turbidez, experimentos 2 e 3, ou ocorre um aumento seguido de redução, experimentos 1, 4 ao 9, 13 e 14, fenômeno que ocorre até tempos próximos a 1000 segundos. Este fenômeno pode ser observado mais facilmente na Figura 20.a pois estes experimentos tem o menor tempo de duração, apresentando um intervalo menor de tempo entre os valores de turbidez. Esse atraso não é observado no experimento 15, o experimento com maior supersaturação inicial. O que provavelmente está acontecendo é uma competição entre o crescimento e a aglomeração dos cristais. A aglomeração é proporcional ao quadrado do número de cristais da suspensão (ELIMELECH, 1995; JONES, 2002; MYERSON, 2002) e logo, no começo do experimento haveria uma taxa de aglomeração maior, já que é quando se tem o maior número de cristais

em suspensão, além disso, os aglomerados formados têm uma área superficial específica menor do que os cristais que os deram origem. Após algum tempo, o aumento de área devido ao crescimento ultrapassa a área reduzida devido à aglomeração a turbidez aumenta.

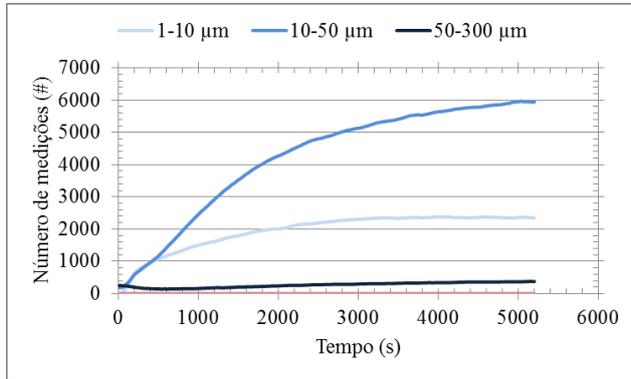
As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas do refratômetro e as curvas de contagem de comprimento de cordas, separados em três intervalos de tamanho, respectivamente, referentes aos experimentos no reator piloto, onde o tempo 0 também é o momento da sementeira. As tabelas com estes resultados se encontram no Apêndice B.

**Figura 22: Valores de índice de refração ao longo do experimentos 1P (a) ao 5P (e).**

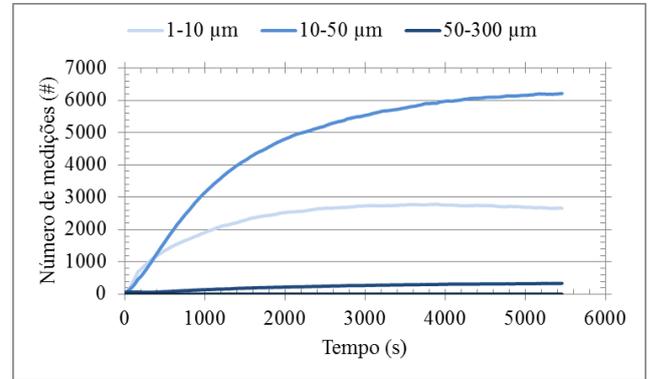


Fonte: Acervo Pessoal.

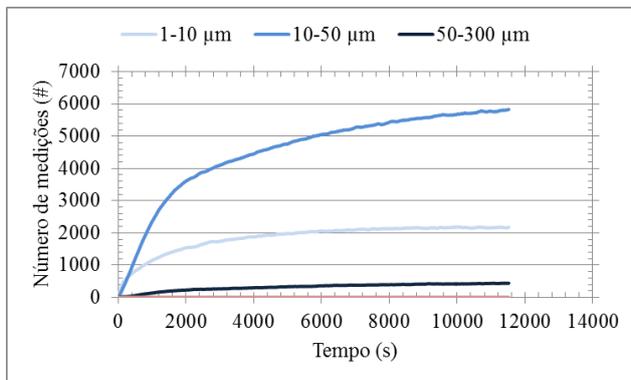
**Figura 23: Valores de contagem de comprimento de corda ao longo do experimento 1P (a) ao 5P (e).**



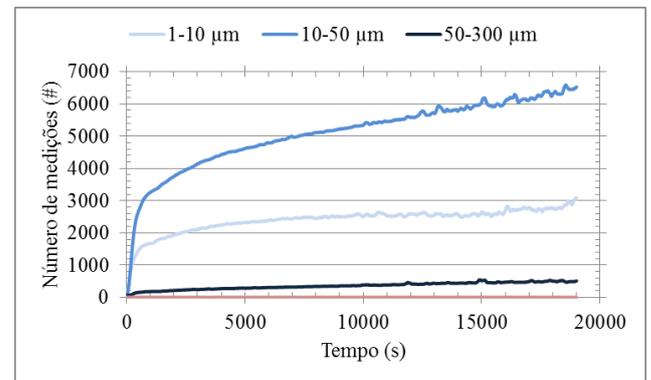
(a)



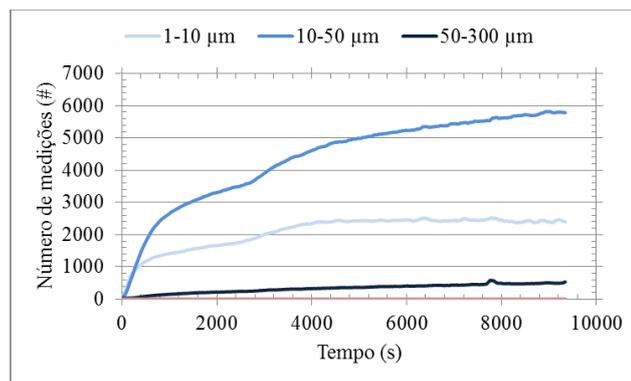
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Acervo Pessoal.

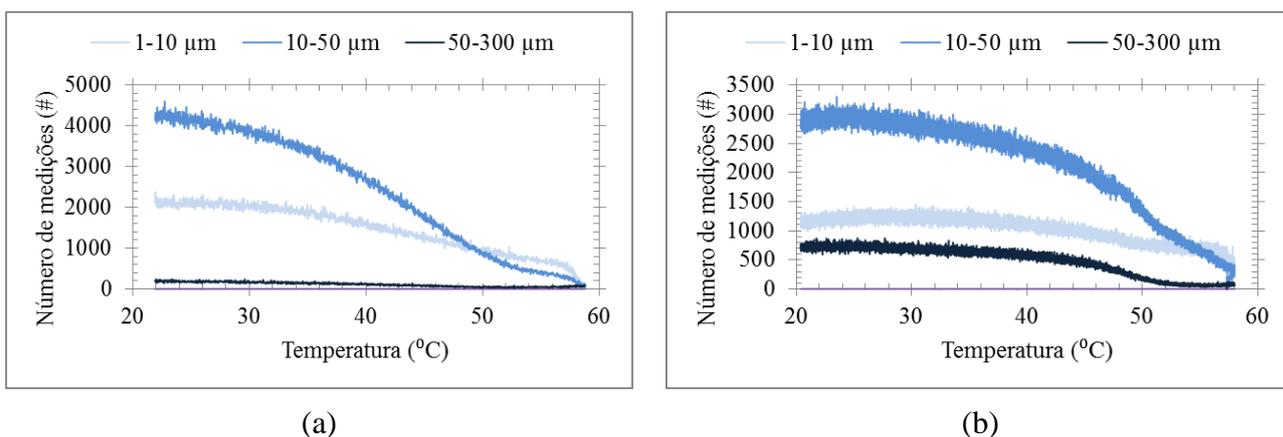
No caso do reator piloto, as curvas de índice de refração se comportaram da forma esperada, diminuindo ao longo do tempo. As curvas de número de contagens de corda estão sendo utilizadas de forma qualitativa para se comparar os experimentos, já que, apesar de não se ter uma forma direta de utilizar essa medida, elas são sensíveis a mudanças na

nucleação, crescimento e aglomeração (SCHÖLL; KEMPKE; MAZZOTTI, 2012), e como as curvas apresentam comportamento muito semelhante, é seguro assumir que esses três fenômenos ocorrem de maneira semelhante em todos os experimentos.

#### 4.6 Experimentos com o FBRM no reator de bancada

A Figura 24 apresenta os resultados experimentais dos testes utilizando-se o FBRM no LabMax®, separados em três intervalos de tamanho, em função da temperatura. A temperatura foi utilizada, pois o tempo total dos dois experimentos é muito diferente, 3002 e 21600 segundos para os experimentos 2 e 5, respectivamente, mas o intervalo de temperatura dos dois experimentos é próximo, 58,8 a 22,0 °C e 57,3 a 20,4 °C para os experimentos 2 e 5, respectivamente. Além disso, os dois experimentos foram escolhidos por apresentarem mesmas condições, exceto a velocidade de resfriamento, para se avaliar o efeito desta variável na cristalização.

**Figura 24: Valores de contagem de comprimento de corda ao longo dos experimentos 2 (a) e 5 (b) com o FBRM.**

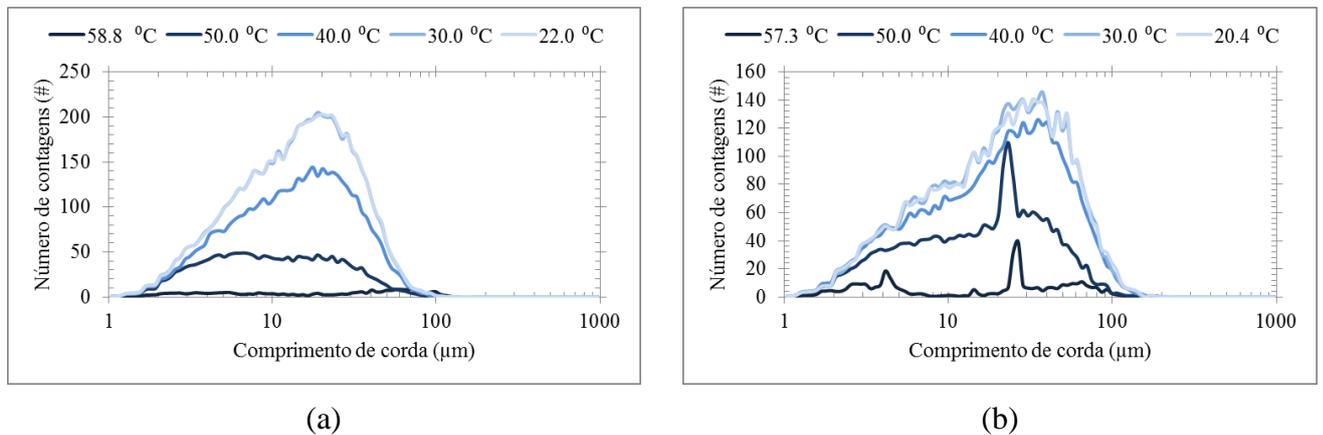


Fonte: Acervo Pessoal.

É possível perceber que o número de contagens não diminui, e portanto, não é provável que esteja ocorrendo a dissolução das sementes no começo dos experimentos. Além disso, gráficos de contagem dos dois experimentos apresentam mesmo comportamento, indicando que o processo de cristalização ocorre da mesma forma para ambas velocidades de resfriamento. Além disso, o número de contagens do experimento 2 é maior do que o do experimento 5, o que faz sentido pois o experimento 2 possui um número maior de cristais e portanto, o FBRM lê um número maior de comprimento de cordas.

A Figura 25 apresenta as distribuições de comprimentos de corda em diferentes tempos experimentais, representados por diferentes temperaturas.

**Figura 25: Distribuições de comprimento de corda ao longo dos experimentos 2 (a) e 5 (b) com o FBRM.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Os gráficos de DCC sugerem a existência aglomeração, já que inicialmente existe mais de uma moda e a medida que o experimento avança essas populações desaparecem. Este resultado está de acordo com o discutido anteriormente, já que em quase todos os experimentos existe uma redução do momento 0.

Por último, a Tabela 15 apresenta os tamanhos de comprimentos de corda médios ( $L_{mCC}$ ) para os dois experimentos. Com exceção do primeiro valor para os dois experimentos, já que apresentam valores muito discrepantes, os comprimentos de corda médios aumentam com o tempo, o que faz sentido, já que os cristais estão crescendo. Quando as sementes são adicionadas ao reator, elas não são imediatamente espalhadas, leva algum tempo até que a mistura se torne homogênea e por isto, provavelmente, o primeiro valor medido nos dois experimentos é discrepante.

**Tabela 15: Tamanhos médios de comprimento de corda dos experimentos 2 e 5 com FBRM.**

Experimento 2		Experimento 5	
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$L_{mCC}$ ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$L_{mCC}$ ( $\mu\text{m}$ )
58,8	43,4	57,3	3,9
50,0	14,2	50,0	21,8
40,0	17,6	40,0	26,9
30,0	18,3	30,0	27,0
21,9	18,5	20,4	29,1

Fonte: Acervo Pessoal.

Existe uma diferença significativa entre os  $L_{mCC}$ 's dos dois experimentos, o que mostra que o FBRM tem capacidade de diferenciar cristais de tamanhos diferentes, mas talvez não de uma maneira linear já que a leitura depende também da forma do cristal (LI; WILKINSON; PATCHIGOLLA, 2005; SCHÖLL; KEMPKES; MAZZOTTI, 2012).

#### 4.7 Ajustes de parâmetros cinéticos

Nesta seção serão apresentados os parâmetros cinéticos ajustados com os resultados experimentais obtidos, parâmetros cinéticos médios, parâmetros cinéticos médios para o método dos momentos volumétrico e parâmetros cinéticos para o método dos momentos.

##### 4.7.1 Parâmetros cinéticos médios

A Tabela 16 apresenta os valores ajustados em cada experimento dos parâmetros cinéticos médios calculados segundo o item 3.9 da seção de materiais e métodos.

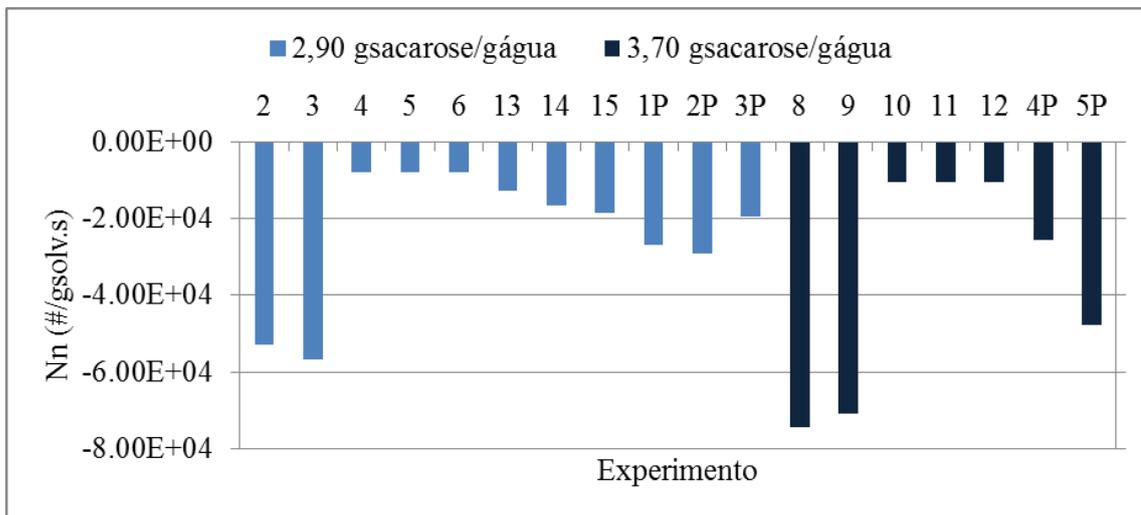
**Tabela 16: Parâmetros cinéticos médios ajustados em cada experimento.**

Experimento	$N_n$ (#/g <sub>solv.</sub> .s)	$G_b$ (m/s)
1	3.07E+09	3.65E-08
2	-5.30E+04	3.53E-08
3	-5.67E+04	4.64E-08
4	-8.04E+03	9.85E-09
5	-8.01E+03	1.22E-08
6	-8.03E+03	8.38E-09
7	2.78E+09	3.69E-08
8	-7.46E+04	4.78E-08
9	-7.07E+04	2.94E-08
10	-1.05E+04	6.87E-09
11	-1.05E+04	8.47E-09
12	-1.05E+04	7.29E-09
13	-1.29E+04	1.07E-08
14	-1.64E+04	1.02E-08
15	-1.84E+04	1.35E-08
1P	-2.70E+04	1.80E-08
2P	-2.90E+04	2.17E-08
3P	-1.94E+04	1.03E-08
4P	-2.56E+04	8.39E-09
5P	-4.79E+04	1.81E-08

Fonte: Acervo Pessoal.

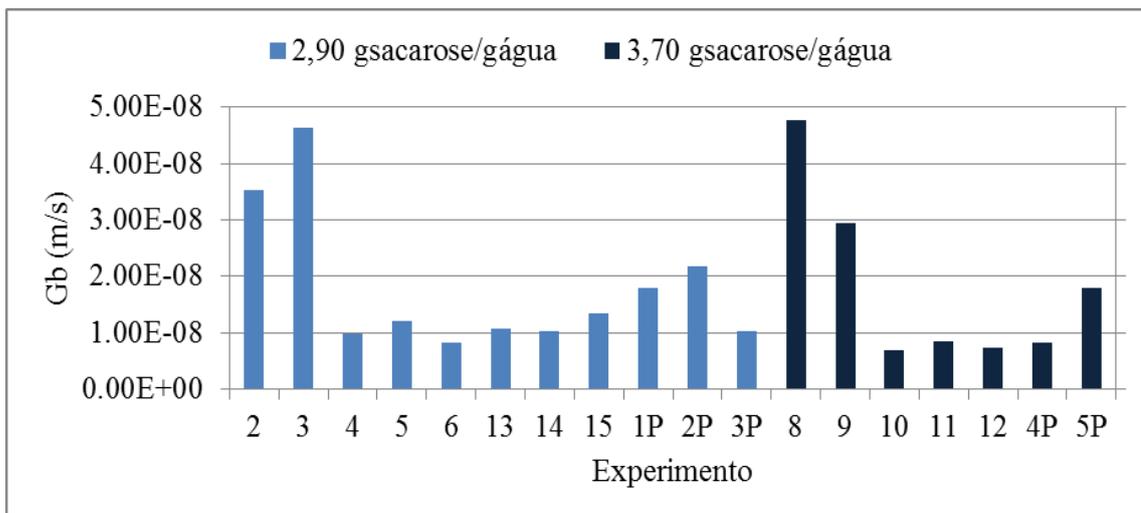
As taxas de nucleação média são negativas pois existe aglomeração no processo e a taxa de aglomeração é superior à taxa de nucleação, por isso, o parâmetro de nucleação média negativo pode ser entendido como um parâmetro de aglomeração médio (NORE; MERSMANN, 1993). As Figuras 26 a 31 apresentam a nucleação média e a velocidade de crescimento médio separados por concentração inicial, velocidade na ponta do impelidor e velocidade de resfriamento, respectivamente.

**Figura 26: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela concentração inicial.**



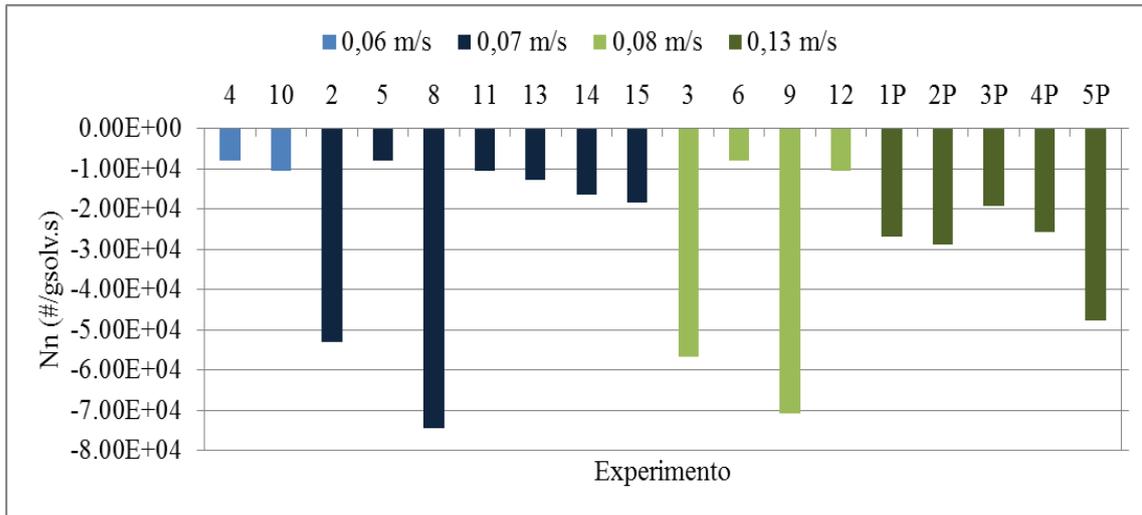
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 27: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela concentração inicial.**



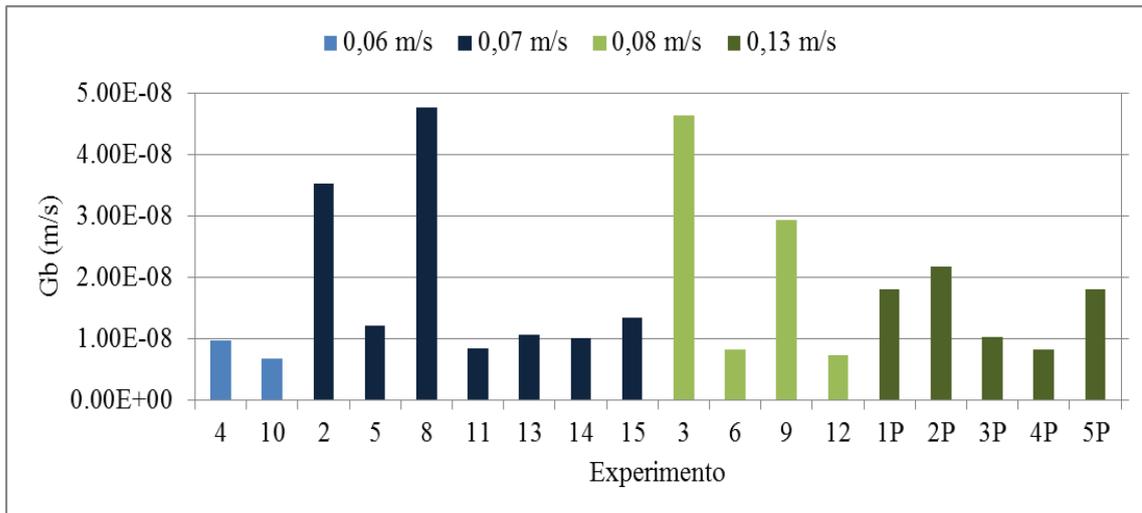
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 28: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade na ponta do impelidor.**



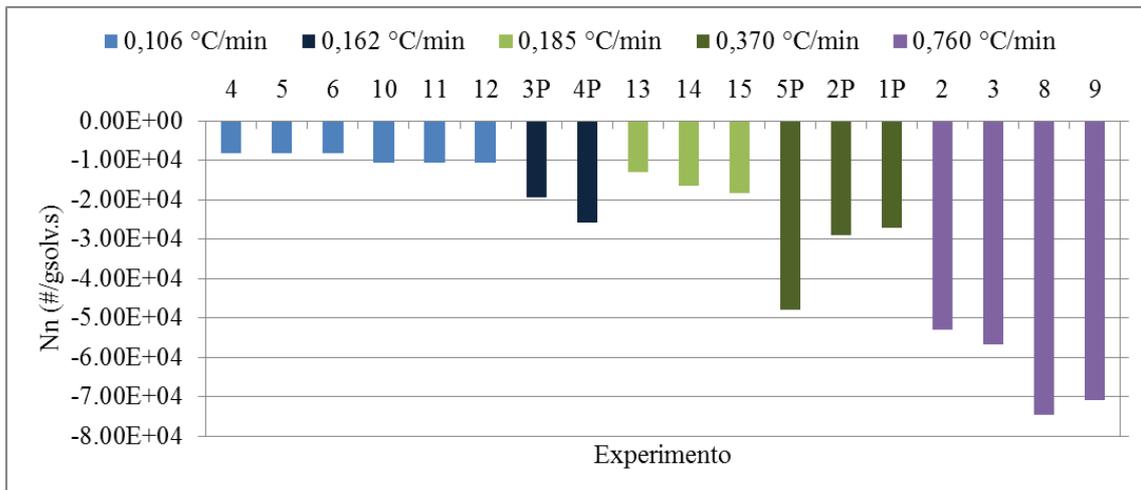
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 29: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade na ponta do impelidor.**



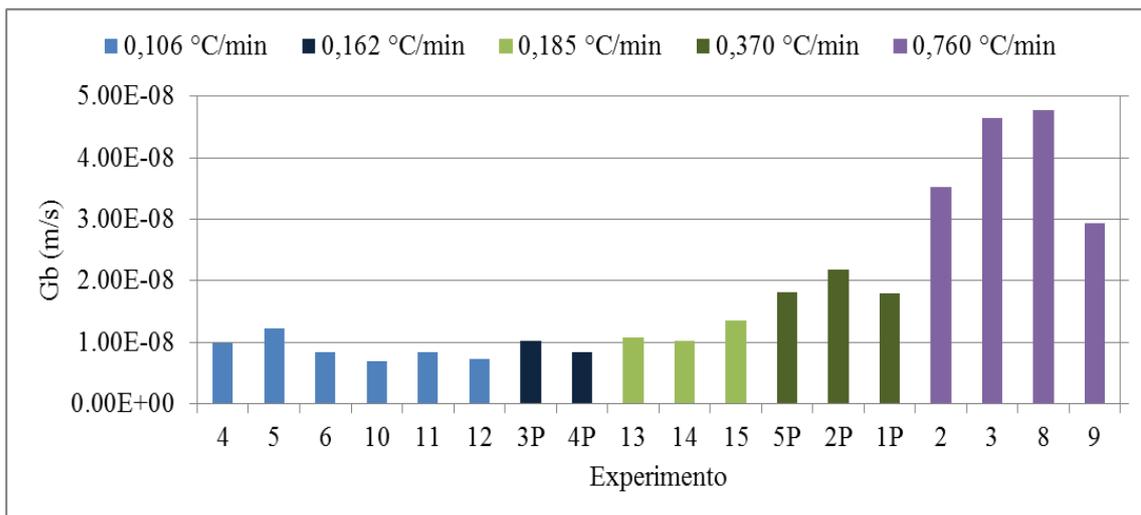
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 30: Taxa de nucleação média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade de resfriamento.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 31: Velocidade média para os diferentes experimentos separadas pela velocidade de resfriamento.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Pelas Figuras 26 a 29 não é possível perceber nenhum padrão das taxas com a concentração inicial ou a velocidade na ponta do impelidor, entretanto, é possível perceber nas Figuras 30 e 31 que há uma redução na taxa de nucleação e um aumento da velocidade de crescimento média. Apesar de contra intuitivo, já que o aumento da supersaturação resulta em mais nucleação e tamanho médio menor, neste caso é necessário lembrar que a supersaturação também favorece a aglomeração (MERSMANN, 1995). Neste caso, a formação dos aglomerados também foi contada como crescimento, o que pode ser visualizado pela relação

inversa entre o crescimento e a nucleação, menor nucleação implica em maior aglomeração e maior aglomeração implica em cristais aglomerados com tamanhos maiores. As velocidades médias de crescimento estão de acordo com as estimadas por Mantelatto (2005) e Merheb (2009).

A Tabela 17 apresenta a média das taxas de nucleação ( $\overline{N}_n$ ) e das taxas de crescimento ( $\overline{G}_b$ ) apresentadas na Tabela 16, descartando os experimentos 1 e 7.

**Tabela 17: Média dos parâmetros cinéticos médios para os reatores de bancada e piloto.**

Reator	$\overline{N}_n$ (#/g <sub>solv</sub> · s)	$\overline{G}_b$ (m/s)
Bancada	-2,76E+04 ± 2,48E+04	1,85E-08 ± 1,46E-08
Piloto	-2,98E+04 ± 9,60E+03	1.53E-08 ± 5,08E-09

Fonte: Acervo Pessoal.

Devido aos valores altos de desvio padrão foi realizado um Teste t de Student, para comparar os dois conjuntos de dados, para verificar se os valores encontrados nos reatores podem representar um ao outro e pode-se afirmar, com um nível de confiança de 95% que os parâmetros estimados não são diferentes de forma significativa.

#### 4.7.2 Parâmetros cinéticos médios para o método dos momentos volumétrico

A Tabela 18 apresenta os valores ajustados em cada experimento dos parâmetros cinéticos volumétricos médios calculados segundo o item 3.10 da seção de materiais e métodos. Apesar de também ser simples, este ajuste apresenta um parâmetro de aglomeração e permite uma melhor análise do sistema estudado. Ao se levar em conta o parâmetro de aglomeração, obtém-se que existe nucleação no sistema, apesar da redução no número de cristais. Além disso, verifica-se que as velocidades de crescimento para os experimentos lentos são maiores que para os experimentos rápidos.

**Tabela 18: Parâmetros cinéticos volumétricos médios ajustados em cada experimento.**

Experimento	$G_v$ (m <sup>3</sup> /s)	$B_{0v}$ (#/s)	$\beta_v$ (1/#.s)
1	6.07E-25	1.79E+19	2.13E-11
2	4.38E-20	2.49E+09	7.08E-12
3	1.94E-20	1.08E+10	3.51E-11
4	6.96E-20	8.71E+09	2.91E-11
5	6.79E-20	1.97E+10	6.52E-11
6	6.63E-20	5.86E+09	1.95E-11
7	1.76E-24	1.56E+19	1.40E-11
8	7.05E-20	2.02E+10	2.37E-11
9	6.77E-20	2.10E+10	2.46E-11
10	8.01E-20	1.55E+10	1.86E-11
11	8.01E-20	3.19E+10	3.80E-11
12	8.05E-20	2.03E+10	2.42E-11
13	5.68E-20	3.02E+09	7.80E-12
14	3.95E-19	3.21E+08	4.67E-13
15	3.24E-19	7.90E+08	5.94E-13
1P	4.33E-20	1.39E+10	1.33E-12
2P	7.44E-20	1.09E+10	1.00E-12
3P	4.70E-20	2.56E+10	1.07E-12
4P	6.91E-20	4.61E+10	1.09E-12
5P	6.79E-20	7.03E+10	1.43E-12

Fonte: Acervo Pessoal.

É possível notar que os parâmetros obtidos para o reator piloto são próximos de alguns dos obtidos para o reator de bancada, o que indica que os parâmetros de um podem vir a ser utilizados para descrever outro.

Dando continuidade às discussões da seção 4.3, o resultado deste ajuste também aponta para a existência da nucleação primária nos experimentos 1 e 7, já que os valores dos parâmetros de nucleação para estes dois casos são muito maiores que para os outros experimentos. Além disso, os valores dos parâmetros de aglomeração são maiores para os experimentos 5 e 11, que possuem velocidade de agitação 70 rpm. Esses experimentos possuem ainda valores de parâmetros de nucleação elevados, os maiores para suas velocidades de resfriamento, o que explica porque apesar de terem uma maior taxa de aglomeração ainda apresentam um número de cristais semelhantes aos outros experimentos.

A Tabela 19 apresenta a média das taxas de nucleação ( $\overline{B_{0v}}$ ), das velocidades de crescimento ( $\overline{G_v}$ ) e das taxas de aglomeração ( $\overline{\beta_v}$ ) apresentadas na Tabela 14, novamente descartando os experimentos 1 e 7.

**Tabela 19: Média dos parâmetros cinéticos do método dos momentos volumétrico para os reatores de bancada e piloto.**

Reator	$\overline{G_v}(m^3/s)$	$\overline{B_{0v}}(\#/s)$	$\overline{\beta_v}(1/\#.s)$
Bancada	$6.29E-20 \pm 1,09E-19$	$1.13E+10 \pm 9,46E+09$	$2.19E-11 \pm 1,69E-11$
Piloto	$6.03E-20 \pm 1,26E-20$	$3.34E+10 \pm 2,22E+10$	$1.18E-12 \pm 1,67E-13$

Fonte: Acervo Pessoal.

Novamente, devido ao alto valor do desvio padrão, foi realizado um Teste t de Student, para comparar os conjuntos de dados, e pode-se afirmar, com um nível de confiança de 95% que os parâmetros  $\overline{G_v}$  e  $\overline{B_{0v}}$  estimados não são diferentes de forma significativa. O mesmo não é verdade para o parâmetro  $\overline{\beta_v}$  e para ajudar a explicar o porque, os valores de velocidade na ponta do impelidor são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20: Velocidades da ponta do impelidor para as diferentes velocidades de agitação e reatores.**

Reator	$v_{ag}$ (rpm)	$v_{tip}$ (m/s)
	60	0,06
Bancada	70	0,07
	80	0,08
Piloto	50	0,20

Fonte: Acervo Pessoal.

Os experimentos no reator de bancada apresentam velocidades na ponta do impelidor menores que o reator piloto, já que o diâmetro do impelidor do reator piloto é maior. Com uma maior velocidade na ponta do impelidor, os cristais estão sujeitos a uma maior tensão de cisalhamento, destruindo assim os aglomerados mais fracos (NORE e MERSMANN, 1993). E por isso, o reator piloto apresenta uma menor aglomeração que o reator de bancada.

### 4.7.3 Parâmetros cinéticos para o método dos momentos

Nesta seção serão apresentados e discutidos os parâmetros ajustados para o método dos momentos no reator de bancada e piloto individualmente e então será discutida a questão da mudança de escala. Os experimentos 1 e 7 não foram incluídos novamente, devido à presença de nucleação primária.

#### 4.7.3.1 Reator de bancada

Nesta seção serão apresentados os ajustes realizados para o reator de bancada.

##### 4.7.3.1.1 Ajuste 1

O primeiro ajuste foi realizado segundo o item 3.12.1 da seção de materiais e métodos sem uma diferenciação entre os experimentos, todos os resultados foram utilizados para os todos os parâmetros. Este primeiro ajuste foi realizado com objetivo de verificar quão precisamente um conjunto de parâmetros generalizados seriam capazes de descrever a cinética de cristalização da sacarose e se a velocidade de agitação é uma variável com imortância duran a operação. A Tabela 21 apresenta os valores obtidos no ajuste.

**Tabela 21: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 1 no reator de bancada.**

$k_{g0}$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	$k_{n0}$ (#/s)	$E_n$ (J/mol)	$\beta$ (#/s)
1,43E+02	43210	6,68E+11	40992	3,50E-07
$g = 1$ e $n = 3$				

Fonte: Acervo Pessoal.

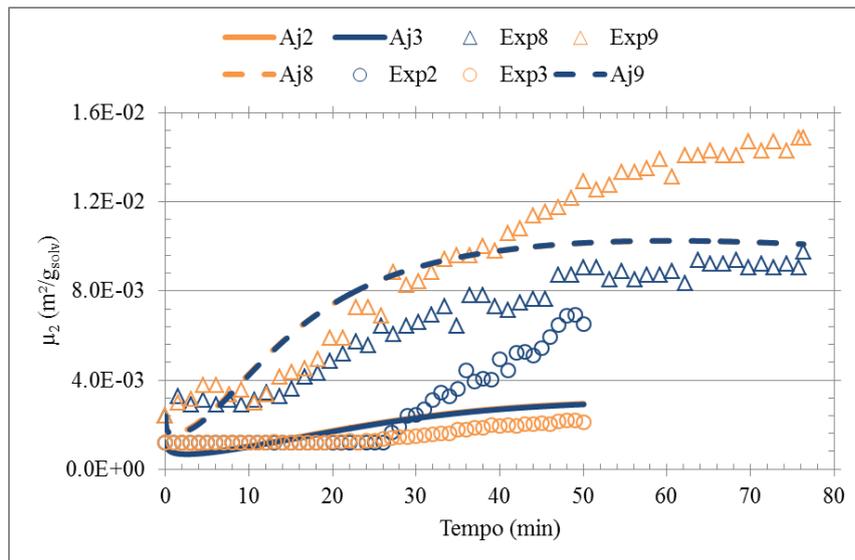
A Tabela 22 apresenta os desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento. As Figuras 32, 33 e 34 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais de segundo momento em função do tempo, onde a sigla aj é a curva do experimento enumerado.

**Tabela 22: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 1.**

Experimento	Desvio relativo (%)							
	$m_c$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$L_{43}$	$\bar{\mu}_2$
2	58.9	96.0	75.8	54.8	58.0	70.5	29.9	34.4
3	34.5	83.7	28.6	0.1	28.9	61.8	38.2	36.1
4	13.7	52.5	30.8	5.4	14.4	23.8	8.2	15.3
5	16.0	89.8	49.7	2.5	16.7	2.4	12.3	12.8
6	19.3	71.2	49.0	16.3	20.0	51.9	26.6	14.3
8	1.2	93.6	54.2	3.5	19.0	0.8	15.3	28.7
9	2.9	98.6	82.5	32.1	23.9	68.4	35.9	21.6
10	6.4	87.6	69.5	32.6	28.5	116.2	68.3	21.8
11	5.4	97.2	78.4	29.0	26.8	72.6	36.2	17.5
12	4.9	97.1	79.6	35.9	26.1	98.9	57.7	30.8
13	6.4	99.4	88.8	45.6	7.1	51.3	41.2	49.5
14	15.1	98.1	83.7	43.8	15.8	87.7	62.0	35.8
15	5.1	98.9	87.4	49.2	4.5	30.0	36.1	46.4
Média	14.6	89.5	66.0	27.0	22.3	56.6	36.0	28.1

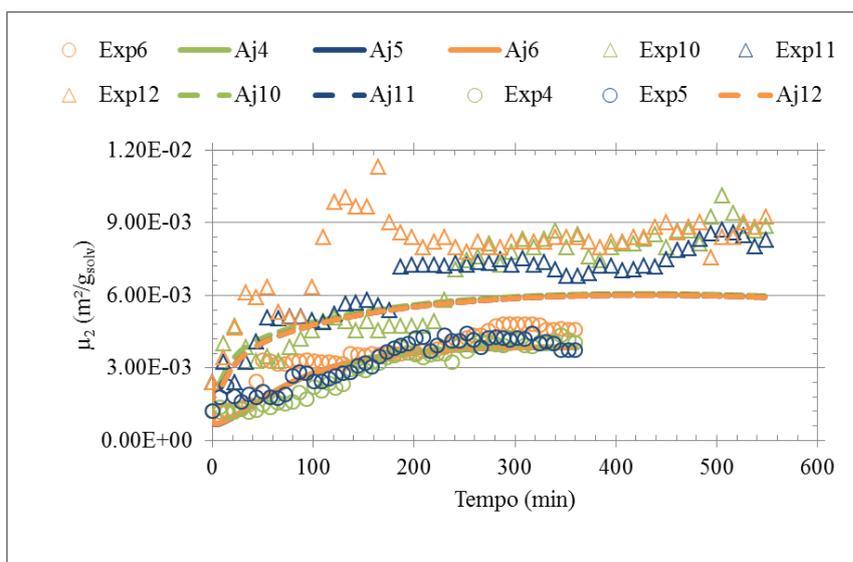
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 32: Curvas calculadas do Ajuste 1 e pontos experimentais de 2º momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9.**



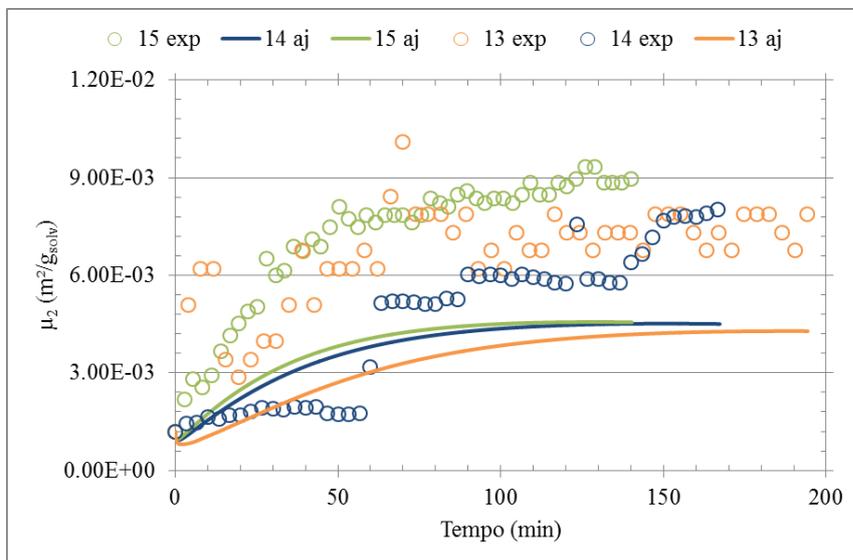
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 33: Curvas calculadas e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 34: Curvas calculadas do Ajuste 1 e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15.**



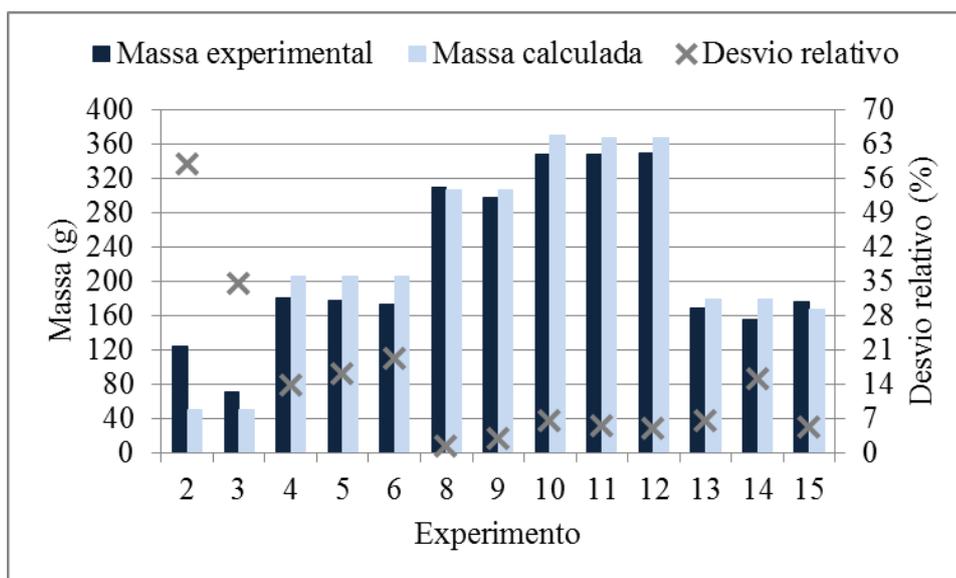
Fonte: Acervo Pessoal.

As curvas calculadas dos experimentos 2 e 3, 4 a 6, 8 e 9 e 10 a 12 são muito semelhantes entre si e por isso algumas aparentam não estar no nas figuras. Isso porque, como apresentado anteriormente, estes parâmetros não diferenciam os experimentos por velocidade de agitação, e como a curva de resfriamento é parecida, é difícil discernir as curvas. Além

disso, os parâmetros ajustados aparentam representar melhor os experimentos com concentração inicial de sacarose menor e velocidade de resfriamento rápida.

A Figura 35 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos.

**Figura 35: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 1 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**

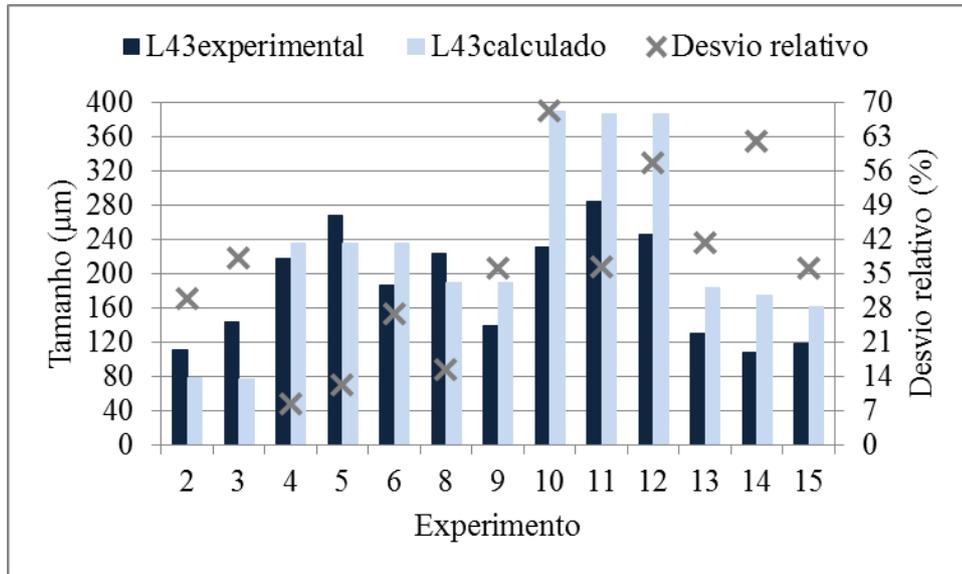


Fonte: Acervo Pessoal.

Para a massa, pode-se perceber um aumento dos desvios com o aumento da concentração inicial. Apenas os experimentos 2 e 3, apresentam um desvio relativo alto, acima de 20%, sendo que, estes dois experimentos têm concentração inicial de 2,90 gramas de água por grama de sacarose.

A Figura 36 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

**Figura 36: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 1 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Os tamanhos médios apresentaram desvios relativos maiores do que a massa, sendo que nos experimentos de 2 a 9, o desvio aparenta aumentar com o aumento da velocidade de agitação. O esperado seria que os experimentos com velocidade de agitação de 70 rpm apresentassem menor desvio, já que são a maioria no ajuste. Isso ocorre para os experimentos 2, 8 e 11, mas não para o experimento 5. Apesar de que os experimentos 2 e 8 só são comparáveis com os experimentos 3 e 9, já que os experimentos 1 e 7 não foram utilizados e os experimentos 13 ao 15 também apresentam desvios altos. Além disso, essa variação com a velocidade de agitação confirma a necessidade de se utilizar um modelo que leve em conta.

Na Tabela 23 é apresentado o valor de velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada durante a cristalização.

**Tabela 23: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 1.**

T (°C)	$\Delta C$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>solvente</sub> )	G (m/s)
45,0	0,144	1,65E-06

Fonte: Acervo Pessoal.

#### 4.7.3.1.2 Ajuste 2

Como alternativa foi ajustados um segundo conjunto de parâmetros segundo o item 3.12.2 da seção de materiais e métodos levando em conta a velocidade na ponta do impelidor no parâmetro de nucleação, de acordo com a Equação 50. Este ajuste foi realizado pois houve um aumento o desvio para diferentes velocidades de agitação no Ajuste 1. Os parâmetros ajustados se encontram na Tabela 24.

**Tabela 24: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 2 no reator de bancada.**

$k_{g0}$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	$k_{n0}$ (#/s)	$E_n$ (J/mol)	$\beta$ (#/s)	$v$
4,44E+03	52383	3,20E+06	41069	3,45E-07	0,706
$g = 1$ e $n = 3$					

Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 25 apresenta os desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento.

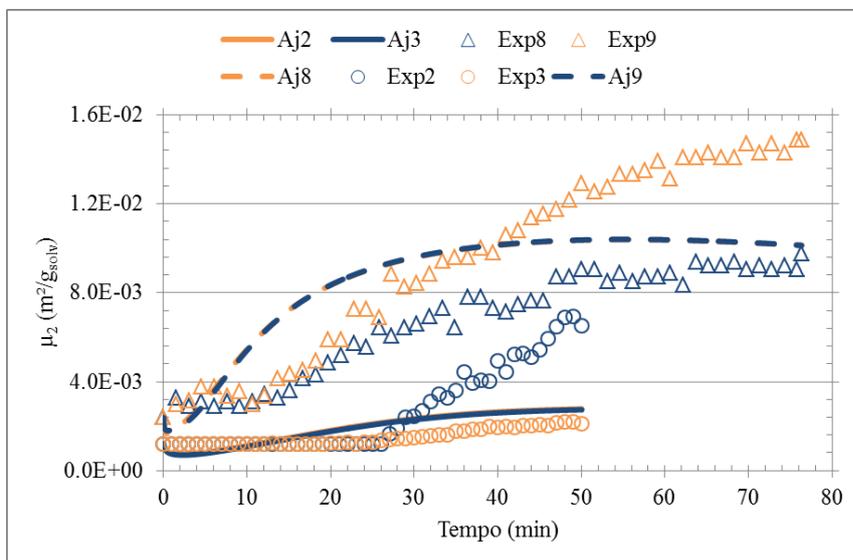
**Tabela 25: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 2.**

Experimento	Desvio relativo (%)							
	$m_c$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$L_{43}$	$\bar{\mu}_2$
2	63.0	96.3	76.5	57.4	62.1	74.6	33.0	35.9
3	41.2	84.8	30.7	6.0	36.0	67.2	41.0	35.0
4	9.0	55.2	30.1	6.3	9.7	14.5	4.4	17.3
5	11.2	90.4	49.2	1.5	11.9	5.4	15.4	12.7
6	14.4	72.8	48.5	17.0	15.1	40.5	22.1	12.8
8	2.8	93.8	53.6	3.8	17.0	3.1	17.2	36.8
9	1.2	98.7	82.2	31.9	21.8	61.8	32.9	26.2
10	4.8	88.0	69.1	32.5	26.6	109.4	65.3	21.9
11	3.8	97.3	78.1	28.9	24.9	67.1	33.8	17.1
12	3.3	97.2	79.3	35.7	24.3	92.5	54.9	29.5
13	0.3	99.4	88.8	46.6	1.0	36.5	35.2	48.8
14	7.1	98.2	83.7	45.3	7.8	66.6	54.5	37.0
15	15.4	99.0	87.5	51.8	14.8	8.5	27.4	48.7
Média	13.7	90.1	65.9	28.1	21.0	49.8	33.6	29.2

Fonte: Acervo Pessoal.

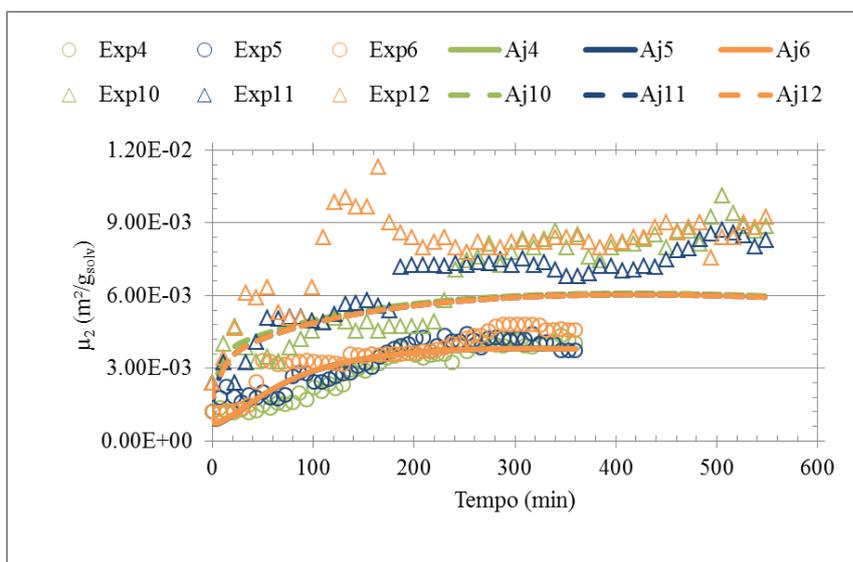
As Figuras 37, 38 e 39 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais do segundo momento em função do tempo, onde a sigla aj é a curva do experimento enumerado.

**Figura 37: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 38: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11.**

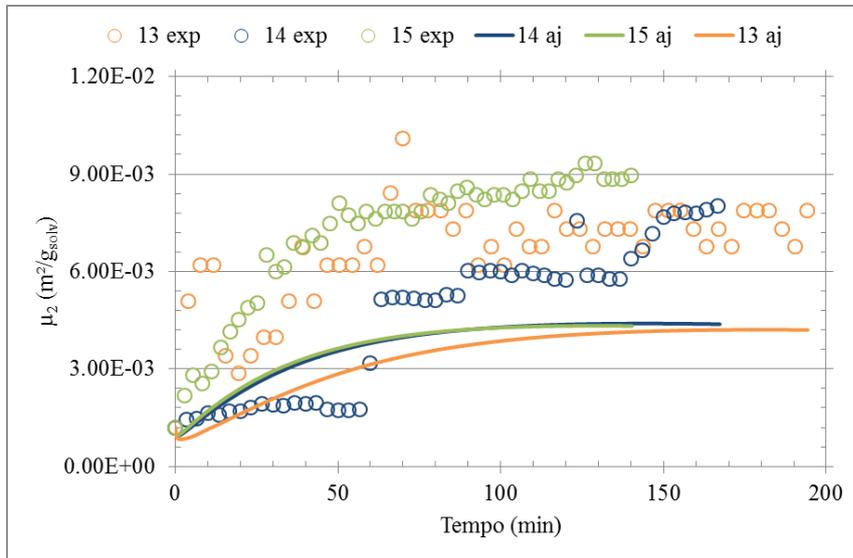


Fonte: Acervo Pessoal.

Apesar de incluir no parâmetro de nucleação a velocidade na ponta do impelidor, as curvas de segundo momento calculadas pelo modelo ainda são bem próximas. Neste caso, provavelmente, as velocidades de agitação são próximas, como apresentado na

Tabela 16 e não foi possível ajustar o parâmetro de potência da velocidade na ponta do impelidor.

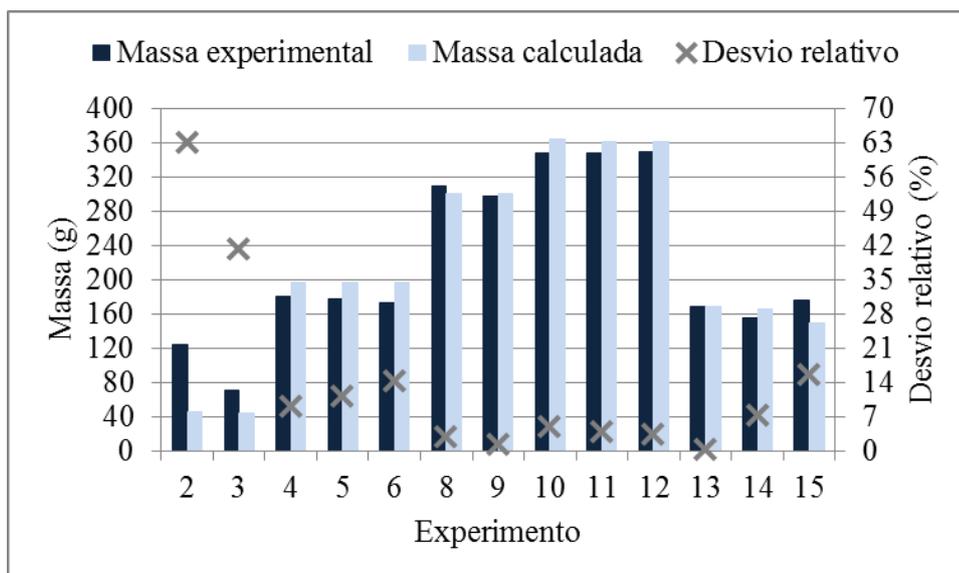
**Figura 39: Curvas calculadas do Ajuste 2 e pontos experimentais de 2º momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15.**



Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 40 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos.

**Figura 40: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 2 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**

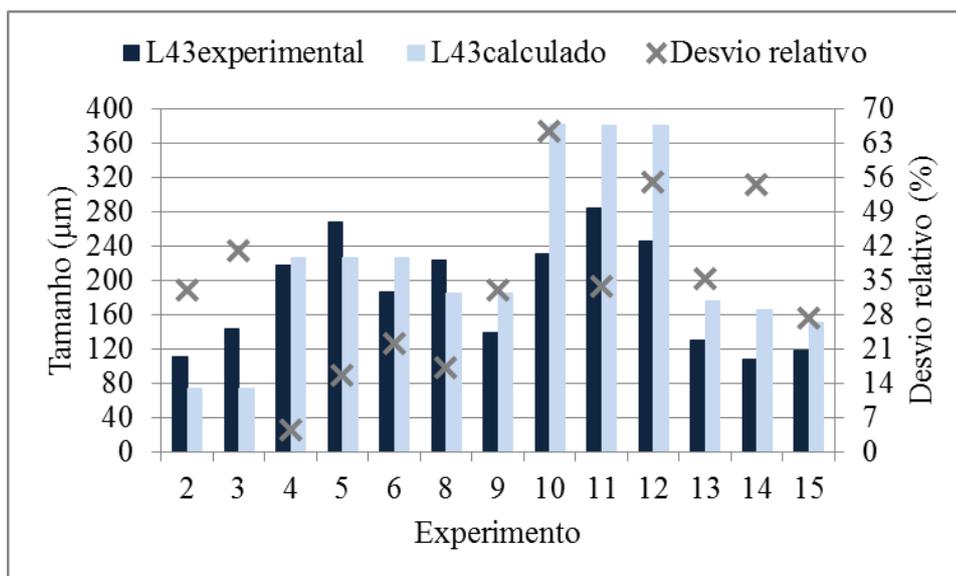


Fonte: Acervo Pessoal.

Novamente os experimentos 2 e 3, apresentam um desvio relativo mais alto que os outros, que também tem desvios relativos menores que 20%.

A Figura 41 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

**Figura 41: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 2 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Os tamanhos médios seguem o mesmo padrão observado no primeiro ajuste, mas com pequenas variações nos tamanhos calculados. Na Tabela 26 é apresentado o valor de velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada durante a cristalização.

**Tabela 26: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 2 para velocidade de agitação de 70 rpm.**

T (°C)	$\Delta C$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>solvente</sub> )	G (m/s)
45.0	0.144	1.60E-06

Fonte: Acervo Pessoal.

Esta abordagem não foi satisfatória visto que os resultados obtidos foram muito próximos dos do Ajuste 1, sendo a redução já esperada devido a adição de um novo parâmetro ao modelo e portanto, outro equacionamento foi necessário.

#### 4.7.3.1.3 Ajuste 3

O terceiro ajuste foi realizado segundo o item 3.12.3 da seção de materiais e métodos utilizando três parâmetros de nucleação e três de aglomeração, um par para cada velocidade de agitação. Este ajuste foi realizado para verificar a variação da constante de nucleação e da aglomeração com a velocidade de agitação. Devido as discussões nas seções 4.3 e 4.4 sobre o efeito da velocidade de agitação na aglomeração também foram obtidas diferentes aglomerações. A Tabela 27 apresenta os valores obtidos.

**Tabela 27: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste 3 no reator de bancada.**

$k_{g0}$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	$k_{n0}$ (#/s)			$E_n$ (J/mol)	$\beta$ (#/s)		
		60 RPM	70 RPM	80 RPM		60 RPM	70 RPM	80 RPM
1.44E+02	43210	1.63E+11	1.35E+12	1.33E+11	38911	4.40E-07	3.05E-07	3.61E-07

$$g = 1 \text{ e } n = 3$$

Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 28 apresenta os desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento.

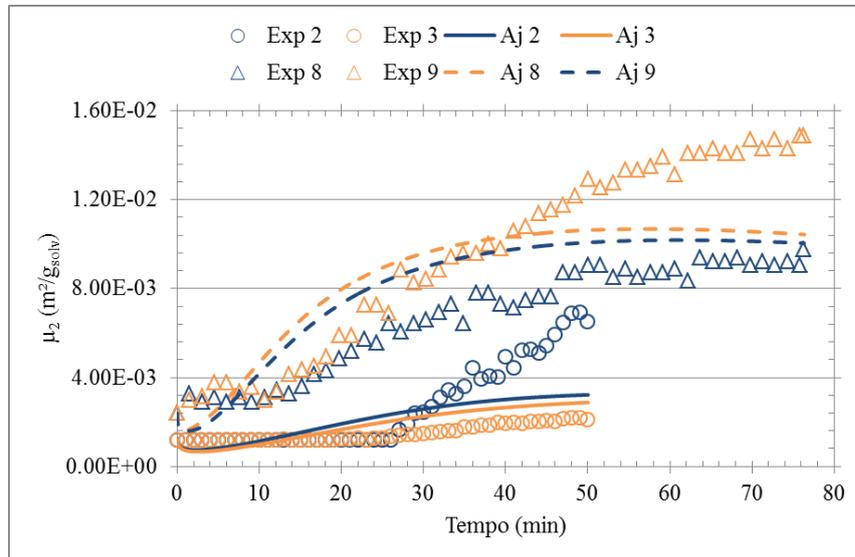
**Tabela 28: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) de cada experimento para o Ajuste 3.**

Experimento	Desvio relativo (%)							
	$m_c$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$L_{43}$	$\bar{\mu}_2$
2	55.4	95.0	73.0	50.8	54.5	68.1	29.9	35.3
3	30.1	85.0	30.6	1.6	29.5	62.0	46.1	34.6
4	11.5	62.7	41.0	13.4	12.2	30.0	15.9	13.9
5	17.1	87.6	46.2	5.6	17.8	1.6	13.8	12.3
6	19.3	73.3	49.9	16.7	20.0	52.3	26.9	15.2
8	0.0	92.4	50.8	7.4	20.3	0.3	17.2	34.6
9	2.9	98.7	82.8	32.6	23.8	69.2	36.6	21.6
10	5.9	90.3	73.8	37.7	27.9	131.2	80.7	23.2
11	5.7	96.7	76.8	26.6	27.1	68.1	32.3	15.1
12	4.9	97.3	80.0	36.4	26.1	100.4	58.9	31.5
13	8.8	99.2	88.0	43.6	9.5	53.0	39.8	46.5
14	17.9	97.7	82.6	41.6	18.6	90.4	60.5	37.0
15	2.1	98.7	86.5	47.2	1.5	34.1	36.1	42.9
Média	14.0	90.4	66.3	27.8	22.2	58.5	38.0	28.0

Fonte: Acervo Pessoal.

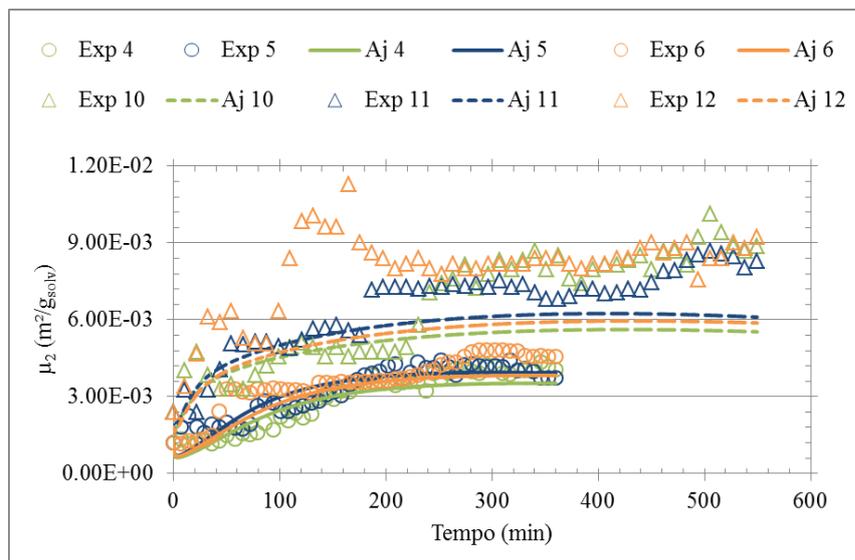
As Figuras 42, 43 e 44 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais de segundo momento em função do tempo.

**Figura 42: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentais de 2º momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9.**



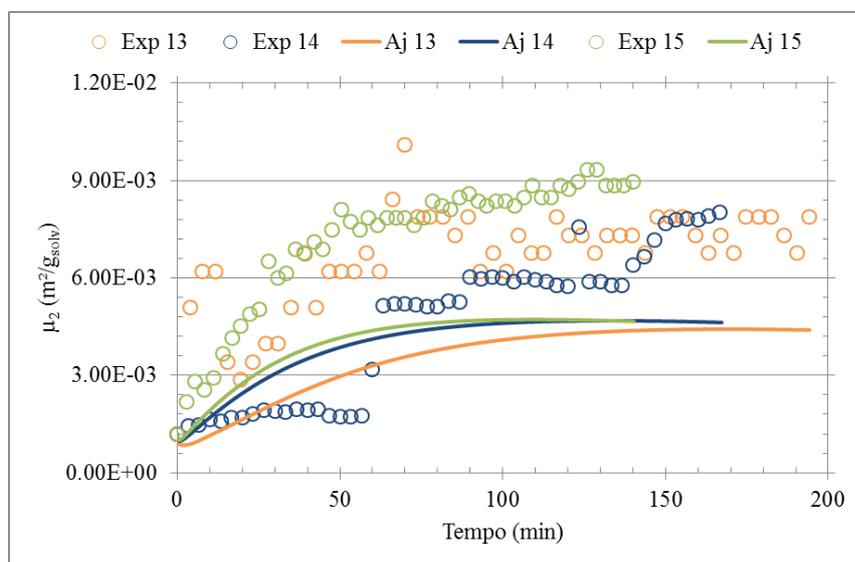
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 43: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentais de 2º momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 44: Curvas calculadas do Ajuste 3 e pontos experimentais de 2º momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15.**

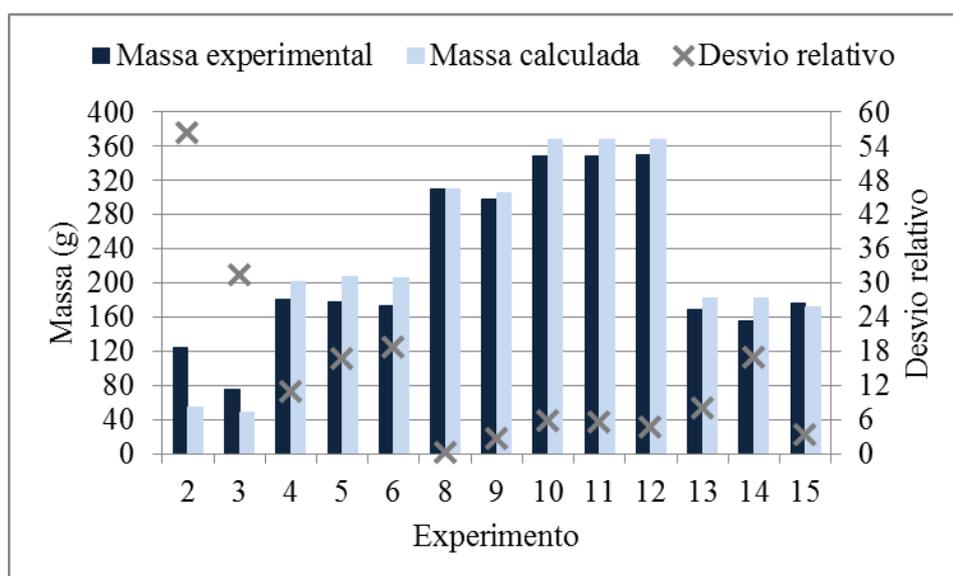


Fonte: Acervo Pessoal.

Neste ajuste, a diferença entre as curvas calculadas é visualmente perceptível e as curvas de segundo momento calculadas se aproximam melhor dos pontos experimentais.

A Figura 45 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos.

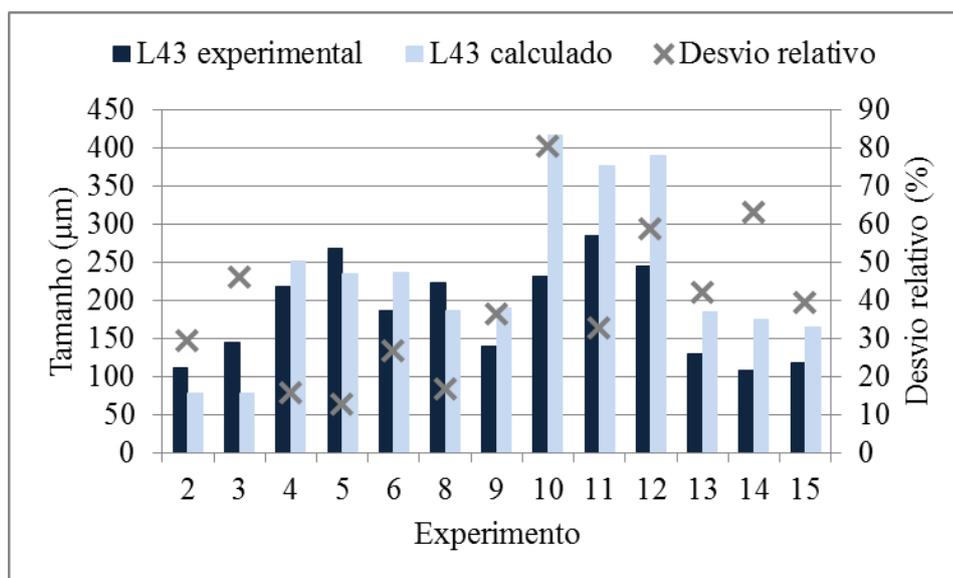
**Figura 45: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste 3 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Apesar das massas dos experimentos 2 e 3 terem um um desvio menor que nos outros ajustes, no geral, este conjunto de parâmetros apresenta os piores desvios finais. No entanto, como suas curvas de segundo momento se aproximam melhor dos dados experimentais, este acaba sendo o melhor ajuste. A Figura 46 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

**Figura 46: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste 3 e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Na Tabela 29 é apresentado o valor de velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada durante a cristalização.

**Tabela 29: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste 3 para velocidade de agitação de 70 rpm.**

T (°C)	$\Delta C$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>solvente</sub> )	G (m/s)
45,0	0,144	1,67E-06

Fonte: Acervo Pessoal.

Dos ajustes realizados apenas no reator piloto, este apresentou o melhor resultado para o segundo momento, sendo possível discernir as curvas nas 42, 43 e 44, apesar do erro relativo ser maior para os outros resultados.

#### 4.7.3.2 Ajuste do reator piloto

O ajuste do reator piloto também foi realizado sem uma diferenciação entre os experimentos segundo o item 3.12.1 da seção de materiais e métodos, já que a velocidade de agitação não varia nos experimentos. A Tabela 30 apresenta os valores obtidos.

**Tabela 30: Parâmetros cinéticos ajustados para o reator piloto.**

$k_{g0}$ (m/s)	$E_g$ (J/mol)	$k_{n0}$ (#/s)	$E_n$ (J/mol)	$\beta$ (#/s)
2.82E-02	15972	2.58E+13	21557	1.55E-07
$g = 1$ e $n = 3$				

Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 31 apresenta os desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média das concentrações ( $\bar{C}$ ) de cada experimento.

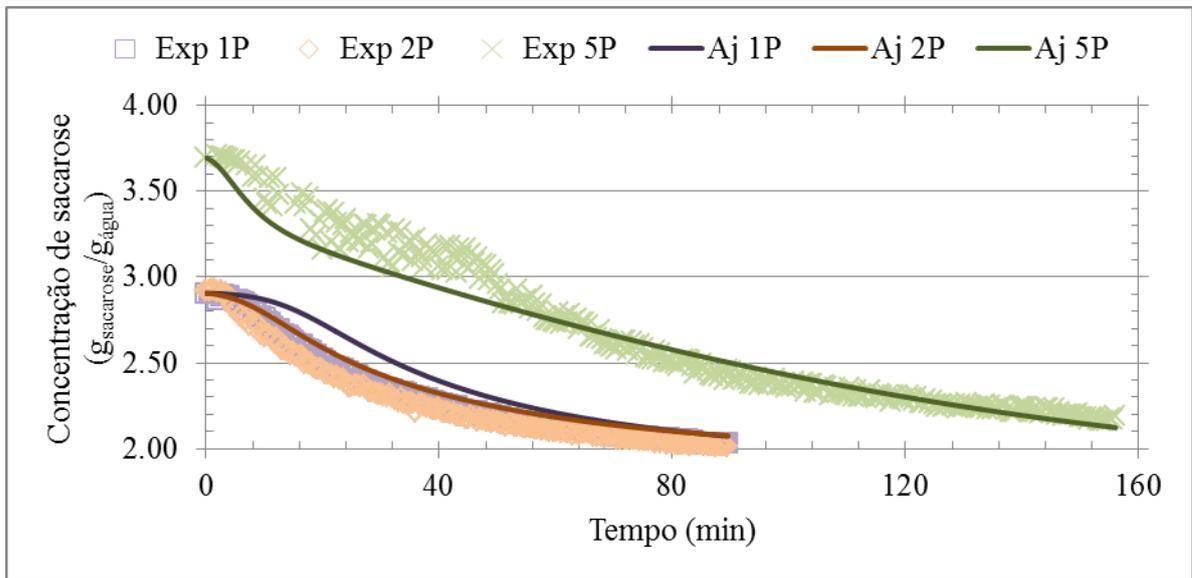
**Tabela 31: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos das concentrações ( $\bar{C}$ ) de cada experimento para o ajuste do reator piloto.**

Experimento	Desvio relativo (%)							
	$m_c$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$L_{43}$	$\bar{C}$
1P	113.4	5.4	77.4	109.1	114.5	114.0	8.6	3.4
2P	18.3	39.3	16.8	33.9	18.9	4.1	19.3	4.0
3P	27.4	90.7	55.4	6.5	27.9	21.8	4.8	2.8
4P	6.1	51.2	22.6	15.9	6.5	27.0	19.3	4.4
5P	3.5	87.3	53.3	9.6	3.1	16.4	13.7	2.7
Média	33.7	54.8	45.1	35.0	34.2	36.7	13.1	3.5

Fonte: Acervo Pessoal.

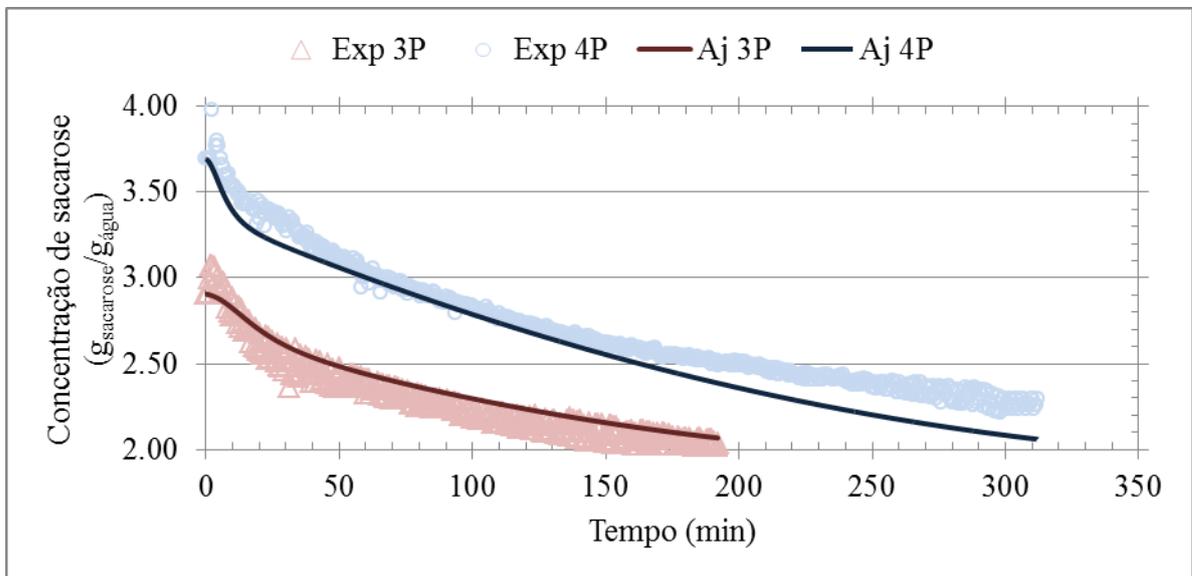
As Figuras 47 e 48 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais de concentração em função do tempo.

**Figura 47: Curvas calculadas do ajuste do reator piloto e pontos experimentais de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 1P, 2P e 5P.**



Fonte: Acervo Pessoal.

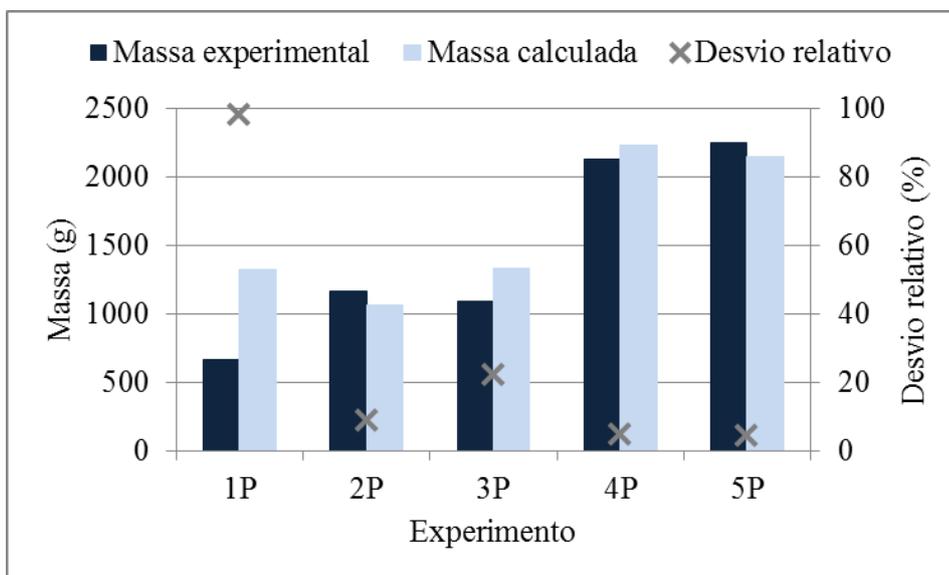
**Figura 48: Curvas calculadas do ajuste do reator piloto e pontos experimentais de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 3P e 4P.**



Fonte: Acervo Pessoal.

As curvas de concentração apresentaram menor desvio médio do que as curvas de momento de ordem 2. A Figura 49 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos.

**Figura 49: Massas experimentais e massas calculadas do ajuste do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**

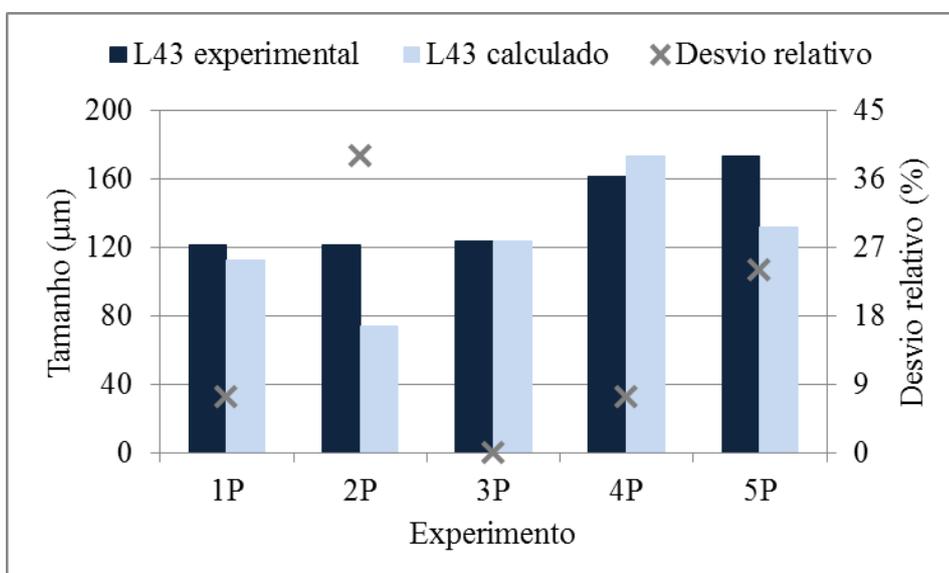


Fonte: Acervo Pessoal.

Os experimentos com concentração inicial de 2,90 gramas de sacarose por grama de água (1P, 2P e 5P) novamente tiveram os maiores desvios relativos para a massa, sendo que o experimento 1P foi o único a apresentar um desvio maior que 25% para a massa.

A Figura 50 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

**Figura 50: Tamanhos médios experimentais e calculados do ajuste do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Os experimentos com as velocidades de resfriamento rápidas apresentaram maiores desvios relativos para a massa, sendo que todos apresentaram o desvio relativo menor que 40% para a massa. Na Tabela 32 é apresentado o valor de velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada durante a cristalização.

**Tabela 32: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste Piloto.**

T (°C)	$\Delta C$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>solvente</sub> )	G (m/s)
45,0	0,144	9,69E-06

Fonte: Acervo Pessoal.

A convergência dos parâmetros com a concentração foi mais rápida do que as realizadas com o segundo momento. O ajuste do reator piloto apresentou desvios relativos médios menores que no reator de banca para tamanho, mas maior para massa.

#### 4.7.3.3 Comparação entre escalas

A Tabela 33 apresenta todos os resultados dos ajustes do reator de bancada e o ajuste do reator piloto.

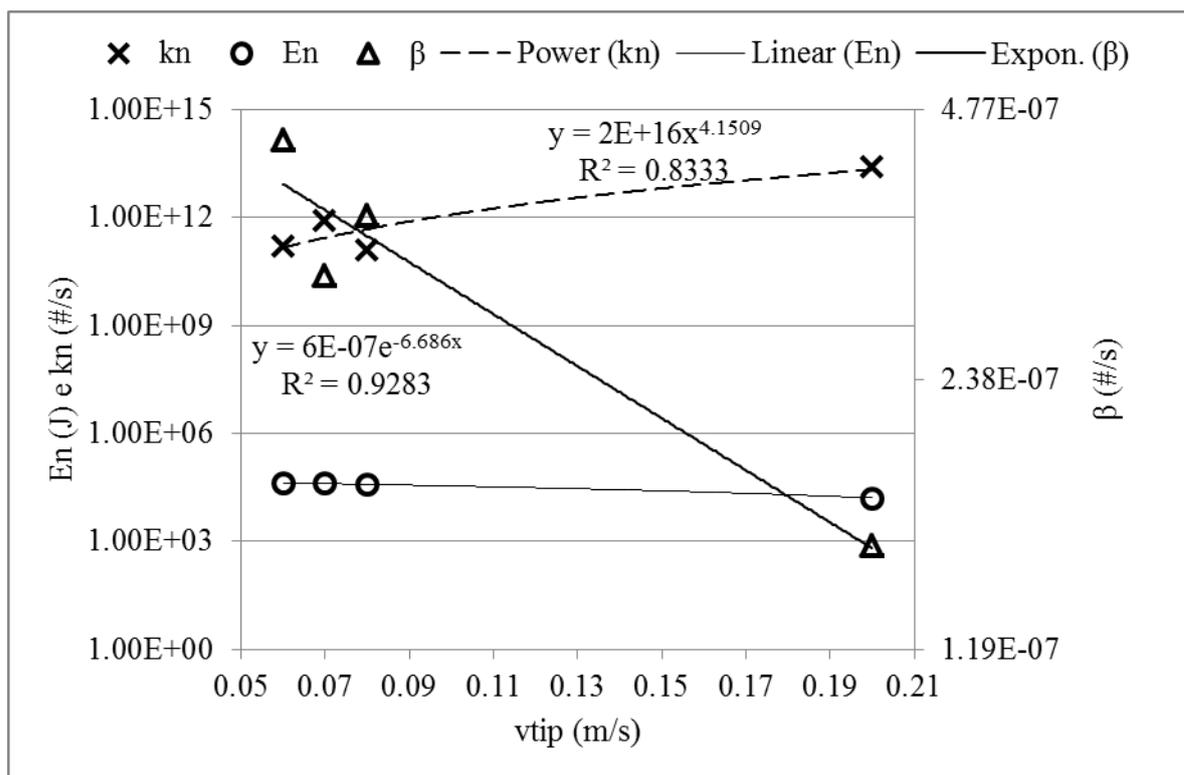
**Tabela 33: Parâmetros cinéticos ajustados no reator de bancada e no reator piloto.**

Reator		Bancada			Piloto
Ajuste		1	2	3	
$E_g$ (J/mol)		43210	52383	43834	45096
$k_{g0}$ (m/s)		1.43E+02	4.44E+03	1.81E+02	2.82E-02
$E_n$ (J/mol)		40992	41069	38911	15972
$k_{n0}$ (#/s)	0.06			1.54E+11	-
	0.07	6.68E+11	3.20E+06	8.39E+11	-
	0.08			1.28E+11	-
$v_{tip}$ (m/s)	0.20	-	-	-	2.58E+13
	0.06			4.42E-07	-
$\beta$ (#/s)	0.07	3.50E-07	3.45E-07	3.11E-07	-
	0.08			3.63E-07	-
	0.20	-	-	-	1.55E-07
$v$		-	0.706	-	-
$g = 1$ e $n = 3$					

Fonte: Acervo Pessoal.

É possível combinar o Ajuste 3 do reator de bancada com o ajuste do reator piloto para se estimar duas equações, uma que descreva o comportamento de  $k_{n0}$  e outra que descreva o comportamento do kernel de aglomeração em função da velocidade na ponta do impelidor. As regressões juntamente com as equações estão apresentadas na Figura 51.

**Figura 51: Relação entre constante de nucleação, Energia de nucleação, kernel de aglomeração e velocidade na ponta do impelidor utilizando o Ajuste 3 e o Ajuste Piloto.**



Fonte: Acervo Pessoal.

As equações apresentadas na Figura 51 fazem sentido fisicamente, já que à medida que a velocidade da ponta do impelidor aumenta, maior o cisalhamento causado sobre os cristais e conseqüentemente, menor a chance de que aglomerados fracos consigam sobreviver na suspensão, maior a chance de ocorrer nucleação secundária devido ao aumento de choques com o impelidor e com as paredes do reator.

Apesar das velocidades de crescimento destes dois conjuntos serem diferentes, a velocidade de agitação não as deveria afetar, mas a supersaturação sim (QUINTANA-HERNÁNDEZ et al., 2004; NÝVLT; HOSTOMSKY; GIULIETTI, 2001). O que ocorre é que a supersaturação e a concentração inicial já estão incluídas no ajuste de parâmetros.

#### 4.7.3.4 Ajuste com as duas escalas

Este ajuste foi realizado segundo o item 3.12.4 da seção de materiais e métodos com objetivo de comparar mais facilmente as diferenças entre as escalas trabalhadas, já que, neste caso, as energias de ativação foram mantidas constantes para todas as velocidades de agitação. Neste caso, a velocidade de crescimento também foi separada por velocidade de agitação já que, de acordo com Vaccari e Mantovani (1995), devido à viscosidade de melaços, a velocidade de crescimento dos cristais é afetada pela agitação. A Tabela 34 apresenta os valores obtidos no ajuste.

**Tabela 34: Parâmetros cinéticos ajustados para o Ajuste com duas escalas.**

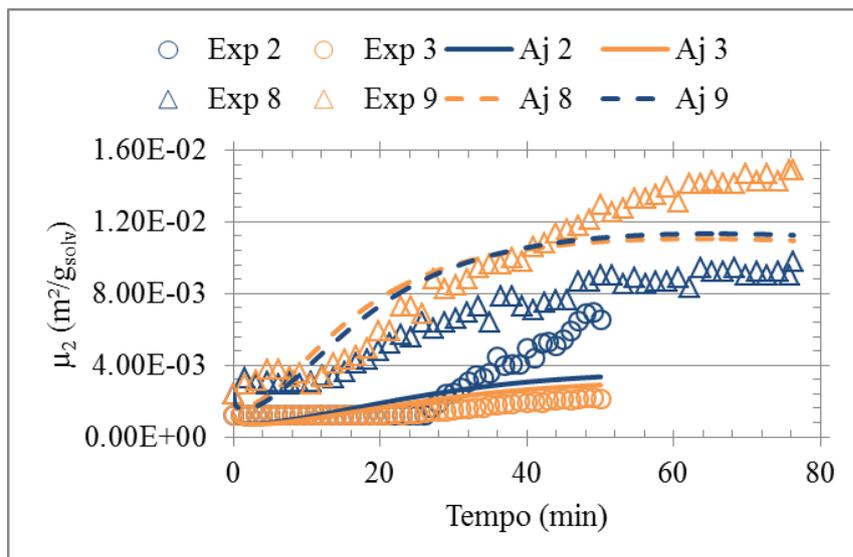
vag (rpm)	60	70	80	50	Eg (J/mol)	En (J/mol)
$kg_0$ (m/s)	3.07E+01	5.73E+01	4.63E+01	4.67E+02		
$kn_0$ (#/s)	1.54E+11	9.05E+11	1.28E+11	2.08E+18	40845	50432
$\beta$ (#/s)	1.77E-07	2.90E-07	2.42E-07	1.75E-07		

$$g = 1 \text{ e } n = 3$$

Fonte: Acervo Pessoal.

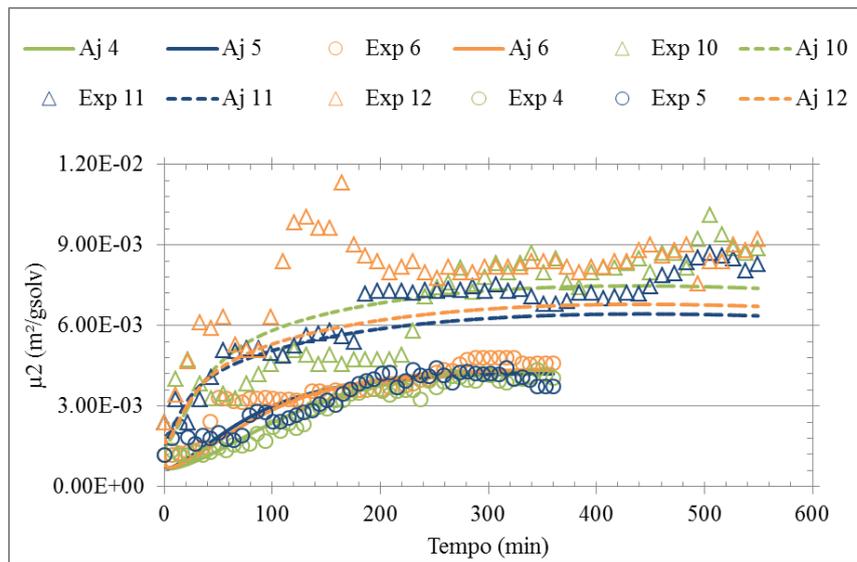
As Figuras 52, 53 e 54 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais de segundo momento em função do tempo.

**Figura 52: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 2, 3, 8 e 9.**



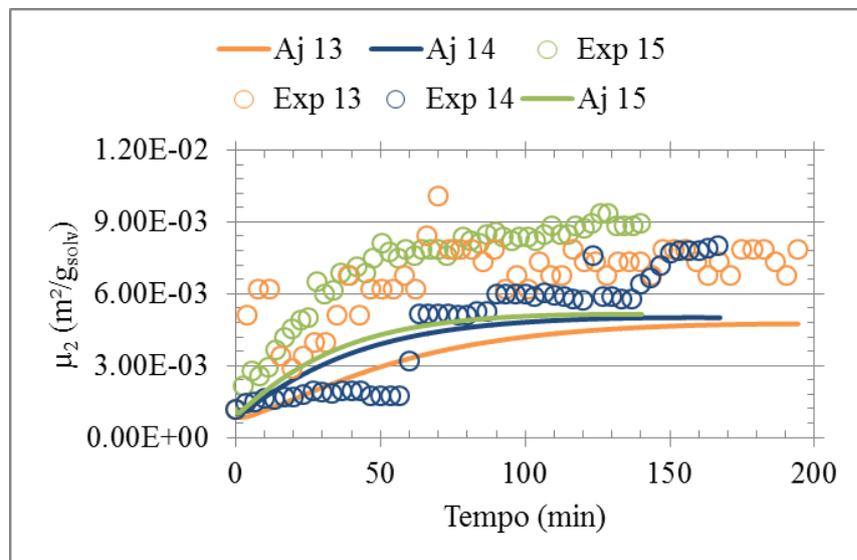
Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 53: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 4 ao 6 e 10 ao 11.**



Fonte: Acervo Pessoal.

**Figura 54: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentais de 2<sup>o</sup> momento em função do tempo para os experimentos 13 ao 15.**



Fonte: Acervo Pessoal.

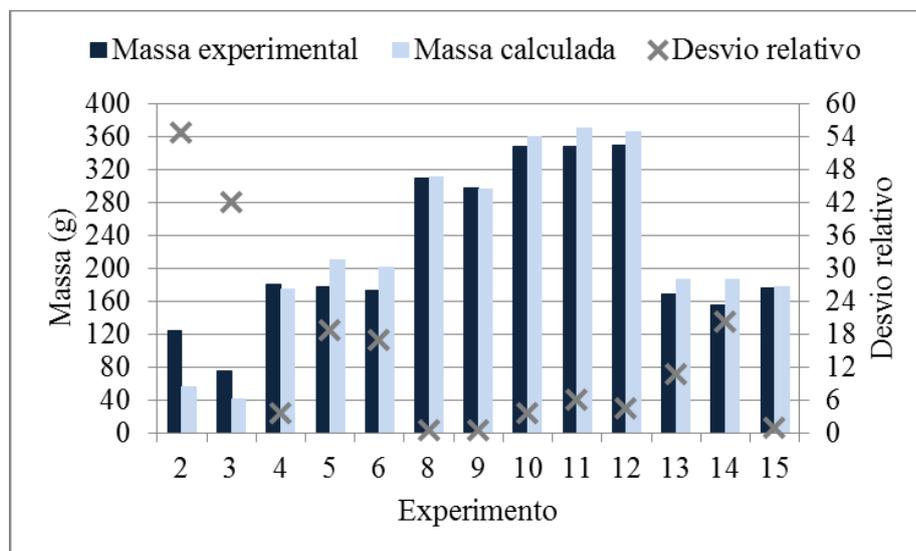
A Tabela 35 apresenta os desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ) e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) ou a média das concentrações ( $\bar{C}$ ) de cada experimento. A Figura 55 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos do reator de bancada.

**Tabela 35: Desvios relativos para as massas de cristal ( $m_c$ ), os momentos finais ( $\mu_i$ ) e os tamanhos médios de cristal ( $L_{43}$ ), e a média dos desvios relativos dos momentos de segunda ordem ( $\bar{\mu}_2$ ) ou a média dos desvios relativos das concentrações ( $\bar{C}$ ) de cada experimento para o Ajuste com duas escalas.**

Experimento	Desvio relativo (%)								
	$m_c$	$\mu_0$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$L_{43}$	$\bar{\mu}_2$	$\bar{C}$
2	54.7	95.6	71.8	48.5	53.8	68.9	32.7	34.7	-
3	42.1	78.4	14.8	0.3	41.3	73.9	55.6	33.6	-
4	3.5	12.7	4.5	7.8	2.8	21.7	19.5	11.1	-
5	18.6	88.6	41.8	12.2	19.3	2.7	18.4	12.3	-
6	16.9	61.2	34.3	5.2	17.7	28.6	9.3	12.1	-
8	2.1	92.7	50.2	0.7	2.8	22.8	24.8	25.0	-
9	1.7	98.1	78.8	31.9	2.4	14.7	12.0	20.0	-
10	4.1	76.7	54.9	26.0	4.7	30.9	25.0	21.0	-
11	6.4	96.8	76.7	32.1	7.0	28.8	20.3	21.2	-
12	4.9	96.1	75.2	35.3	5.5	38.1	30.8	31.1	-
13	10.6	99.3	87.0	39.7	11.3	46.8	31.9	44.8	-
14	20.2	97.9	81.0	37.5	20.9	83.2	51.5	35.4	-
15	0.8	98.8	85.1	42.6	1.4	29.1	27.3	40.2	-
Média	14.4	84.1	58.2	24.6	14.7	37.7	27.6	26.3	-
1P	103.6	7.3	51.7	87.5	104.6	104.1	8.6	-	9.3
2P	14.8	45.2	3.5	27.2	15.4	10.5	22.5	-	3.1
3P	24.7	91.4	58.3	5.8	25.2	10.9	11.4	-	2.7
4P	5.5	23.9	20.9	6.3	5.9	4.3	1.5	-	4.9
5P	3.8	90.4	52.9	1.4	3.4	32.4	30.0	-	3.1
Média	30.5	51.6	37.5	25.6	30.9	32.4	14.8	-	4.6

Fonte: Acervo Pessoal.

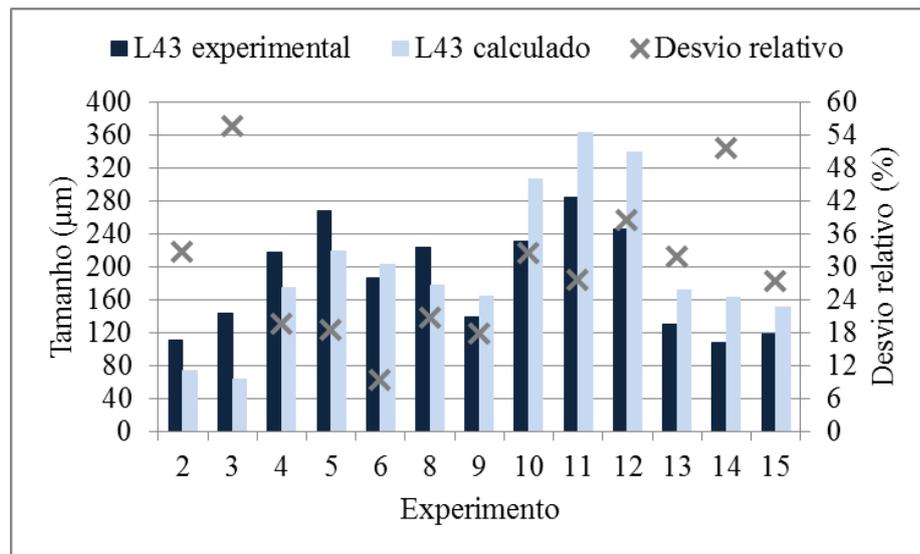
**Figura 55: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste com duas escalas e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Novamente, os experimentos 2 e 3, apresentam os maiores desvios relativos acima de 25%. A Figura 56 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

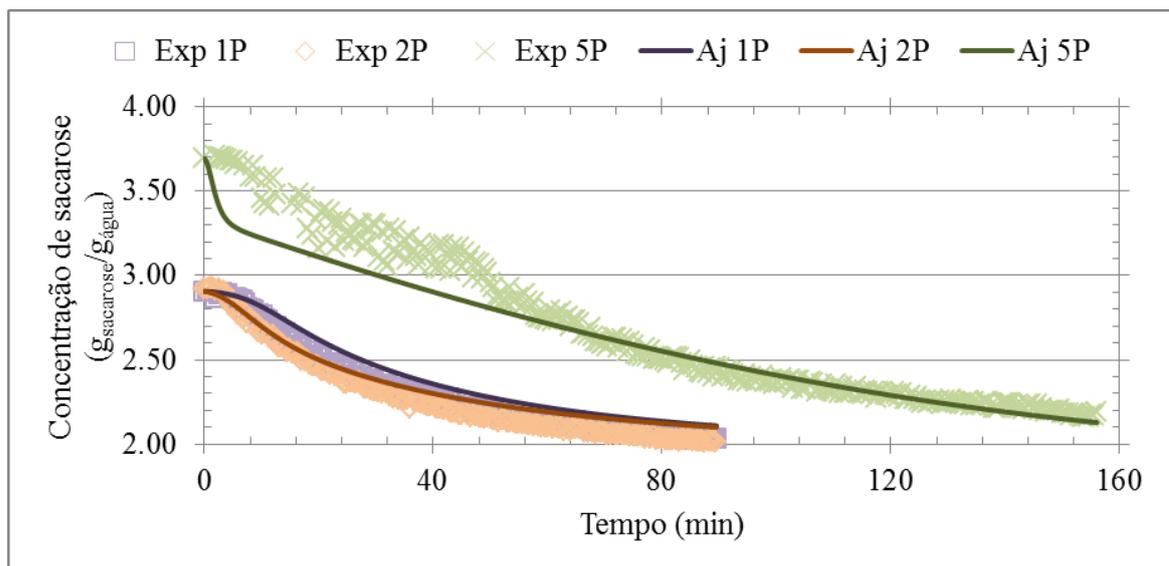
**Figura 56: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste com duas escalas e os desvios relativos para os experimentos no reator de bancada.**



Fonte: Acervo Pessoal.

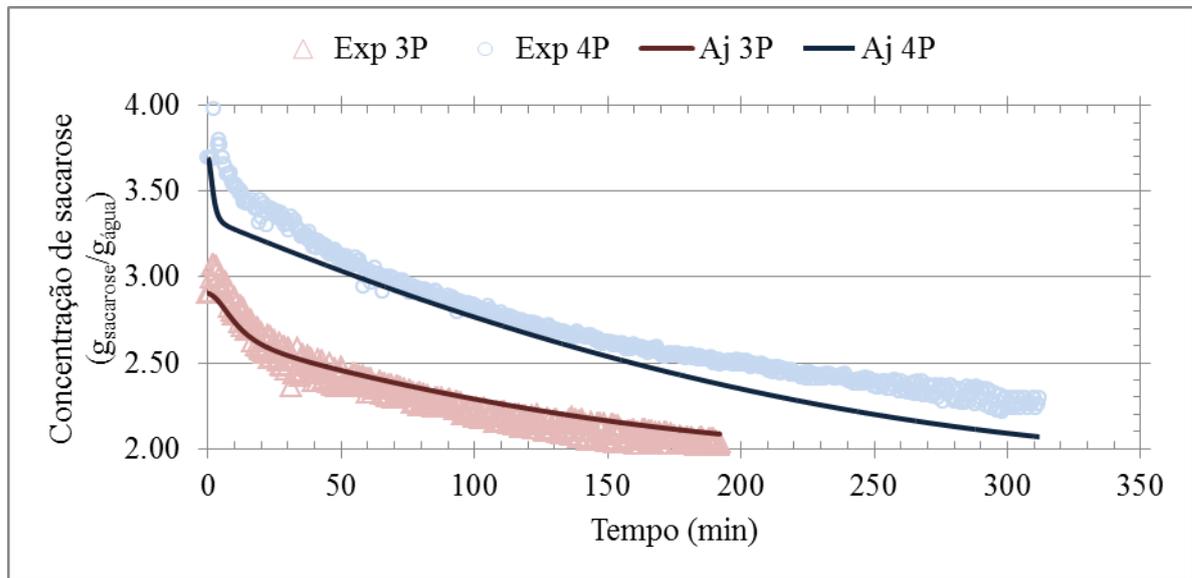
As Figuras 57 e 58 apresentam as curvas calculadas e os valores experimentais de concentração em função do tempo.

**Figura 57: Curvas calculadas do do Ajuste com duas escalas e pontos experimentais de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 1P, 2P e 5P.**



Fonte: Acervo Pessoal.

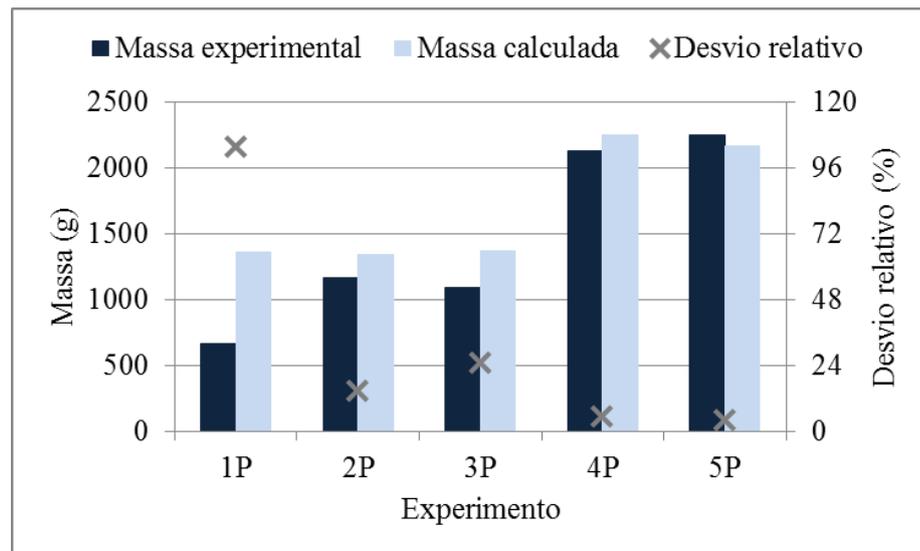
**Figura 58: Curvas calculadas do Ajuste com duas escalas e pontos experimentais de concentração de sacarose em função do tempo para os experimentos 3P e 4P.**



Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 59 apresenta as massas experimentais, as massas calculadas e os desvios relativos para o reator piloto.

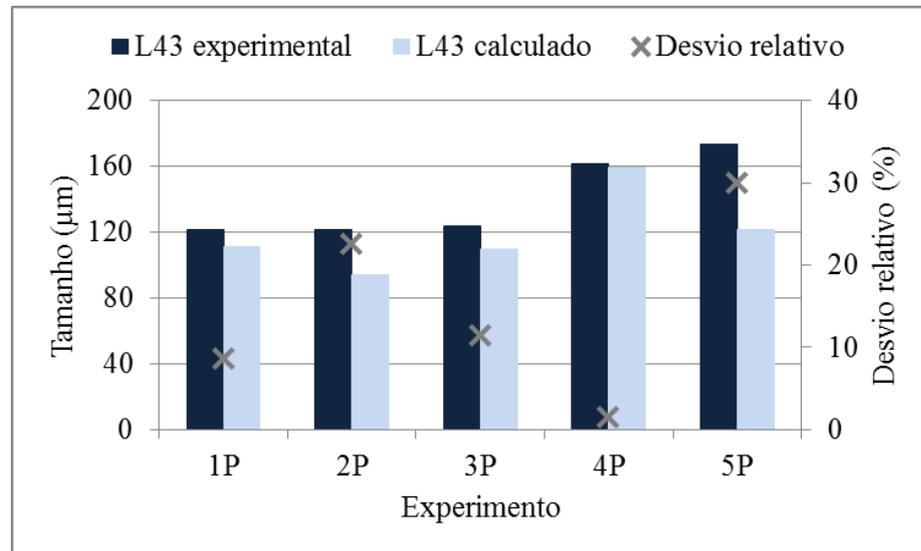
**Figura 59: Massas experimentais e massas calculadas do Ajuste com duas escalas do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de piloto.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 60 apresenta os tamanhos médios experimentais, os tamanhos médios calculados e os desvios relativos.

**Figura 60: Tamanhos médios experimentais e calculados do Ajuste com duas escalas do reator piloto e os desvios relativos para os experimentos no reator de piloto.**

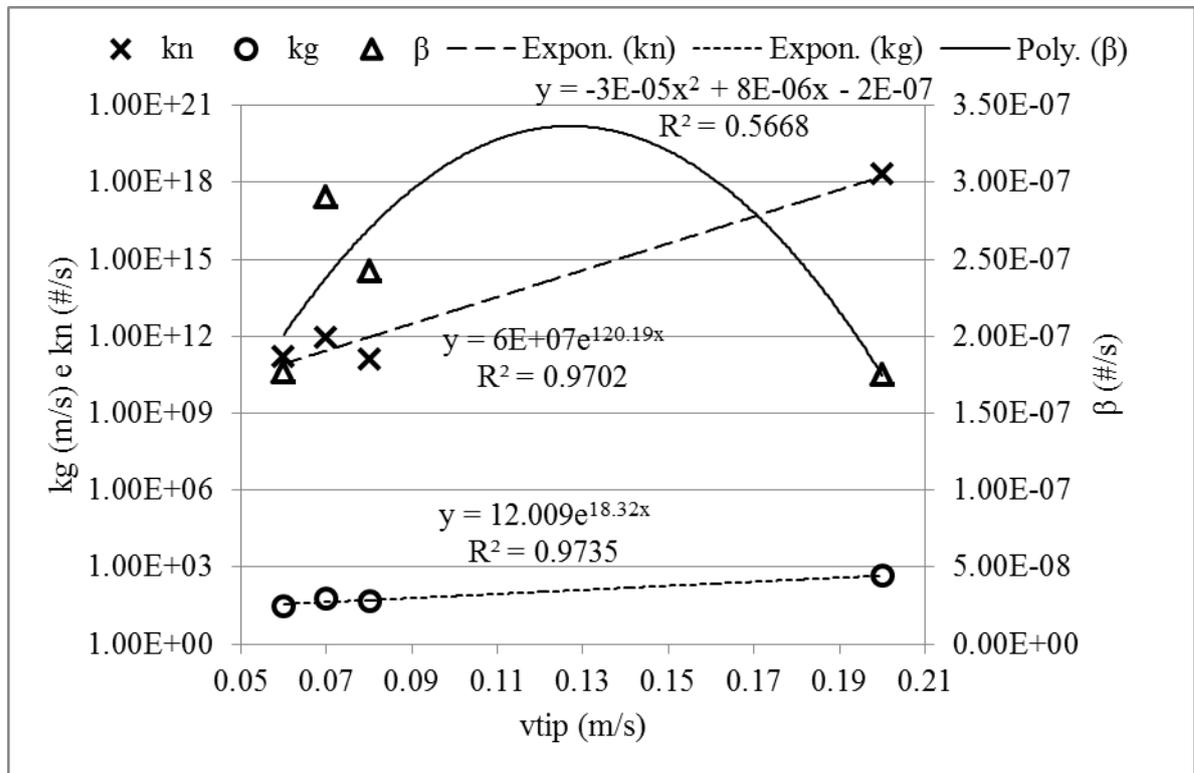


Fonte: Acervo Pessoal.

Este ajuste apresentou os menores desvios relativos, contudo isso já era esperado por terem sido ajustados mais parâmetros. Na Figura 61 são apresentados os  $k_{g0}$ ,  $k_{N0}$  e  $\beta$  ajustados em função da velocidade na ponta do impelidor.

As equações apresentadas na Figura 61 novamente fazem sentido fisicamente e estão de acordo com o esperado. A velocidade de agitação de 70 rpm apresenta o maior valor de kernel de aglomeração, que então diminui com o aumento da velocidade na ponta do impelidor, assim como discutido nos itens 4.4 e 4.7.2.

**Figura 61: Relação entre constante de nucleação, Energia de nucleação, kernel de aglomeração e velocidade na ponta do impelidor .**



Fonte: Acervo Pessoal.

Na Tabela 36 é apresentado o valor de velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada durante a cristalização.

**Tabela 36: Velocidade de crescimento para uma média da temperatura e da supersaturação calculada no Ajuste com duas escalas com velocidade na ponta do impelidor de 0,07 m/s.**

T (°C)	$\Delta C$ (g <sub>sacarose</sub> /g <sub>solvente</sub> )	G (m/s)
45,0	0,144	8,70E-07

Fonte: Acervo Pessoal.

Apesar do aumento do número de parâmetros do modelo causar a redução dos desvios, não se pode negar que as correlações obtidas são úteis devido a sua versatilidade para serem aplicadas.

#### 4.8 Experimentos FBRM

A Tabela 37 apresenta as frações mássicas desejadas, as massas reais incrementadas durante o experimento e a velocidade de agitação da suspensão.

**Tabela 37: Massas incrementadas ao experimento de teste do FBRM.**

%Mássica	Semente		Confeiteiro		Refinado		Cristal 45		Cristal 25	
	v <sub>ag</sub> (rpm)	V <sub>s</sub> (ml)	v <sub>ag</sub> (rpm)	m <sub>s</sub> (g)						
0,5		4		1,42		1,43	250	1,43	300	1,43
1		4		1,41	250	1,46	350	1,44	350	1,43
5	200	37	250	12,12		12,11		-		-
10		61		16,59	300	16,67		-	-	-
15		-		18,6		18,57	-	-	-	-
30		-	350	72,64	350	31,77		-		-

Fonte: Acervo Pessoal.

Os experimentos eram terminados na massa anterior a qual a velocidade de agitação triturava os cristais, pois isso alterava seus tamanhos e formas e a medida do FBRM não se estabilizava. Percebeu-se que isto ocorria em torno de 400 rpm.

A Tabela 38 apresenta os tamanhos médios(L43) e os comprimentos de corda médios (LmCC) dos cristais das curvas obtidas com o FBRM.

**Tabela 38: Tamanhos médios de cristal e de comprimento de corda dos experimentos no FBRM.**

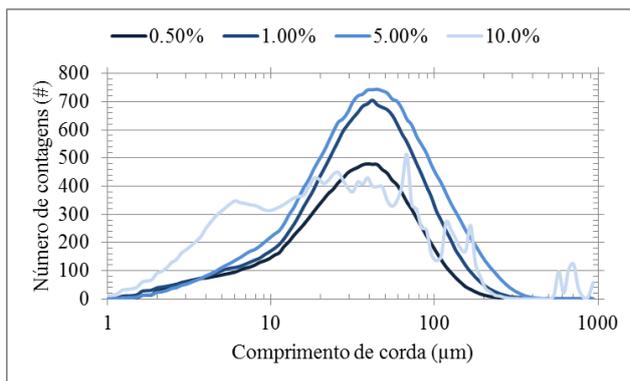
	%Mássica	L43 (µm)	Tamanho de comprimento de corda médio (µm)
Semente	0,5		41,0
	1	5,1	48,0
	5		56,0
	10		54,0
Confeiteiro	0,5		
	1	45,3	57,0
	5		55,0
	10		48,0
	15		44,0
	30		45,0
Refinado	0,5		
	1	248,1	114,0
	5		119,0
	10		114,0
	15		111,0
	30		94,0
Cristal 45	0,5		387,0
	1	22,0	
Cristal 25	0,5	774,0	9,0
	1		10,0

Fonte: Acervo Pessoal.

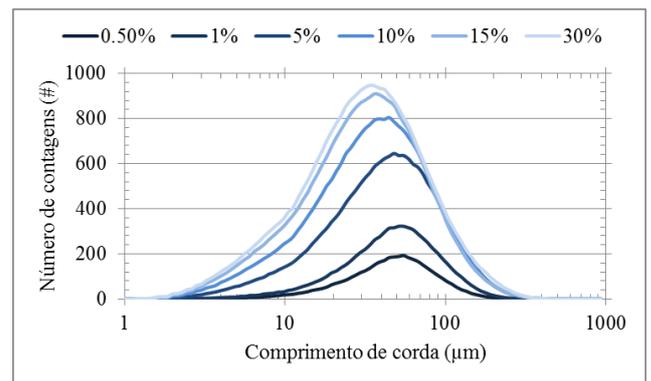
Em todas as avaliações é possível perceber um aumento inicial no tamanho do comprimento de corda médio e nos casos da semente, açúcar de confeiteiro e açúcar refinado ocorre uma diminuição no tamanho médio após um valor máximo. Essa variação provavelmente está ocorrendo pois com as adições iniciais de cristais à suspensão, os cristais de maior tamanho prevalecem nas leituras e os tamanhos médios aumentam. Entretanto, a partir de um certo ponto, o número de cristais menores é tão mais significativo que acabam com um maior número de comprimento de cordas medido, o que diminui o tamanho médio do conjunto.

A Figura 62 apresenta as distribuições medidas pelo FBRM para cada tipo de açúcar. Os resultados numéricos estão apresentados no Apêndice C.

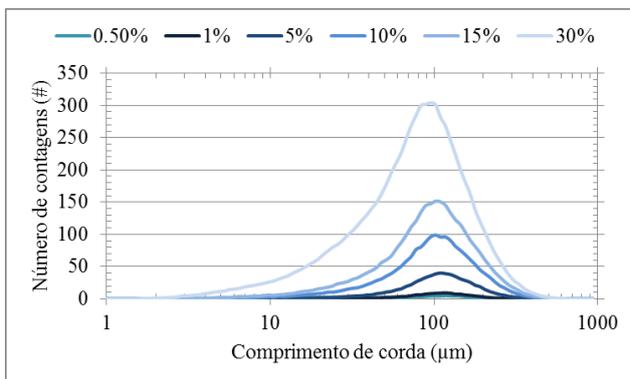
**Figura 62: Distribuições de comprimento de corda para diferentes porcentagens mássicas de semente (a), açúcar de confeiteiro (b), açúcar refinado (c), açúcar cristal retido na peneira 45 (d) e açúcar cristal retido na peneira 25 (e).**



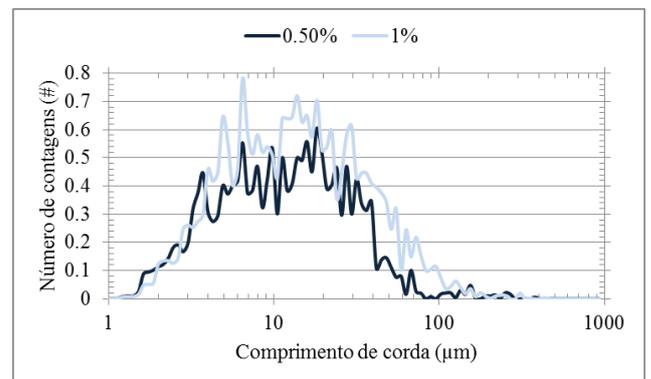
(a)



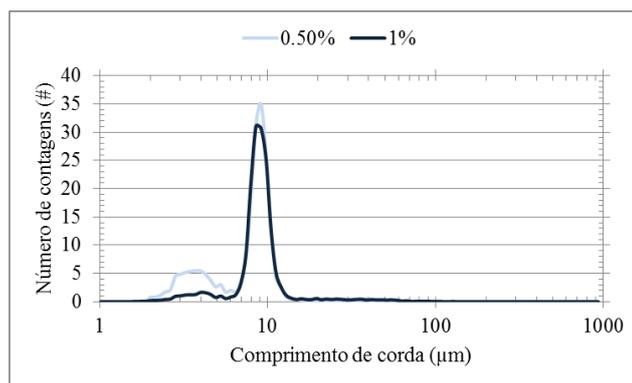
(b)



(c)



(d)



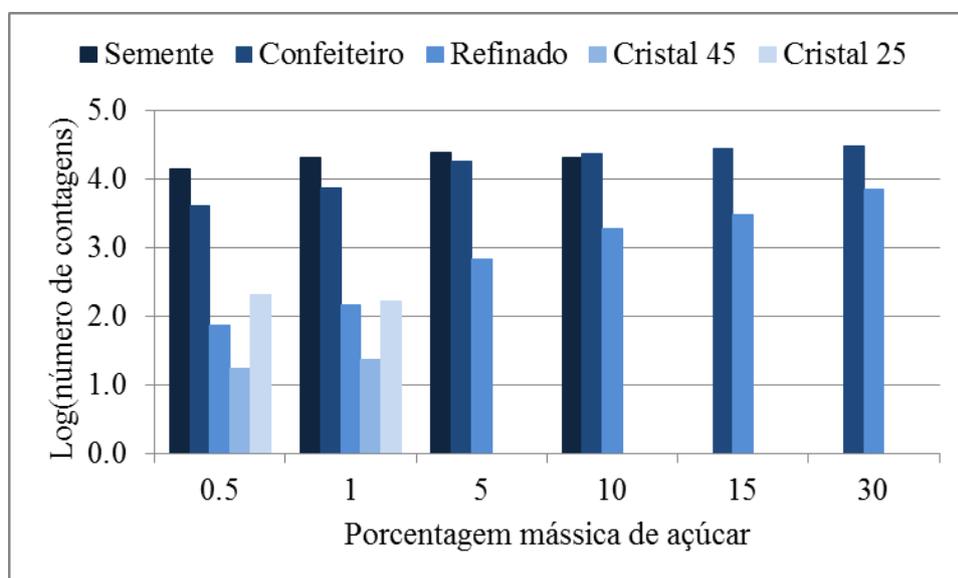
(e)

Fonte: Acervo Pessoal.

É possível perceber que a concentração de sólidos e o tipo de açúcar influenciam os resultados do equipamento FBRM. Para um mesmo tipo de açúcar, as curvas de DCC aumentam com o aumento da fração mássica de sólidos, assim como visto por Yu e Erickson (2008) para seus sólidos, com exceção do açúcar cristal retido na peneira de mesh 25, apesar da DTC não sofrer alteração, demonstrando a influência do tamanho na medida de DTC. Isto é esperado porque um maior número de cristais vai aumentar o número de comprimentos de corda medidos, mas a variação não é linear, já que os cristais de tamanhos diferentes têm medidas de comprimento de corda diferentes. Além disso, pelo que pode ser visto na Figura 51, o comportamento da DCC dos cristais menores, sementes, confeiteiro e refinado, é mais organizado, com exceção da semente com 10% de massa. Este comportamento pode estar conectado ao tamanho dos cristais, já que ocorreu nos menores tamanhos, ou pode ser que esteja ligado à forma dos cristais, como mencionado por Schöll, Kempkes e Mazzotti (2012).

Para uma mesma fração mássica de sólidos, as curvas de DCC variam drasticamente para os diferentes açúcares, podendo-se perceber que o número de cordas total diminui com o aumento do tamanho médio dos cristais analisados como pode ser observado com maior facilidade na Figura 63. Isto pode ser explicado pois um tamanho médio de cristais menor implica em um número total de cristais maior para se ter uma mesma massa e por isso ocorrem mais leituras para menores cristais.

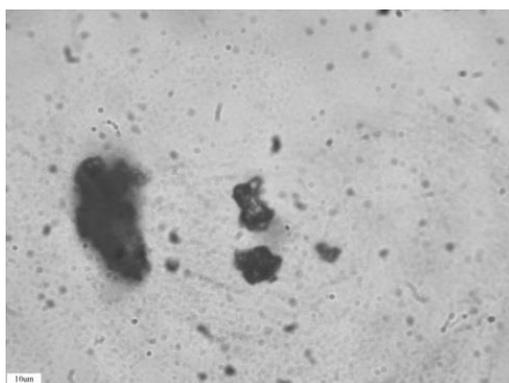
**Figura 63: Logaritmo do número total integral de contagens para cada porcentagem mássica e tipo de açúcar.**



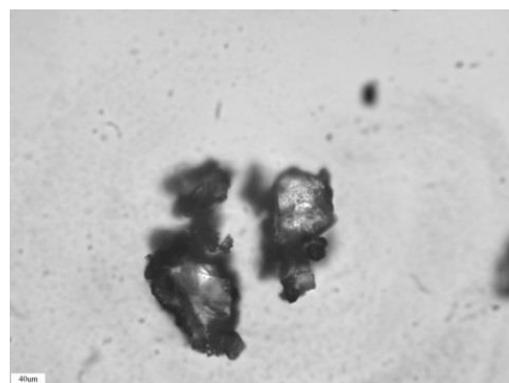
Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 54 apresentam imagens dos cristais de açúcar utilizados.

**Figura 64: Fotomicrografias dos cristais utilizados com a identificação de cada açúcar e o tamanho da escala de cada imagem.**



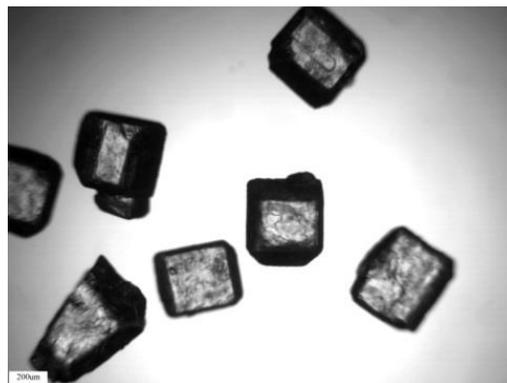
Semente – 10 µm



Confeiteiro – 40 µm



Refinado – 200  $\mu\text{m}$



C45 – 200  $\mu\text{m}$



C25 – 200  $\mu\text{m}$

Fonte: Acervo Pessoal.

## 5 Conclusões

A proposta deste trabalho foi de estudar a cinética de cristalização da sacarose em dois equipamentos de diferentes escalas com objetivo de obter parâmetros cinéticos capazes de descrever o processo.

A partir dos ensaios realizados foi verificado que durante o processo de cristalização da sacarose a aglomeração afeta fortemente os cristais, superando a nucleação secundária, e se faz necessário um modelo matemático que considere sua presença. Além disso, verificou-se que os experimentos 1 e 7 ocorreram com presença de nucleação primária, o que é possível perceber devido aos seus altos valores de números de cristais, muito discrepantes dos outros experimentos. Esta nucleação primária provavelmente ocorreu devido a formação de uma zona não homogênea na superfície da camisa já que estes experimentos apresentavam menor velocidade de agitação e maior velocidade de resfriamento.

As massas experimentais e as massas teóricas apresentaram diferenças, variando de 30% a 99%, indicam que a temperatura possui alta influência na cinética da sacarose, já que esta diferença era muito significativa ao se comparar velocidades de resfriamento rápidas com lentas, um problema normalmente não encontrado na indústria pois a principal forma de gerar supersaturação utilizada é a evaporação, onde as temperaturas são mais altas. Também foi verificado que os experimentos realizados na velocidade de 70 rpm, ou 0,07 m/s de velocidade na ponta do impelidor, apresentam maior aglomeração, o que pode ser justificado por 70 rpm aumentar a frequência dos choques entre os cristais em relação a 60 rpm, mas não causar uma tensão de cisalhamento alta o bastante para que aglomerados fracos sejam destruídos, como em 80 rpm.

Foram ajustados parâmetros cinéticos de cristalização da sacarose para diferentes modelos matemáticos, a constante de nucleação, a constante de crescimento, a energia de nucleação, a energia de crescimento e o kernel de aglomeração. Com as medidas de concentração foi mais simples de se realizar o ajuste do que com as medidas de segundo momento, pois a convergência era mais rápida, sendo que, uma das maiores dificuldades encontradas neste trabalho foi estimar valores iniciais para se realizar o ajuste. Diferentes ajustes foram propostos e justificados e, em especial, o ajuste em duas escalas apresenta o maior potencial, pois seus parâmetros foram ajustados levando em conta a velocidade na

ponta do impelidor, portanto viabilizando a adaptação dos parâmetros para diferentes condições de operação, e por apresentar os menores desvios relativos.

Por último, foi verificada a capacidade do FBRM de acompanhar a variação de tamanho, forma e concentração para a sacarose. Infelizmente um método direto e simples de se utilizar os comprimentos de corda medidos pelo equipamento ainda não foi encontrado.

## 6 Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho é apenas o início de vários possíveis trabalhos futuros. Algumas sugestões estão apresentadas abaixo:

- Realização de mais experimentos no reator piloto com velocidades de agitação diferentes para um ajuste melhor;
- Realização de experimentos com mesma velocidade na ponta do impelidor em ambas as escalas para verificar se as equações são válidas para as duas escalas;
- Estudo de diferentes métodos de acompanhamento da cristalização da sacarose;
- Realização de experimentos de sacarose para verificar a influência das sementes no processo;
- Realização de experimentos de cristalização de sacarose por evaporação para validar os parâmetros cinéticos obtidos.

## 7 Referências Bibliográficas

- AAMIR, E. et al. Combined Quadrature Method of Moments and Method of Characteristics Approach for Efficient Solution of Population Balance Models for Dynamic Modeling and Crystal Size Distribution Control of Crystallization Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 18, p. 8575–8584, 16 set. 2009.
- BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Modeling of crystal growth and nucleation rates for pentaerythritol batch crystallization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 10, p. 1356–1364, out. 2010.
- BRAMLEY, A. S.; HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L. Aggregation during Precipitation from Solution: A Method for Extracting Rates from Experimental Data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 183, n. 1, p. 155–165, out. 1996.
- CAMARGO, C. A et al. **CONSERVAÇÃO DE ENERGIA NA INDÚSTRIA DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL** São Paulo: IPT , 1990. 796 p.
- CHIANESE, A. Characterization of Crystal Size Distribution. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 1-6.
- CHIANESE, A.; BRAVI, M.; FAZIO, E. Turbidimetry and Nephelometry. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 51-57.
- CHIANESE, A.; PARISI, M.; FAZIO, E. Turbidimetry for the Estimation of Crystal Average Size. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 29-34.
- CLAIN, P. et al. Particle size distribution of TBPB hydrates by focused beam reflectance measurement (FBRM) for secondary refrigeration application. **International Journal of Refrigeration**, v. 50, n. 0, p. 19–31, 2015.
- CRESTANI, C. **Cristalização da Sacarose: Estudos Experimentais, Modelagem Matemática e Influência de Impurezas**. 2016. 301 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- DIAS, M. O. DE S. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.
- DOKI, N. et al. Scaleup experiments on seeded batch cooling crystallization of potassium alum. **AIChE Journal**, v. 45, n. 12, p. 2527–2533, dez. 1999.
- DOREMUS, R. H. Crystallization of sucrose from aqueous solution. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 104, n. 1, p. 114–120, mar. 1985.
- ELIMELECH, M. **Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation**. Oxford: Butterworth-Heinemann, c1995. 441 p.
- FARIA, N. et al. Modelling agglomeration degree in sucrose crystallisation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9–10, p. 1666–1677, 2008.

GEORGIEVA, P. et al. Modeling of Sugar Crystallization through Knowledge Integration. **Engineering in Life Sciences**, v. 3, n. 3, p. 146–153, 5 mar. 2003.

GEORGIEVA, P.; MEIRELES, M. J.; FEYO DE AZEVEDO, S. Knowledge-based hybrid modelling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 16, p. 3699–3713, ago. 2003.

GIULIETTI, M. et al. In-Line Monitoring of Crystallization Processes Using a Laser Reflection Sensor and a Neural Network Model. **Chemical Engineering & Technology**, v. 26, n. 3, p. 267–272, 5 mar. 2003.

GREAVES, D. et al. Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance measurement technique. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 22, p. 5410–5419, nov. 2008.

HOOKE, A. V. Kinetics of Sucrose Crystallization: Pure Sucrose Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 1042–1047, nov. 1944.

HOWELL, T.; HARTEL, R. Drying and Crystallization of Sucrose Solutions in Thin Films at Elevated Temperatures. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 7, p. 979–984, set. 2001.

JONES, A. G. **Crystallization process systems**. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002.

KAIL, N.; BRIESEN, H.; MARQUARDT, W. Advanced Geometrical Modeling of Focused Beam Reflectance Measurements (FBRM). **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 24, n. 3, p. 184–192, set. 2007.

KOUGOULOS, E.; JONES, A. G.; WOOD-KACZMAR, M. W. Process modelling tools for continuous and batch organic crystallization processes including application to scale-up. **Organic Process Research and Development**, v. 10, n. 4, p. 739–750, 2006.

KRAMER, H. J. M. Forward Light Scattering. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 7-20.

KRAMER, H. J. M.; KADAM, S. S. Imaging. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 35-50.

KUMAR, K. V.; ROCHA, F. Kinetics and thermodynamics of sucrose crystal growth in the presence of a non-ionic surfactant. **Surface Science**, v. 604, n. 11–12, p. 981–987, jun. 2010.

LEWIS, A. E. et al. **Industrial Crystallization Fundamental and Applications**. Cambridge University Press, 2015.

LI, M.; WILKINSON, D.; PATCHIGOLLA, K. Determination of non-spherical particle size distribution from chord length measurements. Part 2: Experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 18, p. 4992–5003, set. 2005.

LIANG, B.; HARTEL, R. W. Techniques for developing nucleation and growth kinetics from MSMR data for sucrose crystallization in the presence of growth rate dispersion. **Journal of Crystal Growth**, v. 108, n. 1–2, p. 129–142, jan. 1991.

MANTELATTO, P. E. **ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SOLUÇÕES IMPURAS DE SACAROSE DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RESFRIAMENTO**. 2005. 235 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

MATHLOUTHI, M.; GENOTELLE, J. Role of water in sucrose crystallization Presented at the Second International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Chemistry Group.1. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 3, p. 335–342, nov. 1998.

MEDEIROS, S. F. **Curso de Operação do Medidor de Tamanho de Partículas Malvern Mastersizer Micro Mastersizer MicroPlus**. Enigma Key Informática e Eletrônica Ltda, 2008.

MERHEB, G. A. **ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE SACAROSE A PARTIR DE SOLUÇÕES PROVENIENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR POR RESFRIAMENTO CONTROLADO**. 2009. 175 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.

MULLIN, J.W. **Crystallization**. 4<sup>th</sup> ed. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 2001.

MYERSON, A.S. **Handbook of Industrial Crystallization**, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier Science & Technology Books, 2002.

MYREÉN, K. In-Line Process Refractometer for Concentration Measurement in Sugar Crystallizers. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 71-79.

NORE, P.; MERSMANN, A. Batch precipitation of barium carbonate. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 17, p. 3083–3088, set. 1993.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**, São Carlos, SP: EdUFSCar, 2001.

OUIAZZANE, S. et al. Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 4, p. 798–803, fev. 2008.

QUINTANA-HERNÁNDEZ, P. et al. Mathematical modeling and kinetic parameter estimation in batch crystallization. **AIChE Journal**, v. 50, n. 7, p. 1407–1417, 2004.

RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R. Model identification and control of solution crystallization processes: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 7, p. 1275–1296, jul. 1993.

REZENDE, M. L.; RICHARDSON, J. W. Economic feasibility of sugar and ethanol production in Brazil under alternative future prices outlook. **Agricultural Systems**, v. 138, p. 77–87, set. 2015.

ROZSA, L. Sugar crystallization: Look for devil in details-Part 1. **International Sugar Journal**. V. 110, nº 1315, p.403-412, 2008.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **CANA-DE-AÇÚCAR: Bioenergia, Açúcar e Etanol - Tecnologias e Perspectivas** - 2. ed. Viçosa, 2012. 637 p.

SCHLUMBACH, K.; PAUTOV, A.; FLÖTER, E. Crystallization and analysis of beet and cane sugar blends. **Journal of Food Engineering**, v. 196, p. 159–169, mar. 2017.

SCHÖLL, J.; KEMPKES, M.; MAZZOTTI, M. Focused Beam Reflectance Measurement. In: CHIANESE, A.; KRAMER, H. J. M. **Industrial Crystallization Process Monitoring and Control**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 21-27.

SILVA, A. F. T. et al. Particle sizing measurements in pharmaceutical applications: Comparison of in-process methods versus off-line methods. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 85, n. 3, p. 1006–1018, nov. 2013.

SOWUL, L.; EPSTEIN, M. A. F. Crystallization kinetics of sucrose in a CMSMPR evaporative crystallizer. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 197–203, abr. 1981.

TAVARE, N. S. **Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design**. Plenum Press, New York, 1995.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Exportação de açúcar**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/unicadata>> . Acesso em: jun. 2017a.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra2016/2017**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/unicadata>> . Acesso em: jun. 2017b.

USDA - [UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE](http://www.ers.usda.gov), Foreign Agricultural Service. Production, Supply and Distribution database. World sugar production, supply, and distribution. Disponível em: <<https://www.ers.usda.gov/data-products/sugar-and-sweeteners-yearbook-tables.aspx>>. Acesso em: jun, 2017.

VACCARI, G.; MANTOVANI, G. Sucrose crystallisation. In: MATHLOUTHI, M.; CEIDUS, P. R. **SUCROSE Properties and Applications**. Paris: Springer Science+Business Media, 1995. p. 33-72.

VANHOOK, A. Kinetics of Sucrose Crystallization. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 782–785, ago. 1945.

VANHOOK, A. Sucrose crystallization mechanism of growth from aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 4, p. 305–311, jul. 1969.

VELAZQUEZ-CAMILO, O. et al. Characterization of cane sugar crystallization using image fractal analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 77–84, set. 2010.

WISE, W. S.; NICHOLSON, E. B. The solubilities and heats of crystallisation of sucrose and methyl  $\alpha$ -D-glucoside in aqueous solution. **J. Chem. Soc.**, n. 2714, p. 2714–2716, 1955.

WORLITSCHKEK, J. **MONITORING, MODELING AND OPTIMIZATION OF BATCH COOLING CRYSTALLIZATION**. 2003.191 p. Tese (Doutorado em Ciências) – SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2003.

YU, W.; ERICKSON, K. Chord length characterization using focused beam reflectance

measurement probe - methodologies and pitfalls. **Powder Technology**, v. 185, n. 1, p. 24–30, jun. 2008.

ZIEGLER, J. G. **SUGAR BOILING: Some Facts and Some Fancies**. Disponível em: <[www.zieglerassociates.com/facts.pdf](http://www.zieglerassociates.com/facts.pdf)>. Acesso em set. 2016.

## APÊNDICE A: DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE PARTÍCULA

### EXPERIMENTAIS

Tabela A.1: DTC para as sementes e os experimentos 1 e 7.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Experimento			
	S	1	7	S2
0.05	0.0	0.0	0.0	0.0
0.06	0.0	0.1	0.0	0.0
0.07	0.0	0.1	0.0	0.0
0.08	0.0	0.2	0.1	0.0
0.09	0.0	0.2	0.1	0.0
0.11	0.0	0.3	0.1	0.0
0.13	0.0	0.3	0.1	0.0
0.15	0.0	0.3	0.1	0.0
0.17	0.0	0.3	0.1	0.0
0.20	0.0	0.2	0.1	0.0
0.23	0.0	0.2	0.1	0.0
0.27	0.0	0.2	0.0	0.0
0.31	0.0	0.2	0.0	0.0
0.36	0.0	0.1	0.0	0.0
0.42	0.0	0.1	0.0	0.0
0.49	0.0	0.1	0.0	0.0
0.58	0.0	0.1	0.0	0.0
0.67	0.0	0.0	0.0	0.0
0.78	0.0	0.0	0.0	0.0
0.91	0.1	0.0	0.0	0.7
1.06	0.2	0.0	0.0	1.0
1.24	0.5	0.0	0.0	1.5
1.44	0.9	0.0	0.0	2.1
1.68	1.7	0.0	0.0	3.0
1.95	2.7	0.0	0.0	4.0
2.28	4.1	0.0	0.0	5.1
2.65	5.5	0.0	0.0	6.4
3.09	7.4	0.0	0.0	7.8
3.60	9.2	0.0	0.0	9.3
4.19	10.8	0.0	0.0	10.5
4.88	11.3	0.0	0.0	10.9
5.69	11.6	0.0	0.0	11.1
6.63	11.4	0.0	0.0	9.6
7.72	8.8	0.1	0.0	7.3
9.00	6.4	0.1	0.0	5.2
10.48	4.3	0.1	0.0	3.3
12.21	2.4	0.1	0.1	1.5
14.22	0.9	0.1	0.1	0.1
16.57	0.0	0.1	0.1	0.0
19.31	0.0	0.1	0.1	0.0
22.49	0.0	0.2	0.1	0.0
26.20	0.0	0.4	0.1	0.0

30.53	0.0	0.8	0.1	0.0
35.56	0.0	1.4	0.3	0.0
41.43	0.0	2.3	0.5	0.0
48.27	0.0	3.5	0.9	0.0
56.23	0.0	5.1	1.6	0.0
65.51	0.0	7.0	2.5	0.0
76.32	0.0	8.9	3.7	0.0
88.91	0.0	10.4	5.2	0.0
103.58	0.0	11.1	6.9	0.0
120.67	0.0	11.3	8.5	0.0
140.58	0.0	9.6	9.8	0.0
163.77	0.0	7.4	10.7	0.0
190.80	0.0	5.4	11.3	0.0
222.28	0.0	3.7	10.4	0.0
258.95	0.0	2.4	8.9	0.0
301.68	0.0	1.6	7.0	0.0
351.46	0.0	1.2	5.2	0.0
409.45	0.0	1.0	3.4	0.0
477.01	0.0	0.9	1.5	0.0
555.71	0.0	0.6	0.0	0.0

Tabela A.2: DTC para os experimentos 2 ao 6 e 8 ao 12.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Experimento									
	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12
5.69	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6.63	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7.72	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.00	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
10.48	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
12.21	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
14.22	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
16.57	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
19.31	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1
22.49	0.2	0.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1
26.20	0.4	0.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4	0.0	0.1	0.1
30.53	0.7	0.4	0.0	0.2	0.0	0.2	0.4	0.0	0.2	0.2
35.56	1.3	0.6	0.0	0.2	0.0	0.2	0.5	0.0	0.2	0.2
41.43	2.1	0.9	0.0	0.2	0.0	0.3	0.7	0.0	0.3	0.2
48.27	3.2	1.4	0.0	0.2	0.0	0.4	1.2	0.0	0.3	0.1
56.23	4.7	2.2	0.0	0.2	0.2	0.6	1.9	0.0	0.4	0.2
65.51	6.4	3.3	0.2	0.4	0.6	1.0	3.1	0.2	0.4	0.4
76.32	8.2	4.8	0.4	0.6	1.3	1.6	4.7	0.4	0.5	0.6
88.91	9.9	6.5	1.1	1.1	2.6	2.4	6.6	0.9	0.8	1.1
103.58	11.3	8.3	2.2	1.8	4.6	3.6	8.6	1.8	1.4	2.0
120.67	12.5	10.0	4.0	2.9	7.1	5.1	10.7	3.4	2.2	3.4
140.58	12.0	11.6	6.6	4.4	9.9	6.9	12.7	5.6	3.4	5.2
163.77	10.4	13.0	9.8	6.3	13.0	8.9	14.2	8.5	5.0	7.4
190.80	8.1	12.6	13.5	8.3	16.2	10.6	13.4	11.9	7.0	9.9

222.28	5.2	10.8	17.5	10.4	16.6	11.9	10.7	15.8	9.2	12.6
258.95	2.4	7.7	17.7	12.2	14.2	12.7	6.5	17.5	11.6	15.0
301.68	0.1	4.1	14.4	13.6	9.3	11.4	2.3	15.8	14.0	14.8
351.46	0.0	0.7	9.0	13.0	4.4	9.3	0.0	11.2	14.4	12.4
409.45	0.0	0.0	3.6	11.1	0.0	6.7	0.0	5.9	13.1	8.6
477.01	0.0	0.0	0.0	8.1	0.0	4.1	0.0	1.3	9.9	4.6
555.71	0.0	0.0	0.0	4.3	0.0	1.4	0.0	0.0	5.3	1.1

Tabela A.3: DTC para os experimentos 9 ao 15.

Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Experimento				
	1P	2P	3P	4P	5P
4.19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.88	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
5.69	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
6.63	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
7.72	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
9.00	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
10.48	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
12.21	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
14.22	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1
16.57	0.1	0.1	0.3	0.0	0.2
19.31	0.2	0.2	0.4	0.0	0.3
22.49	0.2	0.2	0.5	0.0	0.3
26.20	0.4	0.3	0.7	0.0	0.4
30.53	0.7	0.5	0.8	0.0	0.4
35.56	1.3	0.9	1.1	0.0	0.5
41.43	2.1	1.5	1.4	0.3	0.5
48.27	3.2	2.4	2.0	0.7	0.7
56.23	4.7	3.7	2.9	1.0	1.0
65.51	6.4	5.3	4.2	1.8	1.6
76.32	8.1	7.2	5.8	3.0	2.5
88.91	9.8	9.0	7.7	4.7	3.9
103.58	11.2	10.6	9.7	6.9	5.7
120.67	12.3	11.8	11.6	9.3	7.7
140.58	12.1	12.7	13.3	11.9	9.8
163.77	10.6	11.6	13.2	14.5	12.0
190.80	8.3	9.5	11.3	15.3	13.9
222.28	5.4	6.8	7.8	13.9	13.5
258.95	2.4	3.9	4.3	10.4	11.4
301.68	0.1	1.2	0.0	6.0	7.9
351.46	0.0	0.1	0.0	0.4	4.2
409.45	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
477.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
555.71	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**APÊNDICE B: VALORES DAS CARACTERÍSTICAS MONITORADAS DURANTE  
A CRISTALIZAÇÃO**

Tabela B.1: Turbidez medida para os experimentos 1 ao 3.

1		2		3	
Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)
0	0.0	0	0.0	0	0.0
100	9.0	60	0.0	60	0.0
200	2.2	120	0.0	120	0.0
300	5.0	180	0.0	180	0.0
400	4.0	240	0.0	240	0.0
500	4.0	300	0.0	300	0.0
600	3.4	360	0.0	360	0.0
700	0.0	420	0.0	420	0.0
800	0.3	480	0.0	480	0.0
900	5.0	540	0.0	540	0.0
1000	3.4	600	0.0	600	0.0
1100	7.5	660	0.0	660	0.0
1200	7.8	720	0.0	720	0.0
1300	13.1	780	0.0	780	3.4
1400	17.8	840	0.0	840	0.0
1500	27.1	900	0.0	900	0.0
1600	37.7	960	0.0	960	0.0
1700	43.9	1020	0.0	1020	0.0
1800	47.4	1080	0.0	1080	0.0
1900	44.9	1140	0.0	1140	1.9
2000	54.5	1200	0.0	1200	4.3
2100	56.4	1260	0.0	1260	5.8
2200	67.3	1320	0.0	1320	10.6
2300	72.6	1380	0.0	1380	0.0
2400	83.8	1440	0.0	1440	7.7
2500	78.8	1500	0.0	1500	11.1
2600	86.9	1560	0.0	1560	17.8
2700	90.7	1620	8.7	1620	22.6
2800	96.6	1680	13.5	1680	26.0
2900	92.5	1740	22.6	1740	27.9
3000	100.0	1800	23.6	1800	30.8
		1860	28.4	1860	37.0
		1920	35.6	1920	40.4
		1980	42.3	1980	47.6
		2040	38.9	2040	47.1
		2100	45.2	2100	63.0
		2160	61.1	2160	63.9
		2220	51.9	2220	72.6
		2280	53.8	2280	73.6
		2340	53.4	2340	85.1

		2400	70.2	2400	82.7
		2460	60.6	2460	86.1
		2520	75.5	2520	81.7
		2580	76.4	2580	93.3
		2640	73.6	2640	93.8
		2700	79.8	2700	98.1
		2760	88.9	2760	92.8
		2820	99.0	2820	104.3
		2880	107.2	2880	108.7
		2940	107.7	2940	107.7
		3000	100.0	3000	100.0

Tabela B.2: Turbidez medida para os experimentos 4 ao 6.

4		5		6	
Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)
0	0.0	0	0.0	0	0.0
432	5.4	432	23.7	432	-0.4
864	-1.0	864	41.0	864	1.8
1296	-0.5	1296	25.0	1296	2.2
1728	3.1	1728	15.4	1728	4.5
2160	-0.8	2160	28.2	2160	8.2
2592	2.6	2592	23.7	2592	36.7
3024	9.7	3024	32.1	3024	62.4
3456	5.6	3456	23.1	3456	61.7
3888	12.3	3888	21.2	3888	58.5
4320	11.3	4320	28.2	4320	57.9
4752	13.6	4752	57.7	4752	62.1
5184	27.1	5184	63.5	5184	61.5
5616	18.2	5616	61.5	5616	62.9
6048	35.3	6048	48.7	6048	61.8
6480	30.4	6480	48.7	6480	60.9
6912	40.9	6912	53.8	6912	60.8
7344	34.5	7344	57.7	7344	59.6
7776	38.9	7776	61.5	7776	58.3
8208	60.4	8208	64.1	8208	70.1
8640	62.1	8640	74.4	8640	69.4
9072	59.6	9072	78.8	9072	68.2
9504	70.8	9504	73.1	9504	70.8
9936	70.3	9936	89.1	9936	69.6
10368	78.5	10368	96.2	10368	70.6
10800	80.3	10800	103.2	10800	70.6
11232	92.3	11232	107.1	11232	70.6
11664	85.4	11664	110.3	11664	71.9
12096	82.4	12096	118.6	12096	71.5
12528	78.3	12528	120.5	12528	73.9
12960	82.4	12960	98.7	12960	73.9

13392	84.1	13392	107.7	13392	76.2
13824	83.6	13824	123.7	13824	78.3
14256	71.6	14256	115.4	14256	82.5
14688	95.7	14688	114.7	14688	83.0
15120	87.2	15120	126.3	15120	90.2
15552	95.1	15552	116.0	15552	93.4
15984	101.8	15984	104.5	15984	92.8
16416	100.8	16416	119.9	16416	99.1
16848	97.2	16848	121.2	16848	104.4
17280	95.4	17280	118.6	17280	106.5
17712	106.1	17712	116.7	17712	106.6
18144	103.6	18144	118.6	18144	106.8
18576	95.4	18576	117.3	18576	106.7
19008	93.9	19008	126.3	19008	106.3
19440	99.2	19440	110.9	19440	106.1
19872	98.7	19872	113.5	19872	100.4
20304	100.3	20304	109.6	20304	99.5
20736	110.0	20736	99.4	20736	100.9
21168	104.1	21168	100.0	21168	99.9
21600	100.0	21600	100.0	21600	100.0

Tabela B.3: Turbidez medida para os experimentos 7 ao 9.

7		8		9	
Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)
0	0.0	0	0.0	0	0.0
91	44.7	91	11.9	91	4.7
182	26.3	182	7.1	182	6.2
273	21.1	273	9.5	273	10.9
364	15.8	364	7.1	364	10.9
455	15.8	455	9.5	455	7.8
546	15.8	546	7.1	546	9.4
637	13.2	637	9.5	637	4.7
728	18.4	728	14.3	728	7.8
819	18.4	819	11.9	819	14.1
910	23.7	910	16.7	910	15.6
1001	28.9	1001	23.8	1001	17.2
1092	34.2	1092	26.2	1092	20.3
1183	42.1	1183	33.3	1183	28.1
1274	47.4	1274	38.1	1274	28.1
1365	50.0	1365	45.2	1365	39.1
1456	57.9	1456	42.9	1456	39.1
1547	73.7	1547	54.8	1547	35.9
1638	23.7	1638	50.0	1638	51.6
1729	26.3	1729	54.8	1729	46.9
1820	31.6	1820	57.1	1820	48.4
1911	34.2	1911	61.9	1911	51.6

2002	42.1	2002	66.7	2002	56.2
2093	44.7	2093	54.8	2093	57.8
2184	50.0	2184	73.8	2184	57.8
2275	52.6	2275	73.8	2275	60.9
2366	52.6	2366	66.7	2366	59.4
2457	57.9	2457	64.3	2457	65.6
2548	60.5	2548	69.0	2548	67.2
2639	63.2	2639	71.4	2639	71.9
2730	65.8	2730	71.4	2730	73.4
2821	68.4	2821	85.7	2821	75.0
2912	68.4	2912	85.7	2912	78.1
3003	73.7	3003	90.5	3003	84.4
3094	76.3	3094	90.5	3094	81.2
3185	76.3	3185	83.3	3185	82.8
3276	81.6	3276	88.1	3276	87.5
3367	84.2	3367	83.3	3367	87.5
3458	86.8	3458	85.7	3458	89.1
3549	84.2	3549	85.7	3549	92.2
3640	86.8	3640	88.1	3640	85.9
3731	71.1	3731	81.0	3731	93.8
3822	78.9	3822	95.2	3822	93.8
3913	84.2	3913	92.9	3913	95.3
4004	89.5	4004	92.9	4004	93.8
4095	94.7	4095	95.2	4095	93.8
4186	89.5	4186	90.5	4186	98.4
4277	84.2	4277	92.9	4277	95.3
4368	86.8	4368	90.5	4368	98.4
4459	86.8	4459	92.9	4459	95.3
4550	86.8	4550	90.5	4550	100.0
4579	100	4579	100	4579	100

Tabela B.4: Turbidez medida para os experimentos 10 ao 12.

10		11		12	
Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)
0	0.0	0	0.0	0	0.0
659	100.0	659	14.5	659	90.9
1318	119.2	1318	0.0	1318	100.0
1977	130.8	1977	14.5	1977	100.0
2636	142.3	2636	28.2	2636	86.4
3295	219.2	3295	45.3	3295	86.4
3954	223.1	3954	44.4	3954	90.9
4613	223.1	4613	46.2	4613	77.3
5272	226.9	5272	46.2	5272	77.3
5931	219.2	5931	43.6	5931	90.9
6590	226.9	6590	41.9	6590	90.9
7249	230.8	7249	47.9	7249	81.8

7908	226.9	7908	54.7	7908	95.5
8567	226.9	8567	55.6	8567	95.5
9226	234.6	9226	57.3	9226	90.9
9885	234.6	9885	53.8	9885	100.0
10544	246.2	10544	50.4	10544	104.5
11203	246.2	11203	80.3	11203	113.6
11862	246.2	11862	82.1	11862	122.7
12521	242.3	12521	82.1	12521	118.2
13180	242.3	13180	82.1	13180	118.2
13839	234.6	13839	81.2	13839	127.3
14498	234.6	14498	82.9	14498	127.3
15157	238.5	15157	82.1	15157	118.2
15816	250.0	15816	83.8	15816	118.2
16475	246.2	16475	82.9	16475	122.7
17134	246.2	17134	85.5	17134	122.7
17793	246.2	17793	82.1	17793	131.8
18452	246.2	18452	86.3	18452	127.3
19111	246.2	19111	82.1	19111	131.8
19770	230.8	19770	83.8	19770	122.7
20429	246.2	20429	78.6	20429	113.6
21088	242.3	21088	74.4	21088	104.5
21747	238.5	21747	74.4	21747	109.1
22406	230.8	22406	76.1	22406	113.6
23065	223.1	23065	81.2	23065	113.6
23724	219.2	23724	81.2	23724	122.7
24383	226.9	24383	77.8	24383	118.2
25042	215.4	25042	78.6	25042	113.6
25701	200.0	25701	81.2	25701	118.2
26360	176.9	26360	80.3	26360	113.6
27019	157.7	27019	85.5	27019	113.6
27678	157.7	27678	92.3	27678	100.0
28337	150.0	28337	93.2	28337	104.5
28996	138.5	28996	100.0	28996	109.1
29655	126.9	29655	103.4	29655	109.1
30314	130.8	30314	106.0	30314	95.5
30973	126.9	30973	104.3	30973	100.0
31632	103.8	31632	102.6	31632	90.9
32291	100.0	32291	94.9	32291	86.4
32950	103.8	32950	99.1	32950	95.5
32978	100	32978	100	32978	100

Tabela B.5: Turbidez medida para os experimentos 13 ao 15.

13		14		15	
Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)	Tempo (s)	Turbidez (%)
0	0.0	0	0.0	0	0.0
234	58.3	200	3.5	168	12.7

466	75.0	400	4.2	336	20.6
700	75.0	600	6.7	504	17.5
932	33.3	800	5.7	672	22.2
1166	25.0	1000	7.4	840	31.7
1398	33.3	1200	7.2	1008	38.1
1632	41.7	1400	8.9	1176	42.9
1864	41.7	1600	10.9	1344	47.6
2098	58.3	1800	10.2	1512	49.2
2330	83.3	2000	9.9	1680	68.3
2564	58.3	2200	11.2	1848	61.9
2796	75.0	2400	10.9	2016	63.5
3030	75.0	2600	11.2	2184	73.0
3262	75.0	2800	8.2	2352	71.4
3496	83.3	3000	7.9	2520	76.2
3728	75.0	3200	7.9	2688	73.0
3962	108.3	3400	8.2	2856	81.0
4194	133.3	3600	29.0	3024	88.9
4428	100.0	3800	58.1	3192	84.1
4660	100.0	4000	58.6	3360	81.0
4894	100.0	4200	58.6	3528	85.7
5126	91.7	4400	58.3	3696	82.5
5360	100.0	4600	57.3	3864	85.7
5592	75.0	4800	57.6	4032	85.7
5826	83.3	5000	60.0	4200	85.7
6058	75.0	5200	59.8	4368	82.5
6292	91.7	5400	70.7	4536	85.7
6524	83.3	5600	70.0	4704	92.1
6758	83.3	5800	70.7	4872	90.5
6990	100.0	6000	70.5	5040	88.9
7224	91.7	6200	69.0	5208	93.7
7456	91.7	6400	71.0	5376	95.2
7690	83.3	6600	69.5	5544	92.1
7922	91.7	6800	68.7	5712	90.5
8156	91.7	7000	67.2	5880	92.1
8388	91.7	7200	66.7	6048	92.1
8622	83.3	7400	93.5	6216	90.5
8854	100.0	7600	68.7	6384	93.7
9088	100.0	7800	69.0	6552	98.4
9320	100.0	8000	67.0	6720	93.7
9554	91.7	8200	67.0	6888	93.7
9786	83.3	8400	76.2	7056	98.4
10020	91.7	8600	80.1	7224	96.8
10252	83.3	8800	87.6	7392	100.0
10486	100.0	9000	95.3	7560	104.8
10718	100.0	9200	96.8	7728	104.8
10952	100.0	9400	97.0	7896	98.4
11184	91.7	9600	96.8	8064	98.4
11418	83.3	9800	98.3	8232	98.4

11650	100.0	10000	100.0	8400	100.0
-------	-------	-------	-------	------	-------

Tabela B.6: Índice de refração medido para o experimento 1P.

Tempo (s)	IR										
0	1.4610	990	1.4752	1980	1.4697	2970	1.4665	3960	1.4643	4950	1.4632
30	1.4678	1020	1.4748	2010	1.4695	3000	1.4665	3990	1.4645	4980	1.4630
60	1.4789	1050	1.4746	2040	1.4697	3030	1.4665	4020	1.4643	5010	1.4630
90	1.4807	1080	1.4746	2070	1.4695	3060	1.4662	4050	1.4641	5040	1.4627
120	1.4800	1110	1.4741	2100	1.4693	3090	1.4662	4080	1.4643	5070	1.4625
150	1.4805	1140	1.4741	2130	1.4693	3120	1.4662	4110	1.4638	5100	1.4627
180	1.4805	1170	1.4737	2160	1.4691	3150	1.4660	4140	1.4638	5130	1.4627
210	1.4803	1200	1.4737	2190	1.4691	3180	1.4658	4170	1.4641	5160	1.4627
240	1.4803	1230	1.4735	2220	1.4689	3210	1.4658	4200	1.4641	5190	1.4627
270	1.4800	1260	1.4724	2250	1.4689	3240	1.4658	4230	1.4638	5220	1.4627
300	1.4798	1290	1.4728	2280	1.4689	3270	1.4656	4260	1.4638	5250	1.4627
330	1.4800	1320	1.4728	2310	1.4686	3300	1.4656	4290	1.4636	5280	1.4627
360	1.4800	1350	1.4724	2340	1.4686	3330	1.4656	4320	1.4636	5310	1.4627
390	1.4798	1380	1.4726	2370	1.4684	3360	1.4654	4350	1.4636	5340	1.4627
420	1.4796	1410	1.4724	2400	1.4682	3390	1.4654	4380	1.4638	5370	1.4627
450	1.4792	1440	1.4722	2430	1.4682	3420	1.4651	4410	1.4636	5400	1.4627
480	1.4789	1470	1.4722	2460	1.4680	3450	1.4651	4440	1.4636	5430	1.4627
510	1.4787	1500	1.4719	2490	1.4680	3480	1.4651	4470	1.4636	5460	1.4627
540	1.4783	1530	1.4717	2520	1.4678	3510	1.4651	4500	1.4636	5490	1.4627
570	1.4783	1560	1.4717	2550	1.4678	3540	1.4649	4530	1.4634	5520	1.4627
600	1.4781	1590	1.4713	2580	1.4678	3570	1.4649	4560	1.4636	5550	1.4627
630	1.4778	1620	1.4711	2610	1.4673	3600	1.4649	4590	1.4634	5580	1.4627
660	1.4776	1650	1.4711	2640	1.4673	3630	1.4649	4620	1.4634	5610	1.4627
690	1.4772	1680	1.4708	2670	1.4671	3660	1.4647	4650	1.4632	5640	1.4627
720	1.4767	1710	1.4708	2700	1.4671	3690	1.4647	4680	1.4632	5670	1.4627
750	1.4770	1740	1.4706	2730	1.4671	3720	1.4647	4710	1.4632	5700	1.4627
780	1.4765	1770	1.4704	2760	1.4671	3750	1.4647	4740	1.4632	5730	1.4627
810	1.4765	1800	1.4702	2790	1.4671	3780	1.4647	4770	1.4634	5760	1.4627
840	1.4763	1830	1.4702	2820	1.4669	3810	1.4645	4800	1.4632	5790	1.4627
870	1.4761	1860	1.4702	2850	1.4667	3840	1.4645	4830	1.4632	5820	1.4627
900	1.4757	1890	1.4700	2880	1.4669	3870	1.4645	4860	1.4632	5850	1.4627
930	1.4754	1920	1.4700	2910	1.4669	3900	1.4645	4890	1.4632	5880	1.4627
960	1.4752	1950	1.4697	2940	1.4667	3930	1.4643	4920	1.4630	5910	1.4627

Tabela B.7: Índice de refração medido para o experimento 2P.

Tempo (s)	IR										
0	1.4737	930	1.4741	1860	1.4691	2790	1.4658	3720	1.4641	4650	1.4630
30	1.4748	960	1.4741	1890	1.4693	2820	1.4662	3750	1.4643	4680	1.4627
60	1.4800	990	1.4741	1920	1.4691	2850	1.4660	3780	1.4638	4710	1.4630
90	1.4813	1020	1.4732	1950	1.4686	2880	1.4658	3810	1.4641	4740	1.4625
120	1.4811	1050	1.4732	1980	1.4684	2910	1.4658	3840	1.4638	4770	1.4627
150	1.4813	1080	1.4732	2010	1.4689	2940	1.4656	3870	1.4641	4800	1.4627
180	1.4809	1110	1.4728	2040	1.4682	2970	1.4658	3900	1.4641	4830	1.4625

210	1.4811	1140	1.4726	2070	1.4684	3000	1.4656	3930	1.4641	4860	1.4625
240	1.4803	1170	1.4726	2100	1.4682	3030	1.4654	3960	1.4641	4890	1.4625
270	1.4796	1200	1.4724	2130	1.4682	3060	1.4654	3990	1.4636	4920	1.4625
300	1.4792	1230	1.4719	2160	1.4669	3090	1.4651	4020	1.4636	4950	1.4625
330	1.4794	1260	1.4719	2190	1.4680	3120	1.4654	4050	1.4638	4980	1.4623
360	1.4785	1290	1.4717	2220	1.4680	3150	1.4654	4080	1.4636	5010	1.4625
390	1.4789	1320	1.4715	2250	1.4678	3180	1.4651	4110	1.4634	5040	1.4625
420	1.4781	1350	1.4717	2280	1.4678	3210	1.4651	4140	1.4636	5070	1.4625
450	1.4776	1380	1.4713	2310	1.4676	3240	1.4651	4170	1.4636	5100	1.4625
480	1.4781	1410	1.4713	2340	1.4673	3270	1.4649	4200	1.4636	5130	1.4623
510	1.4778	1440	1.4708	2370	1.4673	3300	1.4649	4230	1.4632	5160	1.4623
540	1.4776	1470	1.4704	2400	1.4676	3330	1.4649	4260	1.4632	5190	1.4623
570	1.4767	1500	1.4704	2430	1.4671	3360	1.4649	4290	1.4634	5220	1.4623
600	1.4763	1530	1.4706	2460	1.4671	3390	1.4647	4320	1.4632	5250	1.4621
630	1.4765	1560	1.4706	2490	1.4671	3420	1.4647	4350	1.4632	5280	1.4623
660	1.4765	1590	1.4704	2520	1.4669	3450	1.4645	4380	1.4632	5310	1.4623
690	1.4759	1620	1.4706	2550	1.4669	3480	1.4647	4410	1.4632	5340	1.4623
720	1.4761	1650	1.4702	2580	1.4665	3510	1.4645	4440	1.4632	5370	1.4621
750	1.4754	1680	1.4697	2610	1.4665	3540	1.4643	4470	1.4630		
780	1.4748	1710	1.4697	2640	1.4665	3570	1.4643	4500	1.4630		
810	1.4748	1740	1.4695	2670	1.4662	3600	1.4643	4530	1.4630		
840	1.4748	1770	1.4695	2700	1.4662	3630	1.4645	4560	1.4630		
870	1.4743	1800	1.4695	2730	1.4665	3660	1.4641	4590	1.4630		
900	1.4746	1830	1.4693	2760	1.4662	3690	1.4643	4620	1.4627		

Tabela B.8: Índice de refração medido para o experimento 3P.

Tempo (s)	IR										
0	1.4800	2010	1.4739	3960	1.4682	5910	1.4660	7860	1.4649	9810	1.4636
60	1.4800	2040	1.4717	3990	1.4695	5940	1.4662	7890	1.4630	9840	1.4636
90	1.4816	2070	1.4704	4020	1.4680	5970	1.4656	7920	1.4630	9870	1.4619
120	1.4829	2100	1.4724	4050	1.4678	6000	1.4651	7950	1.4643	9900	1.4614
150	1.4829	2130	1.4732	4080	1.4695	6030	1.4660	7980	1.4627	9930	1.4634
180	1.4827	2160	1.4719	4110	1.4693	6060	1.4665	8010	1.4632	9960	1.4616
210	1.4824	2190	1.4724	4140	1.4695	6090	1.4654	8040	1.4634	9990	1.4634
240	1.4807	2220	1.4724	4170	1.4678	6120	1.4654	8070	1.4632	10020	1.4616
270	1.4818	2250	1.4730	4200	1.4689	6150	1.4649	8100	1.4636	10050	1.4625
300	1.4800	2280	1.4722	4230	1.4682	6180	1.4654	8130	1.4649	10080	1.4632
330	1.4805	2310	1.4728	4260	1.4693	6210	1.4649	8160	1.4627	10110	1.4621
360	1.4803	2340	1.4726	4290	1.4693	6240	1.4665	8190	1.4654	10140	1.4627
390	1.4811	2370	1.4697	4320	1.4691	6270	1.4662	8220	1.4647	10170	1.4632
420	1.4809	2400	1.4708	4350	1.4691	6300	1.4654	8250	1.4649	10200	1.4627
480	1.4785	2430	1.4715	4380	1.4678	6330	1.4658	8280	1.4651	10230	1.4614
510	1.4800	2460	1.4697	4410	1.4684	6360	1.4654	8310	1.4647	10260	1.4625
540	1.4781	2490	1.4726	4440	1.4689	6390	1.4660	8340	1.4623	10290	1.4632
570	1.4776	2520	1.4717	4470	1.4682	6420	1.4658	8370	1.4647	10320	1.4632
600	1.4796	2550	1.4711	4500	1.4684	6450	1.4645	8400	1.4632	10350	1.4630
630	1.4778	2580	1.4724	4530	1.4689	6480	1.4645	8430	1.4649	10380	1.4625

660	1.4789	2610	1.4702	4560	1.4686	6510	1.4660	8460	1.4645	10410	1.4623
690	1.4776	2640	1.4702	4590	1.4671	6540	1.4651	8490	1.4623	10440	1.4630
720	1.4767	2670	1.4713	4620	1.4686	6570	1.4656	8520	1.4643	10470	1.4623
750	1.4785	2700	1.4711	4650	1.4673	6600	1.4660	8550	1.4619	10500	1.4625
780	1.4763	2730	1.4697	4680	1.4673	6630	1.4645	8580	1.4625	10530	1.4625
810	1.4783	2760	1.4722	4710	1.4684	6660	1.4660	8610	1.4632	10560	1.4614
840	1.4770	2790	1.4693	4740	1.4667	6690	1.4660	8640	1.4647	10590	1.4616
870	1.4759	2820	1.4697	4770	1.4684	6720	1.4656	8670	1.4619	10620	1.4627
900	1.4761	2850	1.4715	4800	1.4669	6750	1.4647	8700	1.4634	10650	1.4625
930	1.4770	2880	1.4691	4830	1.4669	6780	1.4643	8730	1.4621	10680	1.4619
960	1.4765	2910	1.4706	4860	1.4684	6810	1.4654	8760	1.4623	10710	1.4623
990	1.4772	2940	1.4702	4890	1.4676	6840	1.4645	8790	1.4645	10740	1.4619
1020	1.4746	2970	1.4708	4920	1.4671	6870	1.4651	8820	1.4619	10770	1.4625
1050	1.4759	3000	1.4717	4950	1.4682	6900	1.4641	8850	1.4645	10800	1.4625
1080	1.4741	3030	1.4713	4980	1.4676	6930	1.4656	8880	1.4638	10830	1.4621
1110	1.4761	3060	1.4693	5010	1.4667	6960	1.4651	8910	1.4645	10860	1.4621
1140	1.4739	3090	1.4697	5040	1.4671	6990	1.4654	8940	1.4627	10890	1.4625
1170	1.4737	3120	1.4700	5070	1.4665	7020	1.4656	8970	1.4616	10920	1.4621
1200	1.4757	3150	1.4700	5100	1.4671	7050	1.4638	9000	1.4621	10950	1.4614
1230	1.4735	3180	1.4700	5130	1.4678	7080	1.4651	9030	1.4636	10980	1.4612
1260	1.4732	3210	1.4700	5160	1.4676	7110	1.4654	9060	1.4616	11010	1.4619
1290	1.4750	3240	1.4702	5190	1.4678	7140	1.4654	9090	1.4643	11040	1.4614
1320	1.4748	3270	1.4708	5220	1.4671	7170	1.4651	9120	1.4643	11070	1.4623
1350	1.4754	3300	1.4691	5250	1.4665	7200	1.4641	9150	1.4614	11100	1.4625
1380	1.4726	3330	1.4708	5280	1.4678	7230	1.4649	9180	1.4641	11130	1.4625
1410	1.4752	3360	1.4693	5310	1.4667	7260	1.4645	9210	1.4630	11160	1.4621
1440	1.4728	3390	1.4691	5340	1.4669	7290	1.4654	9240	1.4641	11190	1.4619
1470	1.4737	3420	1.4706	5370	1.4673	7320	1.4636	9270	1.4636	11220	1.4616
1500	1.4748	3450	1.4704	5400	1.4676	7350	1.4645	9300	1.4636	11250	1.4612
1530	1.4739	3480	1.4697	5430	1.4676	7380	1.4636	9330	1.4616	11280	1.4621
1560	1.4726	3510	1.4706	5460	1.4673	7410	1.4656	9360	1.4619	11310	1.4623
1590	1.4724	3540	1.4702	5490	1.4671	7440	1.4647	9390	1.4621	11340	1.4616
1620	1.4746	3570	1.4702	5520	1.4669	7470	1.4641	9420	1.4632	11370	1.4623
1650	1.4719	3600	1.4684	5550	1.4662	7500	1.4645	9450	1.4623	11400	1.4623
1680	1.4717	3630	1.4702	5580	1.4673	7530	1.4645	9480	1.4634	11430	1.4614
1710	1.4741	3660	1.4702	5610	1.4673	7560	1.4634	9510	1.4623	11460	1.4619
1740	1.4741	3690	1.4684	5640	1.4667	7590	1.4632	9540	1.4634	11490	1.4612
1770	1.4711	3720	1.4689	5670	1.4671	7620	1.4634	9570	1.4634	11520	1.4616
1800	1.4732	3750	1.4693	5700	1.4671	7650	1.4651	9600	1.4636		
1830	1.4739	3780	1.4689	5730	1.4656	7680	1.4632	9630	1.4614		
1860	1.4737	3810	1.4693	5760	1.4660	7710	1.4647	9660	1.4627		
1890	1.4691	3840	1.4691	5790	1.4654	7740	1.4632	9690	1.4632		
1920	1.4708	3870	1.4700	5820	1.4658	7770	1.4636	9720	1.4621		
1950	1.4711	3900	1.4682	5850	1.4654	7800	1.4647	9750	1.4623		
1980	1.4711	3930	1.4697	5880	1.4665	7830	1.4649	9780	1.4636		

Tabela B.9: Índice de refração medido para o experimento 4P.

Tempo (s)	IR										
0	1.4853	3209	1.4763	6329	1.4719	9449	1.4682	12569	1.4660	15688	1.4630
60	1.4853	3239	1.4765	6359	1.4719	9479	1.4682	12599	1.4656	15718	1.4627
90	1.4853	3269	1.4763	6389	1.4715	9509	1.4680	12629	1.4654	15748	1.4630
120	1.4853	3299	1.4759	6419	1.4717	9539	1.4676	12659	1.4658	15778	1.4627
150	1.4892	3329	1.4767	6449	1.4713	9569	1.4680	12689	1.4656	15808	1.4638
210	1.4864	3359	1.4759	6479	1.4713	9599	1.4682	12719	1.4651	15838	1.4632
240	1.4868	3389	1.4763	6509	1.4713	9629	1.4680	12749	1.4658	15868	1.4641
270	1.4864	3419	1.4765	6539	1.4713	9659	1.4678	12779	1.4656	15898	1.4625
330	1.4853	3449	1.4761	6569	1.4708	9689	1.4680	12809	1.4658	15928	1.4641
360	1.4848	3479	1.4761	6599	1.4715	9719	1.4678	12839	1.4658	15958	1.4643
390	1.4846	3509	1.4741	6629	1.4711	9749	1.4680	12869	1.4658	15988	1.4625
420	1.4840	3539	1.4752	6659	1.4711	9779	1.4676	12899	1.4649	16018	1.4634
450	1.4840	3569	1.4752	6689	1.4713	9809	1.4678	12929	1.4651	16048	1.4625
480	1.4840	3599	1.4754	6719	1.4711	9839	1.4680	12959	1.4656	16078	1.4643
510	1.4842	3629	1.4757	6749	1.4713	9869	1.4678	12989	1.4654	16108	1.4623
540	1.4835	3659	1.4743	6779	1.4711	9899	1.4673	13019	1.4654	16138	1.4623
570	1.4833	3689	1.4754	6809	1.4713	9929	1.4676	13049	1.4651	16168	1.4627
600	1.4831	3719	1.4754	6839	1.4708	9959	1.4673	13079	1.4654	16198	1.4638
630	1.4833	3749	1.4759	6869	1.4711	9989	1.4673	13109	1.4651	16228	1.4638
660	1.4829	3779	1.4754	6899	1.4706	10019	1.4678	13139	1.4647	16258	1.4627
690	1.4829	3809	1.4752	6929	1.4708	10049	1.4678	13169	1.4654	16288	1.4636
720	1.4824	3839	1.4754	6959	1.4706	10079	1.4676	13199	1.4651	16318	1.4621
750	1.4827	3869	1.4750	6989	1.4706	10109	1.4680	13229	1.4649	16348	1.4627
780	1.4824	3899	1.4750	7019	1.4706	10139	1.4676	13259	1.4649	16378	1.4638
810	1.4816	3929	1.4735	7049	1.4706	10169	1.4673	13289	1.4649	16408	1.4625
840	1.4818	3959	1.4746	7079	1.4708	10199	1.4673	13319	1.4651	16438	1.4619
870	1.4816	3989	1.4750	7109	1.4708	10229	1.4671	13349	1.4645	16468	1.4632
900	1.4816	4019	1.4748	7139	1.4706	10259	1.4671	13379	1.4645	16498	1.4630
930	1.4816	4049	1.4748	7169	1.4706	10289	1.4669	13409	1.4649	16528	1.4638
960	1.4818	4079	1.4746	7199	1.4704	10319	1.4669	13439	1.4651	16558	1.4614
990	1.4816	4109	1.4750	7229	1.4706	10349	1.4671	13469	1.4643	16588	1.4630
1020	1.4820	4139	1.4743	7259	1.4702	10379	1.4671	13499	1.4647	16618	1.4636
1049	1.4811	4169	1.4750	7289	1.4700	10409	1.4669	13529	1.4651	16648	1.4630
1079	1.4811	4199	1.4746	7319	1.4704	10439	1.4671	13559	1.4651	16678	1.4625
1109	1.4811	4229	1.4746	7349	1.4704	10469	1.4673	13589	1.4643	16708	1.4638
1139	1.4798	4259	1.4741	7379	1.4700	10499	1.4671	13619	1.4651	16738	1.4619
1169	1.4818	4289	1.4746	7409	1.4704	10529	1.4671	13648	1.4649	16768	1.4634
1199	1.4803	4319	1.4741	7439	1.4702	10559	1.4671	13678	1.4643	16798	1.4614
1229	1.4809	4349	1.4746	7469	1.4702	10589	1.4673	13708	1.4649	16828	1.4616
1259	1.4816	4379	1.4741	7499	1.4702	10619	1.4671	13738	1.4649	16858	1.4616
1289	1.4813	4409	1.4746	7529	1.4702	10649	1.4669	13768	1.4647	16888	1.4632
1319	1.4798	4439	1.4737	7559	1.4700	10679	1.4669	13798	1.4643	16918	1.4632
1349	1.4809	4469	1.4739	7589	1.4697	10709	1.4671	13828	1.4649	16948	1.4612
1379	1.4813	4499	1.4741	7619	1.4697	10739	1.4667	13858	1.4643	16978	1.4616
1409	1.4813	4529	1.4735	7649	1.4700	10769	1.4667	13888	1.4643	17008	1.4614
1439	1.4813	4559	1.4739	7679	1.4702	10799	1.4669	13918	1.4651	17038	1.4612
1469	1.4811	4589	1.4743	7709	1.4695	10829	1.4667	13948	1.4647	17068	1.4623
1499	1.4807	4619	1.4741	7739	1.4697	10859	1.4671	13978	1.4647	17098	1.4636

1529	1.4807	4649	1.4739	7769	1.4697	10889	1.4671	14008	1.4651	17128	1.4627
1559	1.4809	4679	1.4739	7799	1.4700	10919	1.4667	14038	1.4649	17158	1.4614
1589	1.4807	4709	1.4739	7829	1.4697	10949	1.4667	14068	1.4647	17188	1.4634
1619	1.4803	4739	1.4737	7859	1.4697	10979	1.4669	14098	1.4643	17218	1.4632
1649	1.4809	4769	1.4735	7889	1.4697	11009	1.4667	14128	1.4643	17248	1.4634
1679	1.4805	4799	1.4737	7919	1.4695	11039	1.4667	14158	1.4645	17278	1.4610
1709	1.4803	4829	1.4732	7949	1.4693	11069	1.4671	14188	1.4647	17308	1.4636
1739	1.4798	4859	1.4735	7979	1.4695	11099	1.4667	14218	1.4647	17338	1.4632
1769	1.4803	4889	1.4739	8009	1.4695	11129	1.4669	14248	1.4649	17368	1.4614
1799	1.4798	4919	1.4737	8039	1.4695	11159	1.4665	14278	1.4649	17398	1.4619
1829	1.4792	4949	1.4737	8069	1.4695	11189	1.4667	14308	1.4643	17428	1.4632
1859	1.4798	4979	1.4735	8099	1.4693	11219	1.4665	14338	1.4651	17458	1.4632
1889	1.4805	5009	1.4732	8129	1.4693	11249	1.4665	14368	1.4645	17488	1.4625
1919	1.4800	5039	1.4732	8159	1.4693	11279	1.4665	14398	1.4643	17518	1.4608
1949	1.4803	5069	1.4732	8189	1.4693	11309	1.4667	14428	1.4641	17548	1.4632
1979	1.4796	5099	1.4732	8219	1.4689	11339	1.4669	14458	1.4641	17578	1.4630
2009	1.4796	5129	1.4737	8249	1.4693	11369	1.4667	14488	1.4643	17608	1.4605
2039	1.4794	5159	1.4735	8279	1.4691	11399	1.4662	14518	1.4641	17638	1.4605
2069	1.4794	5189	1.4730	8309	1.4695	11429	1.4662	14548	1.4638	17668	1.4616
2099	1.4787	5219	1.4732	8339	1.4693	11459	1.4665	14578	1.4643	17698	1.4627
2129	1.4787	5249	1.4730	8369	1.4691	11489	1.4667	14608	1.4638	17728	1.4603
2159	1.4787	5279	1.4728	8399	1.4693	11519	1.4660	14638	1.4638	17758	1.4601
2189	1.4789	5309	1.4728	8429	1.4693	11549	1.4660	14668	1.4643	17788	1.4614
2219	1.4789	5339	1.4730	8459	1.4691	11579	1.4662	14698	1.4645	17818	1.4601
2249	1.4785	5369	1.4726	8489	1.4691	11609	1.4660	14728	1.4641	17848	1.4623
2279	1.4792	5399	1.4732	8519	1.4689	11639	1.4662	14758	1.4638	17878	1.4599
2309	1.4783	5429	1.4728	8549	1.4691	11669	1.4660	14788	1.4641	17908	1.4619
2339	1.4787	5459	1.4728	8579	1.4691	11699	1.4665	14818	1.4645	17938	1.4621
2369	1.4778	5489	1.4730	8609	1.4691	11729	1.4665	14848	1.4638	17968	1.4621
2399	1.4778	5519	1.4726	8639	1.4691	11759	1.4665	14878	1.4645	17998	1.4605
2429	1.4778	5549	1.4728	8669	1.4689	11789	1.4662	14908	1.4645	18028	1.4612
2459	1.4776	5579	1.4728	8699	1.4689	11819	1.4660	14938	1.4643	18058	1.4612
2489	1.4783	5609	1.4715	8729	1.4686	11849	1.4662	14968	1.4634	18088	1.4621
2519	1.4781	5639	1.4728	8759	1.4691	11879	1.4665	14998	1.4641	18118	1.4621
2549	1.4778	5669	1.4724	8789	1.4686	11909	1.4667	15028	1.4641	18148	1.4605
2579	1.4781	5699	1.4724	8819	1.4689	11939	1.4660	15058	1.4632	18178	1.4612
2609	1.4781	5729	1.4726	8849	1.4684	11969	1.4660	15088	1.4632	18208	1.4612
2639	1.4781	5759	1.4724	8879	1.4682	11999	1.4665	15118	1.4638	18238	1.4621
2669	1.4781	5789	1.4724	8909	1.4684	12029	1.4665	15148	1.4638	18268	1.4621
2699	1.4774	5819	1.4724	8939	1.4684	12059	1.4660	15178	1.4641	18298	1.4605
2729	1.4776	5849	1.4724	8969	1.4684	12089	1.4662	15208	1.4634	18328	1.4612
2759	1.4770	5879	1.4724	8999	1.4684	12119	1.4665	15238	1.4641	18358	1.4612
2789	1.4772	5909	1.4722	9029	1.4684	12149	1.4665	15268	1.4641	18388	1.4621
2819	1.4774	5939	1.4724	9059	1.4686	12179	1.4662	15298	1.4630	18418	1.4621
2849	1.4776	5969	1.4724	9089	1.4684	12209	1.4660	15328	1.4630	18448	1.4605
2879	1.4774	5999	1.4724	9119	1.4682	12239	1.4658	15358	1.4630	18508	1.4612
2909	1.4772	6029	1.4722	9149	1.4682	12269	1.4658	15388	1.4632	18538	1.4612
2939	1.4767	6059	1.4719	9179	1.4684	12299	1.4662	15418	1.4636	18568	1.4621
2969	1.4772	6089	1.4722	9209	1.4680	12329	1.4660	15448	1.4643	18598	1.4621
2999	1.4770	6119	1.4717	9239	1.4680	12359	1.4660	15478	1.4643	18628	1.4605

3029	1.4765	6149	1.4717	9269	1.4682	12389	1.4658	15508	1.4643	18658	1.4612
3059	1.4767	6179	1.4717	9299	1.4680	12419	1.4656	15538	1.4641	18688	1.4612
3089	1.4767	6209	1.4715	9329	1.4684	12449	1.4662	15568	1.4627	18718	1.4621
3119	1.4770	6239	1.4717	9359	1.4680	12479	1.4658	15598	1.4627		
3149	1.4767	6269	1.4715	9389	1.4680	12509	1.4660	15628	1.4641		
3179	1.4765	6299	1.4722	9419	1.4678	12539	1.4656	15658	1.4636		

Tabela B.10: Índice de refração medido para o experimento 5P.

Tempo (s)	IR										
0	1.4877	1860	1.4820	3360	1.4761	4860	1.4680	6360	1.4660	7860	1.4634
30	1.4877	1890	1.4792	3390	1.4752	4890	1.4686	6390	1.4658	7890	1.4634
120	1.4877	1920	1.4787	3420	1.4743	4920	1.4689	6420	1.4647	7920	1.4634
150	1.4877	1950	1.4824	3450	1.4750	4950	1.4689	6450	1.4649	7950	1.4634
180	1.4877	1980	1.4803	3480	1.4735	4980	1.4689	6480	1.4656	7980	1.4632
210	1.4877	2010	1.4822	3510	1.4732	5010	1.4682	6510	1.4649	8010	1.4636
240	1.4877	2040	1.4800	3540	1.4732	5040	1.4673	6540	1.4649	8040	1.4630
270	1.4877	2070	1.4809	3570	1.4732	5070	1.4682	6570	1.4647	8070	1.4636
300	1.4877	2100	1.4813	3600	1.4730	5100	1.4684	6600	1.4645	8100	1.4630
360	1.4875	2130	1.4794	3630	1.4743	5130	1.4678	6630	1.4656	8130	1.4632
390	1.4877	2160	1.4816	3660	1.4730	5160	1.4676	6660	1.4645	8160	1.4630
420	1.4875	2190	1.4803	3690	1.4739	5190	1.4671	6690	1.4654	8190	1.4636
480	1.4866	2220	1.4798	3720	1.4732	5220	1.4669	6720	1.4645	8220	1.4636
510	1.4875	2250	1.4789	3750	1.4741	5250	1.4678	6750	1.4645	8250	1.4630
540	1.4866	2280	1.4811	3780	1.4732	5280	1.4669	6780	1.4645	8280	1.4627
600	1.4846	2310	1.4805	3810	1.4735	5310	1.4676	6810	1.4651	8310	1.4627
630	1.4842	2340	1.4803	3840	1.4722	5340	1.4665	6840	1.4654	8340	1.4627
660	1.4864	2370	1.4800	3870	1.4730	5370	1.4678	6870	1.4645	8370	1.4634
690	1.4840	2400	1.4789	3900	1.4730	5400	1.4676	6900	1.4643	8400	1.4634
720	1.4864	2430	1.4785	3930	1.4728	5430	1.4665	6930	1.4649	8430	1.4634
750	1.4851	2460	1.4809	3960	1.4715	5460	1.4667	6960	1.4647	8460	1.4634
930	1.4844	2490	1.4785	3990	1.4717	5490	1.4673	6990	1.4643	8490	1.4627
990	1.4853	2520	1.4809	4020	1.4715	5520	1.4671	7020	1.4647	8520	1.4630
1020	1.4842	2550	1.4798	4050	1.4724	5550	1.4669	7050	1.4638	8550	1.4627
1050	1.4851	2580	1.4783	4080	1.4713	5580	1.4665	7080	1.4647	8580	1.4625
1080	1.4822	2610	1.4807	4110	1.4706	5610	1.4660	7110	1.4647	8610	1.4627
1140	1.4816	2640	1.4800	4140	1.4704	5640	1.4660	7140	1.4645	8640	1.4632
1170	1.4831	2670	1.4807	4170	1.4702	5670	1.4669	7170	1.4643	8670	1.4632
1200	1.4803	2700	1.4787	4200	1.4704	5700	1.4660	7200	1.4643	8700	1.4625
1230	1.4838	2730	1.4803	4230	1.4700	5730	1.4667	7230	1.4647	8730	1.4632
1260	1.4840	2760	1.4794	4260	1.4704	5760	1.4662	7260	1.4643	8760	1.4623
1290	1.4811	2790	1.4800	4290	1.4711	5790	1.4658	7290	1.4641	8790	1.4627
1320	1.4838	2820	1.4778	4320	1.4711	5820	1.4662	7320	1.4645	8820	1.4621
1350	1.4829	2850	1.4794	4350	1.4700	5850	1.4667	7350	1.4636	8850	1.4623
1380	1.4805	2880	1.4792	4380	1.4711	5880	1.4658	7380	1.4638	8880	1.4623
1410	1.4827	2910	1.4776	4410	1.4706	5910	1.4660	7410	1.4643	8910	1.4623
1440	1.4833	2940	1.4787	4440	1.4695	5940	1.4658	7440	1.4638	8940	1.4623
1470	1.4811	2970	1.4783	4470	1.4706	5970	1.4656	7470	1.4641	8970	1.4625

1500	1.4820	3000	1.4772	4500	1.4702	6000	1.4660	7500	1.4636	9000	1.4619
1530	1.4818	3030	1.4767	4530	1.4691	6030	1.4658	7530	1.4632	9030	1.4619
1560	1.4813	3060	1.4752	4560	1.4689	6060	1.4665	7560	1.4636	9060	1.4619
1590	1.4811	3090	1.4759	4590	1.4689	6090	1.4658	7590	1.4632	9090	1.4616
1620	1.4829	3120	1.4752	4620	1.4700	6120	1.4662	7620	1.4634	9120	1.4619
1650	1.4827	3150	1.4752	4650	1.4689	6150	1.4662	7650	1.4636	9150	1.4619
1680	1.4805	3180	1.4750	4680	1.4697	6180	1.4651	7680	1.4634	9180	1.4616
1710	1.4811	3210	1.4767	4710	1.4686	6210	1.4660	7710	1.4636	9210	1.4614
1740	1.4822	3240	1.4752	4740	1.4686	6240	1.4660	7740	1.4630	9240	1.4614
1770	1.4829	3270	1.4754	4770	1.4684	6270	1.4649	7770	1.4636	9270	1.4614
1800	1.4827	3300	1.4757	4800	1.4684	6300	1.4649	7800	1.4632	9300	1.4619
1830	1.4796	3330	1.4748	4830	1.4682	6330	1.4658	7830	1.4638	9330	1.4616

**APÊNDICE C: DISTRIBUIÇÕES DE COMPRIMENTO DE CORDA DA  
AVALIAÇÃO DA ACUIDADE DO FBRM**

Tabela C.1: DCC para o açúcar de confeiteiro e a semente.

CC (µm)	Semente				Confeiteiro					
	0.5%	1.0%	5.0%	10.0%	0.5%	1.0%	5.0%	10.0%	15.0%	30.0%
1.0	0.2	0.5	0.4	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
1.1	0.2	0.5	0.4	12.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
1.2	1.0	3.9	1.7	19.5	0.0	0.0	0.2	0.3	0.7	0.9
1.3	2.6	10.5	4.0	31.9	0.1	0.1	0.4	0.9	1.8	2.3
1.4	2.8	11.2	4.3	34.2	0.1	0.1	0.4	1.0	1.9	2.4
1.5	3.0	12.0	4.6	36.7	0.1	0.1	0.5	1.0	2.0	2.6
1.6	5.0	15.5	6.4	42.6	0.1	0.2	0.8	1.9	3.3	4.1
1.7	12.9	27.6	13.3	60.0	0.2	0.5	2.3	5.3	8.3	10.3
1.8	13.8	29.6	14.2	64.3	0.2	0.6	2.5	5.6	8.9	11.0
1.9	14.8	31.7	15.3	68.9	0.2	0.6	2.7	6.0	9.5	11.8
2.1	29.0	39.5	23.5	90.8	0.6	1.0	5.7	12.9	19.2	22.7
2.2	31.6	42.5	25.4	98.0	0.6	1.1	6.3	14.0	20.9	24.7
2.4	37.5	45.4	29.8	110.3	0.7	1.2	8.0	17.5	25.7	30.7
2.5	48.2	48.4	37.5	129.5	0.9	1.5	11.3	24.1	34.4	41.8
2.7	51.9	51.8	40.6	140.0	1.0	1.7	12.5	26.5	37.9	45.9
2.9	58.1	54.9	48.6	162.7	1.5	3.1	17.1	35.6	50.9	60.1
3.1	62.2	58.9	52.6	174.7	1.7	3.3	19.0	39.4	56.3	66.4
3.3	66.1	63.5	59.4	189.2	1.9	3.5	24.1	48.9	69.5	81.9
3.6	69.9	68.0	65.9	204.7	2.2	4.3	27.6	54.5	78.9	92.9
3.8	73.8	72.7	73.4	221.8	2.6	5.2	31.7	61.0	90.0	105.9
4.1	74.6	79.3	81.9	250.6	3.1	6.5	37.3	73.6	101.7	121.0
4.4	77.9	85.7	89.3	272.7	3.5	7.7	42.5	82.3	113.8	134.4
4.7	81.2	92.2	98.3	293.3	3.7	8.4	48.7	92.4	128.1	148.5
5.1	84.6	98.7	109.1	308.9	3.7	8.4	55.2	103.9	143.9	163.0
5.4	88.2	105.3	118.4	323.5	5.7	12.2	59.1	114.8	159.8	182.8
5.8	91.6	109.7	127.0	337.9	5.4	11.7	67.7	128.7	176.0	202.2
6.2	95.8	111.8	137.4	348.3	8.1	15.7	74.6	140.2	189.8	217.0
6.7	103.1	116.0	146.9	341.9	7.5	15.7	83.1	152.4	211.5	237.7
7.2	109.3	123.0	158.6	339.0	8.7	17.9	90.9	166.0	225.4	256.2
7.7	113.3	130.6	169.1	334.0	10.0	22.5	97.3	179.8	242.4	278.3
8.2	120.3	137.7	175.6	332.3	11.4	24.4	110.5	192.5	263.4	297.8
8.8	129.9	145.1	187.6	324.6	13.4	26.5	117.7	207.0	281.7	317.6
9.4	135.8	157.2	202.0	316.0	15.2	30.8	129.4	223.6	301.5	335.1
10.1	143.6	167.6	216.4	313.2	18.3	31.6	139.3	242.6	321.2	355.0
10.8	155.6	179.5	230.5	318.3	19.8	38.3	150.0	256.9	346.2	384.7
11.6	164.5	194.1	242.7	326.2	21.2	41.7	162.7	275.3	371.5	405.2
12.4	187.0	214.5	267.5	336.1	25.4	48.2	180.6	304.7	401.1	446.2
13.3	204.2	240.1	299.6	347.5	28.0	55.5	199.7	332.5	437.7	486.3
14.3	226.6	265.6	326.0	358.8	32.5	62.0	218.7	364.3	470.6	522.8
15.3	245.7	295.7	361.2	363.9	38.6	69.7	244.7	394.9	513.2	566.9
16.4	264.9	328.5	395.7	368.8	42.2	78.8	267.3	428.9	550.2	612.2
17.6	286.8	357.7	423.7	398.7	46.5	87.8	291.5	463.5	592.0	653.9

18.8	309.5	387.9	459.7	427.8	52.8	100.1	313.6	501.1	630.6	701.1
20.2	331.8	425.5	490.9	426.5	63.2	115.8	341.5	528.0	675.3	740.9
21.6	352.9	457.6	520.7	410.1	70.1	124.2	364.8	566.2	716.1	778.5
23.2	374.2	491.1	556.5	421.1	76.4	139.1	393.1	600.6	752.0	813.6
24.8	389.8	526.4	593.6	442.2	84.0	151.9	426.8	644.7	787.4	854.7
26.6	412.5	560.0	626.6	449.9	94.7	169.0	455.4	669.8	821.3	882.8
28.5	428.9	595.2	639.5	421.1	105.5	188.6	481.0	701.1	847.5	902.0
30.5	448.4	619.3	663.7	393.4	117.0	206.4	510.4	729.9	869.0	923.6
32.7	459.1	641.7	699.3	380.5	125.3	220.4	537.4	755.6	882.0	938.1
35.1	466.9	661.6	720.2	415.6	137.0	240.0	560.0	773.5	895.8	947.8
37.6	476.2	683.8	726.8	407.0	152.3	262.7	588.4	793.9	910.0	944.6
40.3	479.6	692.5	741.4	429.7	164.2	276.0	605.4	798.6	905.3	934.2
43.2	477.8	705.1	742.4	400.0	171.1	296.1	622.1	796.5	892.6	929.1
46.2	476.7	688.7	743.8	399.0	183.8	313.9	633.0	804.6	876.2	904.5
49.5	459.0	679.7	738.2	397.9	186.6	316.0	645.3	786.1	858.8	877.9
53.1	446.3	671.7	730.8	349.9	188.8	322.9	636.1	765.9	819.7	843.4
56.9	421.6	652.6	709.5	329.1	192.8	322.6	636.3	746.5	782.1	804.1
61.0	405.4	621.7	701.5	348.8	183.5	316.0	621.7	717.7	748.8	768.1
65.3	377.0	586.3	675.6	402.2	175.7	307.2	597.6	686.3	698.9	720.7
70.0	344.5	557.4	638.2	512.9	166.1	288.2	583.7	649.3	653.3	666.5
75.0	318.3	519.6	617.3	335.6	151.3	269.6	554.9	601.7	598.2	617.0
80.4	286.6	480.1	577.1	319.0	136.2	249.7	514.4	558.8	546.9	563.6
86.1	256.1	442.5	547.6	253.5	121.3	224.9	482.1	508.6	487.3	513.6
92.3	225.3	400.6	517.4	245.3	106.4	205.2	441.3	462.4	437.8	464.0
98.9	196.4	362.7	476.6	160.3	92.5	180.6	396.7	411.1	389.3	417.5
105.9	167.5	313.8	441.7	135.9	77.9	158.6	360.5	359.5	335.6	369.1
113.5	139.6	278.9	412.1	150.6	66.6	135.2	314.4	318.5	290.6	328.0
121.6	114.4	242.5	375.3	272.5	52.7	114.4	275.5	273.1	253.1	288.9
130.3	93.9	209.1	339.1	245.9	41.5	98.0	235.1	233.9	216.5	254.9
139.6	75.1	172.4	308.3	212.1	35.0	78.5	202.1	194.8	180.5	217.3
149.6	59.0	146.4	277.3	178.6	25.6	62.1	167.6	162.2	151.0	190.0
160.3	43.5	119.2	243.8	169.8	19.7	48.4	139.7	136.5	125.1	159.4
171.8	34.3	96.6	216.6	260.8	15.0	36.1	113.7	110.2	104.0	136.6
184.1	25.5	77.2	190.4	126.0	11.0	28.4	91.0	88.3	83.6	119.6
197.2	18.0	60.2	161.5	79.7	7.5	19.9	70.7	71.7	68.7	96.9
211.4	12.8	45.7	135.1	38.8	5.4	14.3	55.0	57.4	56.2	80.1
226.5	9.0	34.7	112.8	25.6	3.6	10.5	42.5	42.9	42.8	63.9
242.7	6.9	26.2	93.2	13.4	2.4	6.9	31.3	33.0	31.9	49.2
260.0	4.1	18.4	73.0	10.4	1.5	4.4	23.7	25.6	24.7	39.0
278.6	2.9	13.6	55.5	5.0	1.0	3.2	17.9	19.9	19.0	28.1
298.5	2.0	8.6	40.7	2.7	0.6	1.8	11.9	14.1	13.2	20.5
319.9	1.1	6.5	29.0	1.9	0.5	1.3	9.2	10.4	9.4	13.9
342.8	0.9	5.0	19.7	1.1	0.3	0.9	6.5	7.0	5.7	8.7
367.3	0.3	3.1	12.3	0.8	0.3	0.6	3.9	4.8	4.1	5.2
393.6	0.2	1.8	7.5	0.3	0.2	0.4	3.1	3.1	2.4	3.1
421.7	0.1	1.0	4.3	0.3	0.1	0.2	1.9	2.0	1.3	2.3
451.9	0.1	0.6	2.7	0.3	0.0	0.2	1.2	1.1	0.6	1.1
484.2	0.1	0.4	1.4	0.3	0.0	0.1	0.7	0.5	0.4	0.6
518.8	0.0	0.2	0.5	0.1	0.0	0.0	0.5	0.4	0.2	0.2
555.9	0.0	0.1	0.3	12.5	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	0.0

595.7	0.0	0.1	0.1	97.2	0.0	0.0	0.3	0.1	0.1	0.0
638.3	0.0	0.0	0.1	21.7	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
683.9	0.0	0.0	0.0	104.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1
732.8	0.0	0.0	0.1	124.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
785.2	0.0	0.1	0.0	38.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
841.4	0.0	0.0	0.1	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
901.6	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
966.1	0.0	0.0	0.0	58.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabela C.1: DCC para o açúcar de refinado e o cristal.

CC ( $\mu\text{m}$ )	Refinado						Cristal 45		Cristal 25	
	0.5%	1.0%	5.0%	10.0%	15.0%	30.0%	0.5%	1.0%	0.5%	1.0%
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.7	0.1	0.0	0.1	0.1
1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1
1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1
2.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	1.3	0.1	0.1	0.8	0.2
2.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	1.4	0.1	0.1	0.8	0.2
2.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	1.7	0.1	0.1	1.1	0.3
2.5	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	2.3	0.2	0.1	1.7	0.4
2.7	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	2.6	0.2	0.1	2.1	0.5
2.9	0.0	0.0	0.1	0.3	0.7	4.3	0.2	0.2	4.5	1.0
3.1	0.0	0.0	0.1	0.3	0.7	4.7	0.2	0.3	4.9	1.0
3.3	0.0	0.0	0.1	0.4	0.8	5.0	0.3	0.3	5.2	1.2
3.6	0.0	0.0	0.1	0.5	0.9	5.7	0.4	0.3	5.4	1.2
3.8	0.0	0.0	0.1	0.5	1.1	6.6	0.4	0.3	5.5	1.3
4.1	0.0	0.0	0.1	0.7	1.3	7.9	0.3	0.5	5.5	1.7
4.4	0.0	0.1	0.1	0.6	1.3	9.1	0.3	0.4	4.9	1.6
4.7	0.0	0.1	0.1	0.8	1.7	10.5	0.3	0.4	3.8	1.3
5.1	0.1	0.1	0.3	1.1	2.4	11.6	0.4	0.6	2.6	0.8
5.4	0.0	0.1	0.2	1.4	2.4	12.2	0.4	0.6	3.0	1.0
5.8	0.1	0.1	0.2	1.2	2.1	14.4	0.4	0.4	1.7	0.6
6.2	0.0	0.0	0.3	1.3	2.8	15.0	0.4	0.5	2.1	0.9
6.7	0.0	0.1	0.5	1.7	3.8	16.3	0.6	0.8	1.8	1.3
7.2	0.1	0.1	0.4	1.5	3.3	18.3	0.4	0.6	3.4	3.3
7.7	0.1	0.1	0.5	1.8	3.6	19.8	0.4	0.5	7.9	8.3
8.2	0.0	0.1	0.5	2.2	4.5	20.9	0.5	0.6	18.3	21.0
8.8	0.1	0.1	0.6	2.5	4.2	22.4	0.3	0.5	31.4	31.0
9.4	0.1	0.1	0.5	2.6	5.0	24.0	0.4	0.5	35.0	30.7
10.1	0.1	0.1	0.5	3.3	6.0	26.0	0.5	0.5	26.0	25.2
10.8	0.1	0.2	0.5	2.8	5.4	27.6	0.3	0.4	13.3	12.7
11.6	0.1	0.3	0.8	4.1	6.3	30.5	0.5	0.6	4.2	5.1

12.4	0.1	0.1	0.7	3.4	6.6	33.2	0.4	0.6	2.6	2.6
13.3	0.2	0.2	1.0	4.0	7.8	35.9	0.4	0.6	0.9	1.1
14.3	0.2	0.2	1.2	4.6	8.5	40.1	0.5	0.7	0.4	0.7
15.3	0.1	0.2	1.0	5.3	10.2	43.7	0.5	0.6	0.4	0.4
16.4	0.2	0.3	1.4	5.8	11.4	47.5	0.6	0.6	0.3	0.5
17.6	0.2	0.2	1.6	6.9	12.3	51.8	0.5	0.6	0.2	0.4
18.8	0.2	0.4	1.7	7.1	13.2	56.4	0.6	0.7	0.3	0.4
20.2	0.2	0.5	1.9	8.1	15.4	61.2	0.5	0.5	0.2	0.6
21.6	0.2	0.5	2.2	8.7	16.4	67.9	0.4	0.5	0.3	0.4
23.2	0.3	0.6	2.2	10.3	18.1	74.0	0.4	0.6	0.2	0.5
24.8	0.2	0.4	2.6	10.3	19.8	79.9	0.5	0.4	0.2	0.4
26.6	0.3	0.6	2.7	11.5	23.3	84.1	0.3	0.5	0.1	0.5
28.5	0.4	0.8	3.2	13.0	24.6	90.4	0.5	0.6	0.3	0.4
30.5	0.4	0.9	3.7	15.0	26.6	98.4	0.3	0.6	0.3	0.4
32.7	0.5	0.8	4.3	16.3	30.1	105.1	0.4	0.4	0.2	0.4
35.1	0.4	1.0	4.6	17.1	32.4	113.0	0.3	0.4	0.2	0.4
37.6	0.5	1.2	4.9	19.3	36.3	122.3	0.3	0.4	0.3	0.5
40.3	0.5	1.0	6.0	22.1	40.2	130.5	0.3	0.4	0.3	0.3
43.2	0.8	1.3	6.2	24.9	44.1	140.5	0.1	0.4	0.1	0.4
46.2	0.7	1.6	8.1	28.5	48.6	150.0	0.1	0.4	0.1	0.3
49.5	1.0	2.0	8.9	31.0	56.4	163.4	0.1	0.3	0.2	0.3
53.1	1.2	2.4	10.6	35.6	60.7	178.8	0.1	0.2	0.2	0.3
56.9	1.0	2.5	11.6	39.4	66.9	196.4	0.1	0.3	0.2	0.3
61.0	1.5	3.0	14.0	45.0	77.9	211.5	0.1	0.1	0.1	0.3
65.3	2.1	3.7	15.6	50.7	87.5	227.0	0.0	0.2	0.1	0.1
70.0	2.2	3.8	19.4	58.5	98.9	248.2	0.1	0.1	0.1	0.2
75.0	2.5	5.0	21.9	65.4	111.3	268.7	0.0	0.2	0.1	0.1
80.4	3.5	6.2	26.5	76.7	120.9	284.9	0.0	0.2	0.0	0.1
86.1	3.2	6.2	29.8	80.5	134.7	299.7	0.0	0.1	0.0	0.1
92.3	3.9	7.5	33.3	88.5	144.9	301.8	0.0	0.1	0.0	0.1
98.9	4.1	8.2	35.9	96.4	147.6	304.3	0.0	0.1	0.0	0.1
105.9	4.2	8.6	38.7	99.1	151.6	300.6	0.0	0.1	0.0	0.0
113.5	4.4	8.9	40.1	95.8	150.5	281.4	0.0	0.0	0.0	0.0
121.6	4.8	9.3	39.1	96.0	145.2	268.1	0.0	0.0	0.0	0.0
130.3	4.5	8.8	37.8	90.7	133.4	245.9	0.0	0.1	0.0	0.0
139.6	4.4	7.3	34.8	81.7	122.8	224.3	0.0	0.0	0.0	0.0
149.6	4.0	7.3	31.1	75.4	115.6	201.3	0.0	0.0	0.0	0.0
160.3	3.4	6.1	28.5	68.7	103.9	181.5	0.0	0.0	0.0	0.0
171.8	2.5	5.4	25.8	61.1	91.2	163.5	0.0	0.0	0.0	0.0
184.1	2.4	4.6	21.3	53.6	81.7	138.9	0.0	0.0	0.0	0.0
197.2	2.3	3.9	19.1	45.2	71.8	120.2	0.0	0.0	0.0	0.0
211.4	1.3	2.7	14.5	39.2	60.6	104.0	0.0	0.0	0.0	0.0
226.5	1.1	2.0	11.5	33.6	51.2	87.1	0.0	0.0	0.0	0.0
242.7	0.6	1.5	9.1	26.8	41.7	71.8	0.0	0.0	0.0	0.0
260.0	0.4	1.1	6.8	20.7	34.2	59.0	0.0	0.0	0.0	0.0
278.6	0.4	0.6	5.6	16.9	27.1	47.2	0.0	0.0	0.0	0.0
298.5	0.3	0.6	3.7	12.6	20.7	36.1	0.0	0.0	0.0	0.0
319.9	0.2	0.3	2.9	9.7	16.8	27.5	0.0	0.0	0.0	0.0
342.8	0.1	0.2	2.3	6.8	12.6	22.5	0.0	0.0	0.0	0.0
367.3	0.1	0.1	1.4	4.8	8.4	16.0	0.0	0.0	0.0	0.0

393.6	0.0	0.0	0.9	3.4	6.3	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0
421.7	0.0	0.1	0.6	2.3	4.4	8.4	0.0	0.0	0.0	0.0
451.9	0.0	0.0	0.3	1.5	3.3	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0
484.2	0.0	0.0	0.2	1.1	2.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0
518.8	0.0	0.0	0.2	0.6	1.2	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0
555.9	0.0	0.0	0.1	0.4	0.8	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0
595.7	0.0	0.0	0.1	0.3	0.6	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
638.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
683.9	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
732.8	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
785.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
841.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
901.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
966.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0